

Étude mécanistique de l'hydroconversion catalytique de bio-huiles de pyrolyse

Matthieu Ozagac

▶ To cite this version:

Matthieu Ozagac. Étude mécanistique de l'hydroconversion catalytique de bio-huiles de pyrolyse. Autre. Université de Lyon, 2016. Français. NNT: 2016LYSE1170. tel-01422049

HAL Id: tel-01422049 https://theses.hal.science/tel-01422049

Submitted on 23 Dec 2016 $\,$

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



N° d'ordre NNT : 2016LYSE1170

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON opérée au sein de l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale N° 206 Chimie, Procédés, Environnement

Soutenue publiquement le 29 septembre 2016, par : Matthieu OZAGAC Ingénieur ENSIC Nancy

Etude mécanistique de l'hydroconversion catalytique

de bio-huiles de pyrolyse

Devant le jury composé de :

Dufour Anthony Vogel Frédéric Fongarland Pascal Hortmann Kai Bertino-Ghera Céline Geantet Christophe Laurenti Dorothée Uzio Denis Chargé de recherche, CNRS LRGP, Nancy Professeur, Institut Paul Scherrer, Villigen (Suisse) Professeur UCBL, CNRS LGPC, Lyon Responsable de Division, Total R. & T. Feluy (Belgique) Ingénieur de recherche, IFP Energies Nouvelles, Solaize Directeur de recherche, CNRS IRCELyon, Villeurbanne Chargée de recherche, IFP Energies Nouvelles, Solaize Rapporteur Rapporteur Examinateur Examinateur Examinatrice Directeur de thèse Invité Invité

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Président du Conseil Académique Vice-président du Conseil d'Administration Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire Vice-président de la Commission Recherche Directeur Général des Services

M. le Professeur Frédéric FLEURY

M. le Professeur Hamda BEN HADIDM. le Professeur Didier REVELM. le Professeur Philippe CHEVALIERM. Fabrice VALLÉEM. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard	Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE
Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux	Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON
Faculté d'Odontologie	Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation	Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON
Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies	Directeur : M. F. DE MARCHI
Département Biologie	Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD
Département Chimie Biochimie	Directeur : Mme C. FELIX
Département GEP	Directeur : M. Hassan HAMMOURI
Département Informatique	Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE
Département Mathématiques	Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV
Département Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID
Département Physique	Directeur : M. le Professeur J-C PLENET
UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives	Directeur : M. Y. VANPOULLE
Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon	Directeur : M. B. GUIDERDONI
Polytech Lyon	Directeur : M. le Professeur E. PERRIN
Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique	Directeur : M. G. PIGNAULT
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. le Professeur C. VITON
Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education	Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : M. N. LEBOISNE

ll faut aller à la vérité avec toute son âme.

Platon

S'il n'existait qu'une seule vérité,

on ne pourrait pas peindre des centaines de tableaux sur un même sujet.

Picasso

Remerciements

L'aboutissement de la rédaction de ce manuscrit de thèse me procure un sentiment mêlant fierté et nostalgie. Je souhaite, avec une certaine émotion, rendre hommage aux personnes qui y ont contribué.

Tout d'abord, j'adresse mes remerciements aux membres du jury pour avoir accepté d'évaluer mon travail : MM. Antony Dufour, Frédéric Vogel, Pascal Fongarland et Kai Hortmann. Mon objectif aura été de leur avoir transmis ma passion pour cette étude.

J'espère avoir partagé cette passion avec mes encadrants au fil des réunions et discussions. Je remercie vivement Christophe Geantet qui fut un directeur de thèse attentif et disponible malgré ses nombreuses charges. Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance envers Céline Bertino-Ghera qui n'a cessé de me faire confiance tout en étant disponible et à mon écoute. Merci à Dorothée Laurenti pour les très nombreuses relectures et corrections concernant notamment les mécanismes réactionnels. L'ouverture de cette thèse vers d'autres thématiques scientifiques a largement bénéficié de l'expertise et des remarques avisées de Denis Uzio : j'espère ainsi avoir appliqué la « T-attitude » prônée par Andréas Ehinger. Enfin, je n'oublie pas l'aide apportée par Antoine Daudin et Alain Quignard lors de la première moitié de ma thèse.

Cette expérience est aussi le fruit de la collaboration avec de très nombreux chercheurs à IFPEN notamment au sein de la Direction Conception Modélisation Procédés dirigée par Luc Nougier. Je tiens à remercier Fabrice Giroudière, Mathieu Pinault et Christophe Boyer, chefs de départements, pour l'intérêt dont ils ont fait preuve à mon égard. J'exprime par, ailleurs, toute ma gratitude envers Laurent Bournay, Romina Digne et Olivier Thinon pour leur écoute et pour leur souhait de m'intégrer aux discussions de projets de mon département.

Mes voisins de bureau ont aussi fortement contribué à rendre ces trois années enrichissantes. Je remercie donc l'accueil sympathique des matinaux : Éric Lemaire, Pascal Alix, Sébastien Gonnard, Adrien Gomez, Patrick Briot, Nicolas Laloué, Ludovic Raynal et Didier Pavone. Compte tenu du sujet de cette thèse, j'ai bien sûr été très sensible aux débats avec François Hugues, témoin et mémoire de l'évolution du climat. Merci également à Aude Royon-Lebeaud pour m'avoir donné l'opportunité d'intégrer IFPEN lors de mon stage ingénieur.

Je n'oublie pas l'ensemble des techniciens du bâtiment Elbaite : Serge Boivineau, Robert Agoero, Séverine Artero, Vincent Bracco, Karine Gaillard, Amandine Ginet, William Pelletant, Pierre Balz, Mehdi le Moel et Stéphane Poncet. Merci pour leur bonne humeur et leur aide permanente. Je tiens à remercier tout spécialement Michel Chalençon pour son amitié et son soutien ainsi que Lionel Burté avec qui j'ai partagé de nombreux repas mais aussi ma passion des voyages.

Cette thèse expérimentale n'aurait pas eu les résultats présentés sans l'aide inestimable des ingénieurs et techniciens de la Direction Physique et Analyse. Je souhaite remercier tout spécialement Nadège Charon qui m'a aiguillé dans la jungle des demandes d'analyses LIMS. Un grand merci à Vincent Souchon et Christophe Roullet pour avoir sacrifié (à leur insu) la colonne RTX35 ainsi qu'à Stéphane Clavel, Manuel Ménard, Jérôme Capuano pour leurs remarques toujours très pertinentes sur le sens de la vie (et le brassage de la bière). L'identification de mes produits n'aurait pas été possible sans le travail acharné de Florian Albrieux, Lyes Assam et Nadège Cellier.

Remerciements

La production importante de macromolécules a nécessité l'expertise développée par Agnès le Masle et son équipe : Romain Comte, Sandra Santin et Sebastien Sivault. Je souhaite remercier Mickael Rivallan et Fréderic Neyret-Martinez pour leur investissement colossal sur la caractérisation de mes produits par spectroscopie RMN et HSQC. Je n'oublie pas non plus Jan Verstraete pour sa disponibilité et pour l'intérêt porté à mes tentatives d'élucidation de structures de macromolécules.

Afin de connaître au mieux l'évolution des catalyseurs au cours des réactions étudiées, j'ai été aidé à de nombreuses reprises par Anne-Sophie Gay, Florent Moreau, Véronique Lefebvre, Isabelle Clémençon, Frédéric Filali et Jean Ouvry. Je souhaite également remercier Hélène Olivier-Bourbigou et Céline Chizallet pour la confiance qu'elles m'ont témoignée lors du congrès FC-CAT. Merci à Damien Delcroix et à Etienne Girard pour leur aide concernant la compréhension des schémas réactionnels de sucres vers des caramels.

Enfin, je souhaite remercier tous ceux que j'ai croisés à IFPEN et qui ont contribué au plaisir que j'ai eu à y travailler. Les stagiaires et thésards (un échantillon) : Caroline et Airy pour leurs prémonitions, Christophe et Sina pour le mail du matin, Rami pour son rire et ses chants caractéristiques d'un Franco-Libanais heureux de ne pas payer d'impôts, Juba et Charles pour leur culture geek, Diep et Daniel pour leur version du vrai/faux Vietnam et Bruno pour son amitié. Ce travail est aussi le fruit de la contribution de deux stagiaires de l'IUT de Lyon : Coralie et Maxime qui ont fait preuve d'une motivation remarquable.

Mon chemin de doctorant est passé par l'ADIFP (et San Francisco) représentée par les anciens Smeuh, Régis, Alexandre, Florine, Pedro, Rim et Leonel puis par les nouveaux anciens Svetan, Mathieu, Robin et Daniel. Ma vie a aussi été rythmée par la musique au club de guitare porté par Dom, Sophie, Denis, Fréderic et Thierry. A la recherche de nouvelles vibrations, mon alto m'accompagne maintenant grâce à Vincent de l'ONL ainsi qu'aux membres de mon quatuor : Amir (tangotiste n°1), Marie-Alix (tangotiste n°2), Adrien (toréador en chef). Merci à toi pour ton amitié, ton aide et ton émulation.

Mon passage à IFPEN restera aussi pour moi synonyme de mon premier voyage en avion. J'ai ainsi eu le plaisir de rencontrer Jimmy, Éric et leurs épouses à 12000 km de Lyon. Merci à Jimmy pour sa vision pragmatique de la politique, à Éric pour m'avoir dit « qu'il n'avait pas toujours raison ». Merci pour les pauses cafés et pour les repas partagés. Ce voyage sud-africain aura aussi été l'occasion de connaître Sylvain, Fabien, Annie et Leslie avec lesquels j'ai beaucoup sympathisé.

En réalité, la thèse n'est que le début du parcours de chercheur que je souhaite emprunter. Je sais que ce chemin se fera aussi avec ma famille. Merci à mes parents, mon frère et ma sœur pour leur soutien durant ces longues années d'études. Merci à mon grand-père qui me demande chaque 1^{er} septembre si la rentrée des classes s'est bien passée. Je n'oublierai jamais ma grand-mère qui ne cesse d'avoir une influence considérable sur ma vie : cette thèse est pour toi.

Merci à Christelle qui partage ma vie depuis trois ans et qui fait tout pour moi. Eloigné de mes racines, tu m'as fait rencontrer ta famille qui est maintenant la mienne.

Table des matières

Introduction générale
Glossaire
Dénomination des réactifs et des produits11
Chapitre I : Etude bibliographique12
Chapitre II : Méthodologie et expérimentations79
Chapitre III : Etude de la conversion de molécules modèles individuelles123
Chapitre IV : Etude de l'hydroconversion de mélanges de molécules modèles183
Chapitre V : Effet des conditions opératoires lors de l'hydroconversion du mélange de molécules modèles
Chapitre VI : Etude de la conversion d'une bio-huile de pyrolyse235
Conclusions générales et perspectives279
Annexes
Références
Schémas réactionnels et principales conclusions du Chapitre III
Résumé
Abstract

Introduction générale

« Supposons que les optimistes aient raison et que nous disposions de ressources naturelles illimitées »

Ce raisonnement « par l'absurde » formulé par le rapport Meadows (1972) a été pour la première fois proposé par le Club de Rome (1968). Aujourd'hui considéré comme avantgardiste, ce regroupement de chercheurs, économistes, anthropologistes, biologistes et géologues est considéré comme étant le pionnier du développement durable moderne à l'échelle mondiale.

Alors que notre planète compte 7,1 milliards d'individus, l'Agence Internationale de l'Energie fixe ses prévisions à 9 milliards à l'horizon 2040. Source de tensions géopolitiques et d'enjeux environnementaux, l'utilisation des hydrocarbures, bien qu'actuellement indispensable, devra être progressivement réduite afin d'accéder aux objectifs fixés par la COP21. Représentant 18,7 % de la demande en énergie mondiale, le secteur des transports est alimenté à hauteur de 92 % par des ressources fossiles. Afin d'assurer une transition vers un mix énergétique, le recours aux énergies éoliennes, solaires et aux bio-carburants est en plein essor. Développés dès la fin du 19^{ème} siècle, les biocarburants dits de 1^{ère} génération provenant de céréales et oléagineux sont produits à grande échelle. On distingue alors le bioéthanol, l'ethyl tertiobutyle ether et les esters méthyliques d'huiles végétales. Introduits en France à hauteur de 7,5 % en contenu énergétique, les biocarburants sont confrontés à des limitations qui freinent une utilisation plus généralisée. Au cas par cas, une interrogation subsiste quant à l'intégration complète du cycle de vie de ces biocarburants depuis leurs sites de production jusqu'à leur transport aux lieux d'utilisation. De par l'augmentation de la population mondiale et de la diminution des ressources en eau et en terres cultivables, utiliser ces matières premières entre en compétition avec le secteur de l'alimentation humaine et animale.

C'est pourquoi les biocarburants de 2nd génération sont en plein essor. La ressource utilisée est la biomasse lignocellulosique (bois, paille) provenant soit de rebus de production, soit de cultures dédiées. Cette biomasse lignocellulosique est constituée d'un substrat d'origine vivante complexe composé de trois fractions principales amalgamées : la cellulose, les hémicelluloses l'entourant et la lignine favorisant sa rigidité. Une des voies de conversion de la biomasse lignocellulosique pour la production de carburants est la pyrolyse rapide. Ce procédé permet de maximiser l'obtention d'une bio-huile dont les propriétés physico-chimiques sont cependant incompatibles avec celles des carburants fossiles organiques. De par la teneur importante en eau (jusqu'à 35 m/m%) et la teneur élevée en composés organiques oxygénés (jusqu'à 45 m/m% d'oxygène), une opération de raffinage spécifique est requise.

Ce procédé d'hydroconversion catalytique aura pour objectif de désoxygéner ces composés présents sous la forme de groupements carbohydrates et dérivés, d'alcools, d'acides ou encore de composés polyaromatiques. Ceci a pour conséquence la libération de molécules d'eau

Introduction générale

permettant la séparation d'une phase aqueuse et d'une phase organique désoxygénée valorisable. Inspiré des procédés d'hydrotraitement des coupes hydrocarbures fossiles, ce procédé est développé généralement sous une pression allant jusqu'à 20 MPa d'hydrogène en présence d'un catalyseur hétérogène à des températures comprises entre 150 et 350°C. Cette plage de conditions opératoires est due à l'hétérogénéité de composition des bio-huiles dont les molécules oxygénées possèdent des réactivités très variables. De plus, le caractère thermosensible de certains de ces composés (par exemple : carbonyles, carbohydrates ou acides) nécessite leur conversion à faible température afin d'éviter leur dégradation incontrôlée. En effet, bien que l'hydroconversion catalytique de bio-huile soit étudiée depuis plus de 30 ans, des verrous scientifiques persistent à l'heure actuelle. Le principal écueil empêchant l'industrialisation du procédé est le manque de maîtrise des réactions de dégradation entrainant la production de composés de haute masse moléculaire (ou macromolécules). Cette voie réactionnelle est néfaste pour le procédé car elle diminue l'activité catalytique et peut aller jusqu'à la précipitation de macromolécules en résidus solides.

Compte tenu de la complexité chimique de la bio-huile et afin d'améliorer la compréhension du procédé, des études sont menées en considérant des composés représentatifs de fractions de bio-huiles. Deux méthodologies d'études sont adoptées :

- La première consiste à former un mélange de ces molécules modèles afin de représenter les proportions relatives de chacune des fractions des bio-huiles (ex-cellulose / ex-hémicelluloses / ex-lignine). Dans ce cas, les observations se bornent actuellement à des analyses macroscopiques et les schémas réactionnels proposés sont rares.

- Une seconde méthode consiste à étudier les réactivités individuelles des composés. Ainsi, les schémas réactionnels sont plus précis mais les rendements dépendent fortement des paramètres réactionnels et sont peu discutés par rapport à la composition d'une bio-huile.

Dans ce contexte, l'objectif de la thèse est de décrire les différentes réactions et processus physico-chimiques se déroulant lors de l'hydroconversion catalytique de la bio-huile. Ainsi, l'impact des conditions opératoires du procédé sera étudié en partant de la conversion de molécules modèles jusqu'à l'étude de la conversion d'une bio-huile de résidus forestiers. Compte tenu de la complexité des effluents produits, une stratégie analytique multi-technique sera mise en place, notamment pour la caractérisation des macromolécules solubles. En se référant à la littérature du Chapitre I ainsi qu'aux analyses chimiques des bio-huiles disponibles, quatre composés ont été choisis et justifiés au Chapitre II : l'acide acétique, le guaiacol, le D-glucose et le furfural dans de l'eau. Le Chapitre III sera donc dédié à l'établissement de schémas réactionnels à partir des molécules modèles choisies converties en réacteur fermé avec un catalyseur NiMo/alumine. Par la suite, le Chapitre IV sera axé sur la complexification de la charge à deux et trois molécules pour, in-fine, considérer le mélange de l'ensemble des composés au Chapitre V. Enfin, au cours du Chapitre VI, une maquette analytique sera appliquée à l'étude d'une bio-huile de référence. Un accent particulier sera mis sur l'impact de l'introduction d'un solvant ainsi que sur la structure des macromolécules produites lors du procédé d'hydroconversion catalytique.

Glossaire

CHONS : Analyse élémentaire du Carbone, de l'Hydrogène, de l'Oxygène, de l'Azote et du Soufre.

<u>CP/MAS</u> : Technique de détection en RMN du solide : Cross-Polarization/Magic Angle Spinning.

Condition hydrothermal : Conversion sans catalyseur sous pression d'azote en présence d'eau.

DRX : Analyse par Diffractométrie de Rayons X.

<u>ESI + :</u> Ionisation par ElectroSpray positif.

<u>FTICR/MS</u> : Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometer : analyseur à résonance cyclotronique d'ion couplé à un spectromètre de masse.

<u>GC</u>: Gas Chromatography : chromatographie en phase gazeuse.

g/mol Eq. PS : Masse molaire exprimée en équivalent Polystyrène.

<u>HDC :</u> Hydroconversion catalytique : conversion en présence d'un catalyseur hétérogène sous pression d'hydrogène.

 \underline{HPLC} : High Performance Liquid Chromatography : chromatographie en phase liquide haute performance.

HSQC : Heteronuclear Single Quantum Coherence : spectroscopie RMN deux dimensions (¹H-¹³C).

<u>IR</u> : Infrared/Infra-rouge.

<u>RI :</u> Refractive Index/Indice de Réfraction.

 $\underline{m/m\%}$ et $\underline{m/mC\%}$: unité utilisée pour désigner respectivement un titre massique et un titre massique en équivalent carbone.

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire du proton (¹H), du carbone (¹³C).

<u>SEC :</u> Size Exclusion Chromatography : chromatographie d'exclusion stérique.

TAN : Total Acid Number : Indice d'acidité.

TEP : Tonne d'Equivalent Pétrole.

THF : Tétrahydrofurane.

TOC : Total Organic Carbon : Analyse de Carbone Organique Total.

<u>UV :</u> Ultra-violet.

Dénomination des réactifs et des produits principaux



Chapitre I : Etude bibliographique

Table des matières	
Introduction	15
1. Contexte de l'étude	
1.1. Contexte énergétique face aux enjeux environnementaux	16
1.1.1. Demande énergétique	
1.1.2. Résolutions politiques et enjeu environnemental	
1.2. Les biocarburants de seconde génération : la biomasse lignocellulosique	
1.2.1. Différentiation et estimation de la ressource	
1.2.2. Constitution	
Les fractions de la biomasse lignocellulosique	
La cellulose	
Les hémicelluloses	
La lignine	
Les extractibles	
1.2.3. Conclusion sur la biomasse lignocellulosique	
2 Obtantion at analyze day his builds do nymelyze	22
2. Obtention et anaryse des bio-nunes de pyroryse	
2.1. Transformation de la biomasse lignocetiulosique par vole thermique	23
2.1.1. Procedes thermochninque de valorisation de la biomasse lignocendiosique	23
	24
2 1 2 La pyrolyse ranide : Généralités	
213 Mécanismes de la pyrolyse	26
Pyrolyse primaire	
Pyrolyse secondaire ^[53]	26
2.1.4. La pyrolyse rapide : technologies associées	
2.2. Analyse des bio-huiles de pyrolyse	
2.2.1. Analyses macroscopiques	
2.2.2. Analyses moléculaires	
2.2.3. Techniques d'extractions	
2.3. Instabilité au stockage	
2.3.1. Facteurs favorisant l'instabilité	
Temps de stockage	
Température	
2.3.2. Mécanismes réactionnels identifiés lors des études de vieillissement	
2.4. Conclusions intermédiaires	
2 Undregenversion establistique des bie builes de pureluse	40
2.1 Choix du catalycour bétérocòpo	
3.1. CHOIX UU CUCUIYSEUL HELETOYETIE	41 1
Dénôts	41 <u>/</u> 1
Stabilité hydrothermale	
3.1.2 Choix du support	42 ДЭ
Texture et dispersion de la phase active	
3.1.3. Choix de la phase active	

3.2. Paramètres opératoires4	!5
3.2.1. Effet de la température4	15
3.2.2. Consommation en hydrogène et effet de la pression4	ŀ7
Consommation d'hydrogène4	17
Pression totale et pression partielle en hydrogène5	50
3.2.3. Effet du temps de contact5	51
3.2.4. Contrôle de la stabilité : pré-traitements et ajout d'un solvant5	;3
Ajout d'un solvant	53
Pré-traitement à basse température5	54
3.3. Conclusions intermédiaires5	54
4. Hydroconversion catalytiques de molécules modèles	5
4.1. Mélanges de molécules modèles5	5
4.2. Etudes des réactivités des molécules modèles individuelles5	;9
4.2.1. Molécules modèles ex-cellulose : le D-Glucose6	50
Réaction en milieu hydrothermal6	50
Etude mécanistique6	52
Les produits de haute masse moléculaire6	54
4.2.2. Molécules modèles ex-Hémicelluloses6	
	57
Les espèces furaniques6	57 57
Les espèces furaniques6 Acides carboxyliques6	57 57 59
Les espèces furaniques	57 57 59 71
Les espèces furaniques	57 57 59 71 71
Les espèces furaniques	57 57 59 71 71 72
Les espèces furaniques 6 Acides carboxyliques 6 4.2.3. Molécules modèles ex-Lignine 7 Schéma général de la conversion du guaiacol 7 Effet du catalyseur sur la conversion du guaiacol 7 Mécanismes d'adsorption 7	57 57 59 71 71 72 73
Les espèces furaniques 6 Acides carboxyliques 6 4.2.3. Molécules modèles ex-Lignine 7 Schéma général de la conversion du guaiacol 7 Effet du catalyseur sur la conversion du guaiacol 7 Mécanismes d'adsorption 7 Effet de l'eau 7	57 57 59 71 71 72 73 74
Les espèces furaniques 6 Acides carboxyliques 6 4.2.3. Molécules modèles ex-Lignine 7 Schéma général de la conversion du guaiacol 7 Effet du catalyseur sur la conversion du guaiacol 7 Mécanismes d'adsorption 7 Effet de l'eau 7 Effet de la température et formation de coke 7	57 57 59 71 72 73 74 74
Les espèces furaniques 6 Acides carboxyliques 6 4.2.3. Molécules modèles ex-Lignine 7 Schéma général de la conversion du guaiacol 7 Effet du catalyseur sur la conversion du guaiacol 7 Mécanismes d'adsorption 7 Effet de l'eau 7 Effet de la température et formation de coke 7 4.2. Conclusions intermédiaires 7	57 57 59 71 72 73 74 74 74 74 76

Introduction

Dans un premier temps, nous ferons une brève description du contexte énergétique, économique et environnemental relatif à cette thèse. Ce chapitre abordera notamment la production de biocarburants de 1^{ère} génération et démontrera la nécessité de se diriger vers un mix énergétique qui inclut notamment l'utilisation de la biomasse lignocellulosique.

Dans un second temps, nous présenterons les différentes voies de la transformation thermochimiques de la biomasse lignocellulosique avec une attention particulière sur la technique de liquéfaction par pyrolyse rapide. Les techniques d'analyses physico-chimiques utilisées dans la littérature pour caractériser ces huiles seront décrites. Ces caractéristiques seront confrontées à celles d'une coupe carburant type diesel démontrant la nécessité d'un raffinage par hydroconversion catalytique. L'objectif de ce procédé est de réduire la teneur en oxygène apporté par la présence de composés organiques oxygénés de fonctions chimiques variées mais aussi par de l'eau libre en émulsion.

Dans un troisième temps une étude paramétrique du procédé d'hydroconversion catalytique issue de la littérature sera décrite. Les performances et les propriétés des catalyseurs hétérogènes choisis seront abordées mais aussi les problématiques soulevées par la réactivité et le caractère thermosensible des composés organiques oxygénés. Cette étude présentera un état des lieux de la compréhension et des verrous liés à ce procédé.

Enfin, nous nous intéresserons aux études traitant de l'hydroconversion de composés modèles représentatifs des molécules présentes dans les bio-huiles de pyrolyse.

1. Contexte de l'étude

1.1. Contexte énergétique face aux enjeux environnementaux

1.1.1. Demande énergétique

A l'échelle mondiale et depuis 40 ans, la demande en énergie a été multipliée par 2,5 pour atteindre actuellement 13,5 milliards de tonnes d'équivalent pétrole^[1] (1 TEP = 41,86 GJ) en 2013. Alors que notre planète compte actuellement 7,1 milliards d'individus, l'Agence Internationale de l'Energie fixe ses prévisions à 9 milliards à l'horizon 2040. Selon le *New Policies Scenario*, cette expansion démographique induira une demande énergétique forte s'approchant de 18 GTEP provenant majoritairement des pays en cours d'industrialisation (non-membres de l'Organisation de Coopération et de Développement Economiques ou OCDE).

Le secteur des transports représente actuellement 18,7 % de la demande en énergie mondiale et suivra la croissance de la demande d'ici 2040. Massivement utilisés, les hydrocarbures issus de pétrole constituent 92 % des sources d'énergie de ce secteur. Malgré une forte consommation, les réserves prouvées de pétrole sont estimées à 1 700 milliards de barils, équivalent à 60 années au niveau actuel de consommation^[1].

1.1.2. Résolutions politiques et enjeu environnemental

Cette apparente abondance ne doit cependant pas occulter les tensions géopolitiques existantes entre pays producteurs et consommateurs, notamment au Moyen-Orient. Ceci incite les pays importateurs à augmenter la production d'énergies renouvelables dans leur balance énergétique (cf. Figure 1).



Figure 1 : Evolution de la consommation de pétrole et d'énergies renouvelables par zone géographique d'ici 2040^[1]

Le secteur des énergies renouvelables sera donc impacté fortement. D'un point de vue économique, ces changements vont nécessiter d'ici à 2040 environ 567 milliards de dollars d'investissement dans le monde, dont 13 % en Europe^[1].

Un autre enjeu de l'utilisation de carburants fossiles est l'impact environnemental. C'est dans ce cadre que le célèbre protocole de Kyoto a été ratifié par 184 nations en 1997 lors de la Convention-cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques. Suite à l'expiration de cette charte, les conférences de Doha (Qatar) en 2012 puis de Lima (Pérou) en 2014 visèrent à continuer les efforts de négociation.

La conférence de Paris COP21 en 2015 a proposé un accord universel fixant la limite du réchauffement climatique moyen à 1,5°C. Selon les estimations du *Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat* (GIEC), cette limite sera dépassée si la quantité de CO_2 d'origine anthropique dégagée dans l'atmosphère dépasse 1000 Gt d'ici 2100^[1].

Selon les scénario de développement dans le monde, la quantité de CO_2 dégagée annuellement est représentée par la Figure 2. Le scenario « Current Policies » correspondant à la projection du développement économique actuel est confronté aux scénarios « New Policies » et « 450 » correspondant respectivement à l'effort nécessaire pour maintenir à 2°C le réchauffement climatique global et la teneur moyenne en CO_2 dans l'atmosphère à 450 ppm (contre 400 ppm actuellement).



A l'échelle européenne, le pacte « Energie-Climat 20-20-20 » fixe l'objectif d'augmenter la part des énergies renouvelables dans le mix énergétique de 20% et de diminuer la consommation d'énergie totale et les rejets de CO_2 des pays de l'Union Européenne de 20% entre 2009 et 2020.

L'utilisation de ressources fossiles contribuant à 81% des émissions mondiales de CO_2 , il est nécessaire de proposer des alternatives permettant de les substituer (évitant ainsi la production de 135 Gt de CO_2 d'ici à 2040)^[1]. Le mix énergétique comprend l'utilisation des énergies éoliennes (terrestre et marine), de l'énergie solaire et des bio-carburants. La première utilisation des biocarburants dans les moteurs connaît un essor dès la fin du 19^{ème} siècle, notamment à travers les développements de l'ingénieur allemand Rudolf Diesel^[4]. En France, dans un secteur alimentaire saturé, à partir de 1992, la Politique Agricole Commune (PAC) contraint les exploitations agricoles à diminuer de 15 % la part de leur production de céréales et oléagineux destinée à l'alimentation. Par effet de levier, ces terres sont alors destinées à la production de biocarburants dits de première génération. Entre volonté politique, économique et environnementale, cette première génération est représentée aujourd'hui^[1] par :

- L'éthanol (bioethanol) issu de la fermentation des sucres de betteraves ou de l'amidon de céréales, dont le taux d'introduction maximal dans les essences est 85 % en volume.

- L'éthyl tertiobutyle éther (ETBE) qui est obtenu par la réaction du bioéthanol avec l'isobutène. L'ETBE peut être introduit à hauteur de 22% dans les essences.

- Les Esters Méthyliques d'Huiles Végétales (appelé biodiesel ou FAME pour Fatty Acid Methyl Ester) obtenus grâce à la transestérification des triglycérides d'huiles de colza ou de tournesol avec du méthanol, additivés à une coupe gazole (taux d'introduction théorique maximal de 30 % volume).

En 2016, les biocarburants de première génération étaient introduits en France à hauteur de 7,5 % en contenu énergétique^[1] (soit près de 3 MTEP). Pour le parc automobile français, la part de biodiesel représente 86 % de la consommation en biocarburants.

La filière de première génération est actuellement confrontée à des limitations qui freinent une introduction plus généralisée. Une interrogation subsiste quant à l'intégration complète du cycle de vie du biocarburant^{[2][3][4]}. Au cas par cas, certains sites de production ont une position géographique induisant des transports en matières premières et en intermédiaires qui augmentent la part des GES produits. De plus, avec l'augmentation de la population ainsi que la diminution des ressources en eau et en terres cultivables, utiliser les matières premières des biocarburants de première génération pose des limites d'approvisionnement et reste éthiquement questionnable. En effet, allouer la totalité des surfaces cultivées en France à la production de biocarburants ne permettrait pas d'assurer la consommation française du secteur des transports^[2]. Les biocarburants ne pourront donc constituer un complément sérieux à la fourniture d'énergie dans le secteur des transports, qu'à la condition de diversifier les sources d'approvisionnement en matières premières premières végétales. C'est pourquoi les analyses du cycle de vie des carburants de seconde génération sont des études indispensables qui permettent d'orienter les stratégies de conversions^{[3][4][5]}.

1.2. Les biocarburants de seconde génération : la biomasse lignocellulosique

Les biocarburants de seconde génération proviennent de la conversion de la biomasse lignocellulosique. Dans cette partie, nous présenterons tout d'abord quelques éléments concernant l'utilisation potentielle de cette ressource puis leurs différences de constitutions.

1.2.1. Différentiation et estimation de la ressource

On distingue deux sources de biomasses lignocellulosiques pouvant être valorisées en biocarburant^[4].

- Les ressources « co-produites » c'est-à-dire les fractions résiduelles produites avec des plantes de plus hautes valeurs ajoutées. Par exemple, nous pouvons citer la paille, le bois mort, le bois de coupe (scierie, papèteries), le bois de rebus, résidus forestiers... Cinq pays (Brésil, Chine, Russie, Canada et USA) se partagent la moitié de la superficie des fôrets du monde pour un total de 420 milliards de tonnes^[4] de bois. Avec des rendements d'exploitation compris généralement entre 60 et 80%, les marges de récupération sont importantes. En Europe, on comptabilise actuellement environ 25 Gm³ de bois dont 90% sont techniquement exploitables mais dispersés.

- Les ressources « dédiées » spécifiquement cultivées pour une valorisation chimique ou énergétique. Selon les espèces, on trouve donc des cultures annuelles, les cultures d'herbacées pérennes et les cultures ligneuses moissonnées régulièrement (TCR : taillis à courte rotation, TTCR : taillis à très courte rotation). Par sa densité, cette dernière famille semble mieux adaptée à une exploitation industrielle de la ressource. Cette filière est mature à l'échelle industrielle et a fourni en France 7,1 Mt de bois en 2014^[1]. Enfin, recourir à ces cultures permettrait un contrôle de la constitution du bois utilisé ultérieurement.

1.2.2. Constitution

Les fractions de la biomasse lignocellulosique

La biomasse lignocellulosique est constituée d'un substrat d'origine vivante complexe composé de trois fractions amalgamées : principalement la cellulose, les hémicelluloses l'entourant et la lignine favorisant sa rigidité. On peut ainsi représenter ces trois fractions imbriquées selon la Figure 3.



Figure 3 : Représentation schématique de l'enchaînement de la cellulose, des hémicelluloses et de la lignine dans une plante lignocellulosique^[6]

La biomasse lignocellulosique est classée selon trois groupes principaux dépendant de leur structure et de leur composition : le bois de conifères (appelé bois tendre), le bois de feuillus (appelé bois dur) et les plantes herbacées (paille, herbes). La biomasse lignocellulosique pourrait donc être exploitée aussi bien dans les résidus agricoles et forestiers qu'au travers des cultures dédiées de plantes ligneuses ou herbacées. Bien entendu, la position géographique (climat, accessibilité des ressources...) conditionnera au cas par cas le type de culture.

Diamassa	Composition (% poids et en matière sèche)			
DIOIIIASSE	Cellulose	Hémicelluloses	Lignine	
Bois dur	40 - 45	24 - 40	18 – 25	
Bois tendre	45 - 50	25 - 35	25 - 35	
Paille	30 - 43	22-35	15 – 23	
Herbe	25 - 40	35 - 50	10 - 30	

Tableau 1 : Composition de différentes biomasses lignocellulosiques^[4]

Le Tableau 1 indique une disparité de la proportion de chaque fraction aussi bien selon la source de la biomasse lignocellulosique mais aussi selon l'espèce considérée. Cette variété de composition est aussi remarquable à l'échelle moléculaire. Rowell^[7] a montré une hétérogénéité structurelle de la paroi lignocellulosique lors de la croissance d'une cellule. Cette paroi est constituée d'un empilement de plusieurs couches synthétisées.

La cellulose

Extraite par l'industrie papetière et exploitée dans les bioraffineries pour produire de l'éthanol, la cellulose est le bio-polymère le plus abondant. La cellulose est un homopolymère dont le monomère est le D-glucose. Les molécules de D-glucose sont liées de façon linéaire par des liaisons osidiques β -1,4 formant un motif dimérique appelé la cellobiose (Figure 4). Cette liaison osidique forme une conformation tridimensionnelle spécifique stabilisée par des liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires.



Figure 4 : Structure chimique de la cellulose, numérotation des carbone des oses

Les techniques de caractérisation^[8] par DRX, spectroscopie IR et CP/MAS ¹³C RMN ont permis de déduire la forme cristalline de la cellulose. Les chaînes de D-glucose s'associent entre elles pour former des microfibrilles dont le degré de polymérisation peut aller jusqu'à $n = 10\ 000$ (variable selon les techniques d'extraction et de mesure)^[9].

Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des hétéropolymères dont les unités monomériques sont des pentoses (de type xylose et arabinose), des hexoses (de type mannose, galactose, fucose et glucose) et des acides carboxyliques (de type galacturonique et mannuronique). De par leur enchainement très variable, les hémicelluloses sont mal définies. Quelle que soit leur nature, les unités monomériques sont assemblées en chaînes ramifiées et constituent des macromolécules amorphes de degré de polymérisation ne dépassant pas plusieurs centaines d'unités monomériques^[10]. Les xyloglucanes (présents dans les cellules de plantes vasculaires) ont été étudiés dans la littérature^{[10], [11]}. Ces hémicelluloses sont constituées d'une chaine successive de D-glucose (de type β -1,4) greffée par des chaînes latérales de type xylose, galactose et fucose. Ainsi ces chaînes successives de D-glucose des xyloglucanes permettent la formation de liaisons hydrogène avec celles présentes au sein de la cellulose. Cependant, la structure ramifiée des xyloglucanes empêche la constitution de fibrilles.

La lignine

La lignine est un composé chimique décrit comme étant une macromolécule tridimensionnelle réticulée contenant des motifs aromatiques substitués par des groupements alkyles, hydroxy ou methoxy. La formation de la lignine est supposée provenir de la polymérisation enzymatique radicalaire désordonnée de trois monomères (Figure 5) de répétition principaux : les alcools p-coumarylique, coniférylique (guaiacylique) et sinapylique (syringylique). Ces groupements aromatiques de 9 atomes de carbones sont solidarisés soit par des ponts éther^[12], soit par des liaisons carbone-carbone^[13].



Figure 5 : Représentation des alcools p-coumarylique, coniférylique et sinapylique

Les techniques analytiques de la lignine naturelle nécessitent une première étape d'extraction douce^[14] soit en solution aqueuse, soit par des solvants ou d'enzymes (Dissolved Wood Lignin), CEL (Cellulolytic Enzyme Lignin) et EMAL (Enzymatic Mild Acidolysis Lignin). Les méthodes actuellement mises en œuvre pour réaliser une caractérisation à l'échelle moléculaire des extraits sont essentiellement la RMN du proton et du carbone^[15] permettant une analyse non-destructive. La Figure 6 présente les principales liaisons intermonomériques pour les motifs précédemment cités.



Figure 6 : Représentation des liaisons intermonomériques de la lignine naturelle^[16]

D'un point de vue global, les structures actuellement proposées via des analyses RMN^{[17][18][19]} et de simulation moléculaire^{[20][21]} sont linéaires et constituées de liaisons du type spirodiènone et dibenzodioxine^[22]. On peut distinguer des différences de proportions de chaque liaison mais aussi de fonctions chimiques. La lignine de hêtre présente ainsi plus de groupements méthoxyles que la lignine d'épicéa, qui contient davantage de groupements hydroxyle. Les auteurs concluent que les lignines de conifères sont principalement constituées de motifs guaiacyls et celles des feuillus de motifs guaiacyls et syringyls. Par ailleurs, cette étude montre que ces lignines de la source du bois. Ainsi la lignine de hêtre contiendrait majoritairement des liaisons de type β -O-4 (32 à 37%), α -O-4 (28 à 32%) et β -1 (16%). La lignine d'épicéa étant composée de proportions plus variées mais étant majoritairement de type β -O-4 (39 à 49%) et α -O-4 (11 à 16%).

Ces informations sont corroborées par l'étude de Zakzeski^[22] proposant une structure de la lignine naturelle de bois conifère (cf. Figure 7).



Figure 7 : Structure proposée de la lignine naturelle de a/conifère, b/feuillu^[22]

Les extractibles

Enfin, les composants non structuraux de la biomasse sont appelés extractibles. Ils peuvent être extraits directement de la matrice lignocellulosique par solubilisation dans des solvants (dichlorométhane, éthanol, eau). Représentant jusqu'à 10 m/m% d'un bois^[23], ils constituent les membranes cellulaires ainsi que les cires et résines de faibles masses moléculaires. Les extractibles, avec les cendres, contiennent une part non négligeable des éléments inorganiques (minéraux : silicium, potassium, calcium, magnésium, phosphore, chlore, fer et sodium). de la biomasse lignocellulosique et seront partiellement retrouvés dans la bio-huile.

1.2.3. Conclusion sur la biomasse lignocellulosique

Cette ressource naturelle solide est constituée de cellules (ou parois végétales) contenant chacune un complexe lignocellulosique. A l'échelle moléculaire, ce complexe est constitué de cellulose sous la forme de microfibrilles cristallines, de lignine en grande partie phénolique et d'hémicelluloses formant des liaisons chimiques avec les deux premières fractions. Par ailleurs, la biomasse lignocellulosique présente une grande variété de composition et une hétérogénéité structurale. La source de la biomasse considérée est le premier facteur discriminant les proportions et les compositions de chaque fraction. Ces informations seront à prendre en compte lors de la proposition de procédés de transformation.

Nous verrons dans la prochaine partie, les différents procédés en cours de développement permettant la valorisation énergétique de ces ressources.

2. Obtention et analyse des bio-huiles de pyrolyse

2.1. Transformation de la biomasse lignocellulosique par voie thermique

A l'instar des carburants de première génération, la biomasse lignocellulosique peut être traitée par divers procédés. On distingue deux voies principales de conversion (Figure 8) :



Figure 8 : Vue générale des procédés de traitement de la biomasse lignocellulosique

- La voie enzymatique : Cette voie de synthèse met en jeu une étape de fermentation qui pourra être soit éthanolique, soit acétonobutylique. Cette voie est en cours d'industrialisation

- La voie thermique : Est divisée en de nombreuses familles de procédés. Dans le cadre de ce manuscrit, nous présenterons succinctement la gazéification, la liquéfaction (conversion hydrothermale, solvolyse) et la torréfaction de la biomasse. La pyrolyse sera décrite plus précisément aux parties 2.1.2 à 2.1.4.

2.1.1. Procédés thermochimique de valorisation de la biomasse lignocellulosique

Dans cette partie seront présentées les trois familles de procédés de traitement de la biomasse lignocellulosique par voie thermique. Le choix du traitement dépendra fortement des débouchés prévus pour les produits (rapport sélectivité/rendement). Comme indiqué dans la Figure 9, la nature des effluents sera très variable selon les techniques utilisées. Par exemple, la pyrolyse et notamment la pyrolyse rapide (ou pyrolyse flash), va favoriser la production de liquide alors que la gazéification (comme son nom l'indique) va favoriser la production de gaz.



Figure 9 : a/ Domaine de température des procédés de conversion thermochimique de la biomasse lignocellulosique. b/ Compositions des bilans matière selon le procédé thermique appliqué^[24]

La torréfaction

La biomasse lignocellulosique est une matière fortement humide de par une adsorption des molécules d'eau par exemple via des liaisons hydrogène avec les groupements hydroxyles de la cellulose^[25]. Avec une teneur brute initialement comprise entre 30 et 60 m/m%^[26], le pouvoir calorifique de la biomasse anhydre ne dépasse pas 18 MJ/kg. La torréfaction est une technique de pyrolyse lente permettant une évaporation de l'eau adsorbée. Le procédé est généralement réalisé à une température modérée (200 à 330°C) pendant 15 et 60 min selon l'objectif de séchage et la technologie du torréfacteur^[27]. Un des avantages de ce procédé est son bon rendement énergétique (entre 83 et 97 %) grâce à d'importants systèmes de recyclage de flux de chaleur. Cependant, l'opération entraîne une perte pouvant atteindre jusqu'à 30 % de la masse initialement introduite^[26] de par la vaporisation partielle de l'eau contenue dans la biomasse ainsi que la formation de composés organiques volatils tels que l'acide acétique, le CO₂ ou le CH₄.

La gazéification

La gazéification comprend la transformation thermique et chimique d'un matériau solide ou liquide organique (biomasse, charbon, huile...) au contact d'un réactif gazeux (vapeur d'eau, oxygène...) dans le but d'obtenir une phase gazeuse. Cette dernière, appelée « syngas » est constituée principalement de H₂, CH₄, CO, CO₂, H₂O avec des teneurs dépendantes des conditions du procédé. Lorsque le gaz de synthèse est obtenu, il peut être utilisé pour de nombreuses applications (production d'une coupe gazole par synthèse Fischer-Tropsch^{[28][29]} suivie d'un hydrocraquage). Selon les objectifs, les conditions opératoires de la gazéification seront donc différentes. Généralement, pour le traitement d'une biomasse lignocellulosique, la température de la gazéification est comprise entre 750 et 1300°C.

Les techniques de liquéfaction

Contrairement aux deux procédés précédent, ces techniques ont pour objectif la maximisation de la fraction liquide récoltée en une seule étape. Nous présenterons succinctement trois techniques majeures : la liquéfaction hydrothermale, l'hydropyrolyse catalytique et la pyrolyse catalytique.

- La solvolyse^{[30][31]} dans laquelle nous inclurons la liquéfaction hydrothermale ou HTL permet l'obtention d'un liquide concentré en produits organiques. Cette technique présente de très nombreuses variantes dépendant principalement de l'utilisation d'un catalyseur (homogène ou hétérogène) ^{[32][33]}, de la nature du solvant (eau^[34], des alcalins par exemple NaOH^[35], alcools, ou solvants donneurs d'hydrogène), de la température (de 250 à 400°C correspondant parfois à un milieu

supercritique selon le solvant) et de la pression du procédé (de 50 à 200 bar). Selon la technologie du procédé, le temps de séjour nécessaire sera compris entre quelques minutes et quelques heures^[36].

- La pyrolyse catalytique est un procédé calqué sur le procédé de FCC (Fluid Catalytic Cracking) du raffinage industriel. C'est en 1988 que Diebold et Scahill^[37] publient une première étude sur la conversion de vapeur de bio-huile par un catalyseur zéolithique (ZSM-5). Le produit obtenu est une huile partiellement désoxygénée. Cependant, la forte teneur en coke sur le catalyseur induit une désactivation rapide. Par la suite notament, A.V. Bridgwater^[38] et plus récemment French et Czernik^[39] confirment l'intérêt de ce catalyseur dans un réacteur à lit fluidisé.

- L'hydropyrolyse catalytique est un procédé moins étudié et généralement similaire à la pyrolyse catalytique au cours de laquelle la phase gaz est composée d'hydrogène. Ainsi, l'objectif est d'effectuer depuis la biomasse solide, une étape de liquéfaction et de conversion. Radlein *et al.*^[40] ont ainsi étudié la possibilité d'introduire divers catalyseurs (de type Fe, Ni, Co, Zn, Zr, Cr, Mo, W, Si, Al, Ti, et Mg) dans un lit fluidisé à pression atmosphérique par de l'hydrogène. Par la suite, Marker *et al.*^[41] décrivent l'hydropyrolyse catalytique sous une pression d'hydrogène allant de 7 à 34 bar pour une température comprise entre 350 et 450°C. Il en résulte l'obtention d'une coupe constituée d'hydrocarbures légers et la création d'hydrogène in situ par le reformage des gaz C1-C3.

2.1.2. La pyrolyse rapide : Généralités

La pyrolyse rapide a été développée au cours des années $1980^{[4]}$. Littéralement, la pyrolyse noncatalytique indique un effet de « coupure » par le « feu » conduisant à la décomposition des matières carbonées par un apport de chaleur et généralement en absence d'oxygène. Une première étape consiste à pyrolyser la biomasse lignocellulosique préalablement conditionnée sous forme de particules. Au cours de l'augmentation de la température, la dégradation des trois fractions va produire une phase solide (« char » ou charbon végétal), des vapeurs condensables (bio-huile et eau) ainsi que des gaz incondensables (CO, CO₂, H₂, CH₄ et autres coupes C₂/C₃). Une seconde étape va consister à séparer les gaz produits des solides par une succession de cyclones. Enfin, des condenseurs vont permettre de récupérer une phase liquide appelée bio-huile. Les gaz incondensables (azote du procédé et composés organiques volatils) sont soit réinjectés dans le procédé, soit purgés.

Les conditions opératoires sont prépondérantes et vont aussi bien impacter les caractéristiques macroscopiques (rendements des phases) que moléculaires (nature chimique des constituants de la biohuile). Ainsi, selon la sévérité du procédé, on distingue trois familles de pyrolyse dont les frontières ne sont pas formellement établies : lente, modérée et rapide (cf. Tableau 2).

Sévérité	Temps de pyrolyse	Montée en température	Température finale	Rendemer (? Gaz	nts massique à ⁺ /_ 5 m/m% Huile	es moyens) Charbon
Lente	≈ 1 h	Lente (< 10 kW/m ²)	300 à 500°C	35	30	35
Modérée	$\approx 1 \min$	Intermédiaire	$\approx 500^{\circ}\mathrm{C}$	30	50	20
Rapide / flash	$\approx 2 \text{ sec}$	Rapide (> 100 kW/m ²)	$\approx 500^{\circ}\mathrm{C}$	13	75	12

Tableau 2 : Rendement moyen des produits obtenus selon la sévérité de la pyrolyse(rendue à pression atmosphérique)[4],[42]

Les paramètres caractéristiques du procédé sont donc :

- La vitesse de chauffage^[43] de la particule de biomasse : l'apport de chaleur s'effectue préférentiellement par convection à l'extérieur de la particule et par conduction à l'intérieur. La compétition entre transfert de chaleur et réactions de craquages impacte directement sur les rendements des fractions gaz, huile et charbon présentés dans le Tableau 2.

- La granulométrie de la biomasse^{[44][45]} : plus celle-ci est importante, plus le transfert de chaleur à l'intérieur de la particule sera limité par la convection ce qui va directement impacter les mécanismes de la pyrolyse (détaillés au cours de la partie 2.1.3). Afin de favoriser l'étape de gazéification, le diamètre optimal de la biomasse introduite est compris entre 0,5 et 2 mm.

- L'humidité^[46] : la forte présence d'eau a un impact néfaste pour la pyrolyse. Elle entraîne une diminution de l'efficacité énergétique du procédé et limite le transfert de chaleur (chaleur latente).

- Le temps de séjour de la phase vapeur et la température^[47] vont directement agir sur le rendement des fractions obtenues. Un court temps de séjour des vapeurs couplé à une température modérée favorise la production d'huile (cas de la pyrolyse rapide).

Afin de comprendre ces observations macroscopiques, de nombreuses publications ont été dédiées à l'étude des mécanismes de la pyrolyse présentée dans la partie 2.1.3.

2.1.3. Mécanismes de la pyrolyse

Deux étapes principales^[48] sont ainsi successivement dissociées : la pyrolyse primaire et secondaire.

Pyrolyse primaire

Cette étape correspond à la transformation de la biomasse lignocellulosique solide par trois voies principales ^{[49][50][51][52]} :

- Production de charbon : Cette matière est présente sous la forme d'espèces aromatiques polycycliques réticulées dont la production est favorisée par des réarrangements intra- et intermoléculaires.

- Dépolymérisation : Mécanismes de dépolymérisation intervenant jusqu'à l'obtention de monomères unitaires volatils à la température du procédé mais par la suite condensés en phase liquide à température ambiante.

- Fragmentation : Des monomères par des réactions de rupture de liaisons covalentes. Ces monomères contribuent à la formation, soit d'espèces incondensables, soit de molécules légères condensables. Cette voie est aussi favorisée pour des vitesses de chauffes élevées (> 100°C/s).

Pyrolyse secondaire [53]

A partir de 500°C sans catalyseur, cette seconde étape permet une conversion des espèces volatiles instables obtenues lors de la pyrolyse primaire. Les mécanismes identifiés sont alors le craquage des liaisons formant des molécules de faible poids moléculaire (correspondant aux espèces obtenues par fragmentation lors de la pyrolyse primaire ^[54]) et les recombinaisons produisant des espèces stables de plus haut poids moléculaire.

Pyrolyse des fractions de la biomasse lignocellulosique [55][56][57]

L'étude des mécanismes fondamentaux de la pyrolyse est extrêmement complexe et justifie la description séparée de chacune des fractions de la biomasse lignocellulosique : cellulose, hémicellulose, lignine. Ces études permettent d'effectuer une analyse en ligne des vapeurs de pyrolyse, soit par un spectromètre de masse ^{[58][59][60]}, soit par un analyseur FTIR^{[61][62]}. Le tableau ciaprès regroupe les produits de dégradation obtenus par pyrolyse rapide en fonction de la fraction considérée.

Fraction étudiée	Produits de la pyrolyse
Cellulose	<u>Avant 350°C :</u> Augmentation progressive des réactions de dépolymérisation par des réactions de déshydratation (5 à 15 m/m% en base sèche de la charge). Rupture des liaisons glycosidiques de la cellulose. Mécanisme de dépolymérisation produisant des <i>Carbohydrates (lévoglucosan, glucose) et dérivés de sucres</i> <i>(formation d'insaturés, espèces furaniques), ouverture de cycles.</i> <u>A partir de 350°C :</u> Formation de résidus dont la teneur en cycles benzéniques augmente avec la température ^{[50][63]} . Production d'incondensables et d'hydrogène ^[64] .
Lignine, [65][66][67][68][69][70]	Avant 400°C :Réaction de déshydratation provenant des groupements hydroxyl (8 à 15 m/m%en base sèche de la charge). Rupture des liaisons β-O-4 (Figure 6), à partir de200°C et α-O-4 à partir de 245°C. Rupture de liaisons propyls (3 carbones)présentes entre les unités monomères à partir de 300°C.Phénols (entre 360 et 400°C) et dérivés (crésols, guaiacol, syringol) et produitsoligomériques (de masse molaires allant jusqu'à quelques milliers de Da).Entre 380°C et 800°C :Rupture des liaisons méthoxy produisant du phénol et du benzène.
Hémicelluloses (xylanes), ^{[71][72]}	<u>Avant 320 °C :</u> Déshydratation importante (20 à 30 m/m% en base sèche de la charge), début de ruptures de liaisons. Mécanismes de dépolymérisation dans un premier temps des chaines latérales puis principales à 290°C (xylopyranose). Mécanisme de dépolymérisation formateur de : <i>Furanes, furfurals, alcools, acides organiques</i> <i>(acétiques)</i> . <u>A partir de 320°C :</u> Formation de résidus contenant des espèces aromatiques oxygénées.
Hémicelluloses (glucomannan), ^{[71][72]}	<u>Avant 350°C :</u> Déshydratation (20 à 30 m/m% en base sèche de la charge), début de ruptures de liaisons. Mécanismes de dépolymérisation dans un premier temps des chaines latérales puis principales à 310°C (glucopyranose-mannopyranose). Mécanisme de dépolymérisation formateur de : <i>Carbohydrates (lévoglucosan, glucose),</i> <i>dérivés furaniques, furfurals, alcools, acides organiques (acétiques), pyranones.</i> <u>A partir de 350°C :</u> Formation de résidus contenant des espèces aromatiques oxygénées.

Tableau 3 : Produits d'une pyrolyse rapide dégagés par chaque fraction isolée

Effet de mélanges

En parallèle aux études mécanistiques présentées précédemment, certaines publications ^{[73][74]} ont montré qu'il était impossible de comparer les rendements des produits obtenus avec ceux provenant d'un échantillon entier de biomasse lignocellulosique. Parmi les limitations des études de fractions, les équipes de Bian^[75] et Farkas^[76] citent l'importance des liaisons covalentes et hydrogène naturellement présentes entre les fractions (cf. partie 1.2.2). Ces interactions, non représentées par la pyrolyse de fraction isolées, sont supposées augmenter la stabilité thermique de la matière. Par ailleurs, la réactivité des molécules volatilisées (notamment lors de la pyrolyse secondaire) s'avère non-négligeable^[77]. Ainsi, Couhert et al.^[73] a montré qu'il pouvait y avoir des réactions entre ces espèces volatiles et le charbon végétal lors de la seconde pyrolyse. Enfin, les espèces inorganiques, présentent dans la biomasse lignocellulosique majoritairement dans les extractibles et les cendres peuvent avoir un effet catalytique sur les rendements de certains produits en promouvant les réactions à basse température^{[78][79]} ou les réactions de craquage lors de la pyrolyse secondaire^[80].

2.1.4. La pyrolyse rapide : technologies associées

De nombreuses revues ont été publiées afin de regrouper les technologies des réacteurs de pyrolyse rapide. On peut notamment citer celles de Ballerini^[4], Bridgwater^{[24][42]}, Mohan^[81] ou encore Balat^[82]. Ce procédé étant dépendant de la vitesse de chauffage des particules entrant dans le réacteur ainsi que du temps de séjour des vapeurs générées, ces auteurs s'accordent sur l'efficacité de la pyrolyse par fluidisation de la biomasse lignocellulosique (potentiellement préalablement torréfiée). Les bio-huiles de pyrolyse obtenues se présentent sous la forme d'un liquide brun foncé (parfois teinté de rouge ou vert selon leur composition), visqueux et fortement odorant. Nous verrons dans le paragraphe suivant que la complexité (aussi bien physique que chimique) de ces huiles nécessite une approche analytique multi-technique.

2.2. Analyse des bio-huiles de pyrolyse

Face à la complexité des bio-huiles de pyrolyse et des produits de conversion, il est nécessaire de recourir à des techniques analytiques de deux catégories :

- Les analyses macroscopiques permettent d'accéder à des caractéristiques globales telles que les propriétés physico-chimiques (densité, viscosité, teneur en eau...). Ces analyses rapides sont généralement utilisées comme premier descripteur de la qualité d'une bio-huile de pyrolyse et renseignent sur la capacité à être raffinée ultérieurement. Ces analyses seront présentées au cours de la partie 2.2.1.

- Afin de comprendre la relation entre les mécanismes/conditions de la pyrolyse (partie 2.1.3) ou les opérations de raffinage ultérieures, les analyses moléculaires à disposition sont nombreuses. La majorité de ces techniques analytiques ont été développées pour l'analyse de produits pétroliers et nécessitent donc une adaptation pour l'analyse des bio-huiles.

L'absence actuelle de méthodes normalisées assurant la répétabilité et la reproductibilité des analyses constitue un écueil. Un essai circulaire portant sur l'analyse d'huiles de pyrolyse organisé en 2005^[83] par l'IEA-EU (International Energy Agency – European Union) a regroupé 12 laboratoires dans le monde. Par la suite, deux groupes de travail Pyrolysis Network et Pyrolysis Activity ont rencontré les mêmes divergences^[42]. L'échantillonnage est un premier verrou analytique. En effet, les bio-huiles sont de nature colloïdale rendant obligatoire une étape d'homogénéisation (mélange mécanique) avant toute manipulation. Cependant, une vérification systématique par répétabilité de la mesure reste nécessaire.

La Figure 10 illustre l'hétérogénéité d'un tel mélange en comparant deux échantillons pris pour une même bio-huile de pyrolyse sous vide (obtenue après mélange de divers bois tendres). Il est important de noter le caractère atypique de ce type de clichés dans la littérature^[84].



Figure 10 : Clichés en microscopie optique de deux échantillons d'une même bio-huile de pyrolyse à 25° C ^[84]

2.2.1. Analyses macroscopiques

Le Tableau 4 regroupe l'ensemble des méthodes analytiques permettant la caractérisation de propriétés globales d'une bio-huile. Les normes citées sont données à titre d'exemples et leur utilisation peut varier selon les laboratoires.

Grandeurs	Méthodes analytiques
Masse volumique	Densimètre : Méthodes ASTM D4052, NF ISO 12185.
Viscosité	Viscosimètre capillaire ou rotatif : Méthodes DIN 51562, ASTM D341.
Pouvoir calorifique	Calorimètre : Méthodes ASTM D2382, DIN 51900
Teneur en eau	Titreur Karl Fisher : Méthodes EN 12937, ASTM D1744. Méthode ASTM E203 recommandée pour le dosage de l'eau en présence de carbonyles dans le liquéfiat.
Teneur en cendres	Evaporation de l'eau puis application de la méthode EN ISO 6245.
Acidité	pH métrie ou mesure du « Total Acid Number » ou TAN : méthodes ASTM D3339 (bas TAN), ASTM D664 (haut TAN – 70 <tan<sub>bio-huile<100 mg KOH/g B-H).</tan<sub>
Analyse Elémentaire (dite CHONS)	Par combustion de l'échantillon, selon l'élément dosé (H ₂ O, NO _x , CO ₂ et SO ₂) : <u>Carbone et hydrogène :</u> Méthode ASTM D5291. <u>Soufre :</u> Oxydation (à 1350°C) puis quantification du SO ₂ par un spectromètre IR : ASTM D4239 <u>Azote</u> : Méthode ASTM D5291 (sensibilité 0,1 m/m%) <u>Oxygène :</u> Pyrolyse (à 1050°C) puis caractérisation de gaz CO à (1120°C) par un détecteur de type catharomètre.
Carbonyl Number	Détermination de la teneur globale des espèces carbonyles. ^[85]
	Tahleau 4 : Analyses macrosconiques des hio-huiles [83]

Grâce à ces techniques analytiques, les propriétés macroscopiques des bio-huiles ont été décrites dans de nombreuses publications. Nous pouvons retenir le Tableau 5 regroupant les analyses dont l'étendue des gammes dépend de la source de la biomasse.

Chapitre I :	Etude	bibliograp	hique
--------------	-------	------------	-------

Grandeur analysées	Unité	Bio-huiles	Coupe gazole
Masse volumique (15°C)	kg/L	1,11-1,3	0,85
Pouvoir calorifique inférieur	MJ/kg	13-18	42,9
Viscosité (50°C)	cSt	10,0-80,0	2,5
Teneur en eau	m/m%	20-35	<0,1
pH	-	2,0-3,7	-
Teneur en solides et cendres	m/m%	0,02-1,2	<0,1
Analyse élémentaire (base sèche)			
С	m/m%	48-60	86,3
Н	m/m%	5,9-7,2	12,8
0	m/m%	34-45	-
Ν	m/m%	0-0,3	-
S	ppm	60-500	0,9
Cl	ppm	3-100	-
K+Na	ppm	10-330	_

Tableau 5 : Propriétés physico-chimiques d'une bio-huile de pyrolyse (moyenne feuillus et conifères) comparées à une coupe gazole adapté de ^[24]

Quelle que soit la source de la biomasse, les bio-huiles^[81] de pyrolyse ont des propriétés physicochimiques éloignées des hydrocarbures et plus particulièrement d'une coupe gazole. Ces différentes propriétés vont directement impacter l'usage potentiel de ces bio-huiles. Outre la présence de particules solides (pouvant majoritairement être filtrées), les deux caractéristiques macroscopiques les plus néfastes sont la teneur en eau et la présence d'éléments oxygénés.

- L'eau découle directement de la pyrolyse de la biomasse lignocellulosique, qui, malgré des étapes de séchage préalables^[26], contient environ 10 m/m% d'eau avant l'introduction dans le pyrolyseur. Par ailleurs, la déstructuration de la matière via les mécanismes de pyrolyse (partie 2.1.3) va induire des réactions de ruptures de liaisons hydroxyles augmentant la désoxygénation sous forme d'eau. Dans l'industrie du raffinage pétrolier, l'eau est un élément présent lors de l'extraction du pétrole mais est immédiatement séparé par décantation en amont de la première distillation atmosphérique. La présence d'eau dans les bio-huiles de pyrolyse est problématique pour les procédés de traitements existant car elle entraine une immiscibilité des hydrocarbures mais aussi une désactivation des catalyseurs hétérogènes utilisés (ce point sera détaillé dans la partie 3.1.1).

- Le second élément est la forte teneur de l'élément oxygène (jusqu'à 45 m/m% en base sèche). L'oxygène est présent au sein de composés organiques dont les structures seront détaillées dans la partie 2.2.2). Les composés organiques oxygénés vont induire macroscopiquement une viscosité importante (formation de liaisons hydrogène), une immiscibilité avec les hydrocarbures (faiblement polaires) ou encore une acidité importante (risque de corrosion des installations).

2.2.2. Analyses moléculaires

Les analyses à l'échelle moléculaire des bio-huiles sont généralement issues de techniques héritées de l'industrie pétrolière ou agroalimentaire. Le choix de techniques d'analyses pertinentes des bio-huiles ou de leurs effluents de conversion est prépondérant et fait l'objet de très nombreuses publications en grande partie reportées dans la revue de Kanaujia *et al.*^[86] et de Michailof *et al.*^[87] Les techniques plus avancées telles que la chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle (GCxGC) ou encore la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), donnent accès à une description plus fine des familles chimiques présentes dans les bio-huiles. On distingue ainsi les analyses spectroscopiques et chromatographiques.

Analyses spectroscopiques

Les analyses spectroscopiques par RMN ou par Infra-rouge permettent une caractérisation non destructive de l'échantillon.

- La Résonance Magnétique Nucléaire du carbone (¹³C RMN) : La technique est utilisée pour la caractérisation et la quantification des liaisons chimiques carbonées présentes dans les bio-huiles ^{[81][88][89]}. La Figure 11, adaptée d'une étude du groupe de Meier^[90] montre l'intérêt de cette technique de caractérisation globale de la lignine pyrolytique.



Figure 11 : Caractérisation de lignines pyrolytiques ¹³C RMN, adaptée de Meier^[90]

Ainsi, il est possible de juger l'impact de la source de biomasse lignocellulosique et les conditions opératoires (par exemple, comparaison de la pyrolyse lente et rapide ^[91]) sur la distribution de chaque famille. Par ailleurs, certaines études utilisent cette technique comme descripteurs de conversion des fonctions chimiques présentés par la Figure 11 ^{[92][93]}. Cependant, la Figure 11 (zone des composés aromatiques) montre que la ¹³C RMN ne permet pas une description fine de molécules en raison du chevauchement des pics pour certains déplacements chimiques. Des études^{[92][94]} recourent à la technique de HSQC (Heteronuclear Single Quantum Coherence) correspondant à une analyse couplée de RMN du carbone (¹³C) et du proton (¹H). Cette analyse (Figure 12) se présente sur un graphique orthogonal dont l'axe des abscisses correspond à une analyse ¹H et l'axe des ordonnées à une analyse ¹³C^[95]. Cette technique permet d'attribuer plus finement les fonctionnalités, notamment on pourra distinguer et suivre les groupes syringylique, guaicyliques et phénoliques.



Figure 12 : Analyse HSQC d'une lignine pyrolytique [92]

Analyses spectrométriques : FTICR-MS [96]-[106]

L'analyse FTICR-MS (pour Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance – Mass Spectrometer) est une technique spectrométrique utilisée pour l'analyse des bio-huiles de pyrolyse car elle permet la détermination de masses moléculaires de composés avec une résolution supérieure à 10^6 (contre 10^2 pour un spectromètre de masse couplé à un chromatographe).

La caractérisation d'une bio-huile par FTICR-MS permet donc la détermination fine de masses moléculaires et de proposer, aux erreurs de détections près (inférieures au ppm), des formules chimiques $C_aH_bO_cN_dS_e$ des composés correspondants^[98]. Pour l'analyse d'une bio-huile, l'ensemble des composés dont la formule chimique a été attribuée peut ensuite être reporté sur un équivalent du diagramme de Van Krevelen qui sera présenté sur la Figure 14.

Techniques de Chromatographie en phase liquide

- Chromatographie en phase liquide haute performance (HPLC) :

La conservation de l'état liquide pour l'analyse permet de quantifier des espèces thermosensibles telles que les carbohydrates (lévoglucosan^[107] ou des dérivés du D-glucose). Cependant, la chromatographie liquide à une dimension présente aussi des limites de séparation nécessitant le développement de la chromatographie à deux dimensions. L'apport d'une seconde dimension permet d'augmenter fortement le pouvoir séparatif^{[108][109]}. Cependant, son utilisation est marginale dans le domaine de l'analyse des bio-huiles de par un travail d'identification fastidieux. En effet, la détection par spectrométrie de masse en chromatographie liquide ne bénéficie pas de l'expérience de la bibliothèque de composés de la chromatographie gazeuse et l'utilisation préalable de composés étalon est obligatoire.

- Chromatographie d'exclusion stérique (SEC ou GPC) :

Cette technique permet la séparation d'espèces selon leur volume hydrodynamique par élution dans des colonnes en séries et de diamètres poreux calibrés allant de 10^2 Å à 10^5 Å et plus. En sortie de colonne, l'effluent pénètre dans des détecteurs R.I. ou U.V.. Le premier détecteur, dit « universel » permet de détecter l'ensemble des espèces miscibles dans le solvant d'élution. Le détecteur U.V. est plus spécifique et permet la détection de fonctions chimiques selon la longueur d'onde choisie [110][111][112] allant jusqu'à 3 000 g/mol équivalent Polystyrène.

Analyses Chromatographiques : chromatographie gazeuse 1 et 2 dimensions

La chromatographie gazeuse est une technique largement utilisée pour la caractérisation moléculaire des bio-huiles ^{[113]-[119]}. La littérature est en constante recherche de paramètres optimaux permettant une séparation correcte des composés tout en limitant la dégradation thermique de certains composés au moment de la vaporisation de l'échantillon ^{[81][120]}. La diversité des fonctions chimiques abordée par les techniques d'analyses spectrométriques est aussi retrouvée par chromatographie gazeuse. Ainsi, Marsman et Wildschut ont évoqué la présence probable de plus de 350 composés par GC 1D ^[121]. Cependant, nombre d'entre eux ne sont pas identifiables avec certitude de par le manque de comparaisons avec des étalons fournis par l'identification MS. La GC-FID/MS est confrontée à deux limites techniques récurrentes :

- De par la nécessaire vaporisation de l'échantillon dans l'injecteur, certaines espèces de haut poids moléculaire vont, soit se déposer sous forme de solide dans l'injecteur, soit subir un craquage thermique faussant ainsi l'analyse. Comme indiqué par la Figure 14, certains composés peuvent présenter une masse moléculaire pouvant aller jusqu'à 10 000 g/mol eq. PS. ^{[110][111][112]}. Ces espèces sont principalement représentées par des oligomères de sucres ou des espèces aromatiques condensées.

Chapitre I : Etude bibliographique

- Le nombre important de composés détectés tend à provoquer des co-élutions c'est-à-dire un manque de séparation de la colonne entrainant la détection de composés confondus à un même temps de rétention. Ceci provoque non seulement un manque d'identification mais aussi un biais dans la quantification d'une aire égale à la contribution de plusieurs composés.

Afin d'améliorer la séparation, la technique de chromatographie à deux dimensions a été proposée pour l'analyse des bio-huiles. Cette technique, de chromatographie gazeuse, met en jeu deux colonnes de polarités et de tailles différentes séparées par un modulateur. Aussi appelée GCxGC-FID/MS ^{[122][123][124]}, elle permet d'augmenter la séparation des composés en alternant généralement une colonne polaire avec une colonne apolaire.

La Figure 13 illustre un chromatogramme provenant de l'analyse d'une bio-huile de pyrolyse de hêtre par une chromatographie gazeuse deux dimensions (montage normal). En considérant la projection sur l'axe des abscisses (assimilable à la séparation permise par une analyse GC 1 dimension), on remarque clairement le chevauchement de certaines espèces éluées dans la seconde dimension.



A-acides, B-aldéhydes et cétones, C-furanes, D-guaiacols et syringols, E: sucres, F-phenols, G-alkylbenzènes, H-hydrocarbures et I-inconnu Figure 13 : Analyse GCxGC-MS (montage normal) d'une bio-huile de pyrolyse de

hêtre[121]

Comparaison de techniques analytiques

L'étude de Charon et al. ^[125] (Cf. Figure 14) illustre la diversité de ratios atomiques O/C selon des molécules identifiées par leur masses moléculaires. La FT-ICR/MS est la technique la plus précise mais aussi la plus complexe à étudier dans le cadre d'une étude mécanistique. En effet, plus les masses moléculaires des composés détectés sont élevées, plus les structures hypothétiques sont nombreuses.



Figure 14 : Ratio C/O en fonction de la masse molaire des espèces détectées dans une phase aqueuse d'une bio-huile par ESI(+)-FT-ICR/MS (bleu), GC-FID/MS (verte) Analyse d'une bio-huile entière analysée par GC-FID/MS (rouge) ^[125]

Ainsi, la chromatographie en phase gazeuse (1D), qui est la technique la plus utilisée dans la littérature, permet au mieux de déterminer environ 40 % en poids d'une bio-huile (composés volatils). Par contre, cette analyse moléculaire rencontre des limites en présence de composés thermosensibles (carbohydrates) dont certains (environ 15%) sont seulement quantifiables par chromatographie en phase liquide ^{[125][126][127]}.

2.2.3. Techniques d'extractions

Les techniques analytiques présentées tout au long des parties 2.2.1 et 2.2.2 démontrent la complexité des bio-huiles. De par la variété des groupements fonctionnels (cf. Figure 12 et Figure 13) et le caractère colloïdal (Figure 10) des bio-huiles, la préparation des échantillons permet d'enrichir des analytes ou d'éliminer des espèces perturbatrices. Ces dernières peuvent être, par exemple, des résidus solides (posant des problèmes techniques d'injection) ou encore de l'eau. La littérature s'est penchée sur différentes approches physico-chimique de préparation.

Une revue détaillée de Kanaujia *et al.*^[128] résume l'ensemble des techniques mises en œuvre dans ce domaine. Les plus anciennes sont la filtration, la centrifugation et la démixtion de la phase organique par ajout d'eau. Alors que les deux premières techniques permettent une séparation des matières solides ou visqueuses l'ajout d'eau permet l'obtention d'une phase organique (contenant principalement des dérivés de la lignine^[128]) et une phase aqueuse (principalement composée d'alcools, d'acides, de carbohydrates et d'espèces furaniques). Cette dispersion peut être illustrée dans un premier temps par la Figure 15 (gauche)^[129] présentant un diagramme de démixtion. Ainsi, selon la teneur en eau introduite (axe des abscisses), une démixtion pourra être observée pour cette bio-huile à partir de 25 m/m%. Par exemple, en introduisant 50 m/m%, une phase organique est formée contenant 72 m/m% de produits organiques et une phase aqueuse contenant 75 m/m% d'eau^[129].



Figure 15 : Diagramme de phases adapté de ^[129] (gauche) - Hydrophilicité relative de composés oxygénés de ^[130] (droite)

Par la suite Brigdwater *et al.* ^[130] (Figure 15, droite) proposent une hydrophobicité relative des classes de composés oxygénés permettant de comprendre la distribution des produits organiques lors d'une démixtion. Très tôt, il est apparu indispensable de fractionner les bio-huiles avant leurs analyses. Ainsi, Maggi et Delmon^{[131]-[134]} décrivent une méthode de fractionnement mettant en œuvre successivement du tétrahydrofurane, du dichlorométhane et une solution aqueuse de soude.

Plus récemment, les équipes de A. Oasmaa et de K. Sipila du laboratoire finlandais VTT, ont publié des études^{[135][136]} de fractionnements à l'eau suivies d'une extraction au diéthyléther (fraction hydro-soluble) ou au dichlorométhane (fraction hydro-insoluble). Cette méthode, largement reconnue par la littérature est présentée par la Figure 16.



Figure 16 : Schéma de fractionnement par solvants [136]

Il en résulte ainsi cinq fractions dont la composition simplifiée (cf. Tableau 6) permet une analyse plus détaillée que celle présentée dans le paragraphe précédent.


Tableau 6 : Composition des fractions d'une bio-huile de pyrolyse obtenue parextraction de solvants[137]

La fraction soluble dans l'eau contient ainsi les acides carboxyliques courts (acides formique et acétique), et les alcools. Par la suite, dans cette fraction, on distinguera les composés solubles dans l'éther (des phénols et dérivés, des furanes, des aldéhydes et des cétones) et insolubles (dérivés de sucres et carbohydrates tel que le lévoglucosan). La fraction hydro-insoluble de l'huile de pyrolyse, aussi appelée « lignine pyrolytique », est constituée de composés solubles dans le dégradation de la lignine. De même, sont discriminés les composés solubles dans le dichlorométhane (bas poids moléculaire) et insolubles (haut poids moléculaire). Cette dernière étape de fractionnement est cependant difficile à mettre en œuvre. Ces schémas de fractionnement ont inspiré d'autres travaux [119][138] présentant de multiples strates d'extraction permettant une plus grande sélectivité. Cependant, la multiplication des étapes pose un enjeu de pollution de la charge et de dilutions importantes.

2.3. Instabilité au stockage

L'instabilité au stockage des bio-huiles est un verrou scientifique et technique important du procédé. Il existe de nombreuses techniques d'observation du vieillissement mentionnées ^[139] dans la littérature dont principalement la mesure de viscosité. Celles-ci interviennent, soit au cours d'un stockage prolongé, soit à la suite d'un vieillissement rapide provoqué. Dans ce dernier cas, le stockage est volontairement effectué dans des conditions sévères pour la bio-huile (hautes températures, oxygénation). Ces études proposent ainsi des équivalences de vieillissement permettant d'évaluer la stabilité au stockage d'une bio-huile sur plusieurs mois. Ainsi, Diebold et Czernik ^{[140][141]} furent les premiers à proposer des corrélations par la détection de réactions similaires observées lors de vieillissements réels et provoqués. Par exemple, pour une bio-huile venant d'un bois dur, un stockage de 3 mois à 37°C aurait le même impact (tout autre paramètre restant égal par ailleurs) qu'un stockage de 4 jours à 60°C. L'effet du couple temps/température de stockage sera discuté par la suite. Le laboratoire VTT a étudié au travers de nombreuses publications ^{[142][143][144]} un stockage à 80°C pendant 24 h permettant de simuler le vieillissement d'une bio-huile stockée une année à l'air libre et à température ambiante.

2.3.1. Facteurs favorisant l'instabilité

Temps de stockage

D'un point de vue macroscopique, l'évolution de la bio-huile est sensible les six premiers mois de stockage ^[145] avec une augmentation rapide de sa viscosité (doublement en 80 jours à 40°C), de la densité mais aussi de la masse moléculaire moyenne^{[145][146][147]}. D'un point de vue macroscopique, il est aussi possible d'observer une décantation de deux phases après 6 mois de stockage à température ambiante entraînant la formation d'une fraction légère riche en oligomères et une phase lourde aqueuse contenant des composés organiques polaires. Une différence de polarité^[148] entre composés hydrophiles (alcools, carbonyles, acides) et hydrophobes (oligomères, esters) peut être la résultante de réactions de polymérisation, notamment entre des espèces carbohydrates et carbonyles. A température ambiante, la Figure 17 Oasmaa et al. ^{[145] [146]} présente un accroissement de la fraction lignine pyrolytique (fraction insoluble à l'eau) ainsi que la correspondance entre la disparition de composés hydrophiles (aldéhydes, cétones et sucres) et l'apparition d'insolubles à l'eau.



Figure 17 : A gauche [145] : Evolution des fractions d'une bio-huile au cours du temps -A droite [146] : Suivi de composés hydrophiles et hydrophobes

Afin de s'affranchir de l'étape de fractionnement et du dosage sélectif proposé par Oasmaa^{[145][146]}, l'équipe de Ragauskas^[149] a comparé les vieillissements accélérés et naturels de deux sources de biomasse par analyse RMN du carbone. Ces observations sont concordantes avec l'étude d'Oasmaa^{[145][146]} et s'accordent sur l'instabilité des espèces peroxydes (générant des radicaux libres) et de la formation d'aromatiques via des espèces carbonyles provenant de la décomposition de carbohydrates.

Température

Une étude proposée par l'Université de Laval^[150] montre l'observation d'une démixtion de la bio-huile avec l'eau (initialement sous forme de micelles) au-delà de 60°C. Ainsi, les micelles stabilisées par des oligomères (jouant le rôle de surfactants) sont dissoutes et la séparation a lieu. Avec l'augmentation de la température, il est donc possible de constater l'apparition d'une phase aqueuse lourde composée d'espèces organiques solubles qui, couplées à l'effet du temps, va favoriser la formation de produits insolubles (lignine pyrolytique)^[151]. Bien qu'industriellement coûteux à mettre en œuvre, le suivi à -16,5°C indique le net ralentissement du vieillissement^[146]. D'autres paramètres ont un effet de synergie sur l'instabilité des bio-huiles : la teneur en eau ^{[146][152]} dans la bio-huile, la présence d'espèces inorganiques ^[150] ou encore l'oxydation par l'air dissout ou contenu dans le réservoir de stockage ^[153].

2.3.2. Mécanismes réactionnels identifiés lors des études de vieillissement

Malgré la complexité des bio-huiles, les études sur leur instabilité ont permis la proposition de mécanismes. Parmi ces facteurs, le temps et la température de stockage semblent les plus impactant car ils affectent la cinétique et l'équilibre des réactions présentées au Tableau 7.

Réactifs - Remarques	Exemple de réactions
Acides organiques et des alcools formant des esters.	$ROH + R'C'OH R'C'OR + H_2O$
Mélange d'esters : Transestérification	$R\zeta''_{OR'}$ + $R''\zeta'_{OR'''}$ + $R''\zeta'_{OR''}$ + $R''\zeta'_{OR''}$
Carbonyles et eau : hydratation.	$\begin{array}{c} O \\ RCR' + H_2O \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} OH \\ RCR' \\ OH \end{array}$
Aldéhydes et alcools : hémiacétylation (non catalytique).	ROH + R'C H H R'C - H OH
Aldéhydes et alcools formant des acétals et de l'eau : acétylation	$2ROH + R'C' \qquad \blacksquare \qquad R'C-H \qquad + H_2O$
Phénols et polyalcools	$(n+2) \bigcirc OH + (n+2) H_2 C \bigcirc OH \\ OH & \longrightarrow OH & CH_2 & OH \\ OH & & OH & CH_2 & OH \\ OH & & OH & CH_2 OH & OH \\ OH & & OH & CH_2 OH \\ OH & OH & OH \\ OH & OH & OH \\ OH & OH &$
Décarboxylation/décarbonylation. Formation de CO/CO ₂	$\begin{array}{cccc} 0 & R & O \\ C & -C & -C \\ HO & R' & OH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{cccc} R & -O \\ R' & OH \end{array} + CO_2$
Aldéhydes et eau : homopolymérisation. Formation d'oligomères et de résines.	nRC + H2O + H2O + H(-CO-) _n OH H R

Tableau 7 : Instabilité : exemples de mécanismes réactionnels identifiés [152][154]

2.4. Conclusions intermédiaires

Dans cette partie nous avons détaillé les procédés de conversion thermochimique de la biomasse lignocellulosique par pyrolyse flash. Formant une phase liquide, ces bio-huiles font l'objet d'analyses macroscopiques et moléculaires (RMN, HPLC, GCxGC-FID/MS ou FT-ICR). Cependant, ces analyses sont confrontées à des problèmes de répétabilité et à l'absence de méthodes normalisées. Les travaux de Milne ^[155] (cf. Figure 18) qui font l'objet de consensus, permettent une synthèse de base à la description moléculaire des bio-huiles.



Figure 18 : Composition moyenne des bio-huiles de pyrolyse [155]

La composition des bio-huiles pénalise leur utilisation directe comme carburant. Pour illustrer cet état, Kersten et Van Swaaij^[156] ont présenté le diagramme de Van Krevelen associé à la biomasse lignocellulosique et aux hydrocarbures. Ainsi, nous observons que les coupes pétrolières sont quasiment dépourvues de molécules oxygénées pour un ratio atomique H/C s'approchant de 2. Une étape de raffinage permettant la désoxygénation de ces bio-huiles est donc nécessaire.



Figure 19 : Diagramme de van Krevelen [156]

3. Hydroconversion catalytique des bio-huiles de pyrolyse

Les études relatives aux bio-huiles de pyrolyse pour la filière des biocarburants ont connu un essor important dès les années 1980^[157]. Dans le cadre de cette thèse, nous nous concentrerons sur l'hydroconversion catalytique effectuée entre 200 et 350°C sous une pression d'hydrogène comprise entre 100 et 300 bar. Ce procédé met en œuvre des catalyseurs hétérogènes très variés, aussi bien pour les phases actives (à base de molybdène, de métaux nobles, à l'état réduit ou sulfuré...), que pour les supports (alumine, graphite, oxyde de titane ou de zirconium...). L'hydroconversion catalytique a pour objectif l'élimination totale ou partielle de l'oxygène contenu dans les bio-huiles de pyrolyse (entre 30 et 45 m/m% hors phase aqueuse selon la provenance). Du fait de la grande variété de composés oxygénés présents dans les bio-huiles, nous verrons que de multiples réactions peuvent avoir lieu (cf. Figure 20), telles que les réactions de décarboxylation, de décarbonylation, d'hydrogénation-hydrogénolyse, aldolisation, condensation, etc...



Figure 20 : Exemples de réactions en conditions d'hydroconversion - adaptée de [158]

La présence de CO et CO₂ peut aussi entraîner des réactions équilibrées avec l'hydrogène et l'eau : Réaction de Water-gas-shift^[159] :

$\rm CO + H_2O \iff \rm CO_2 + H_2$	$\Delta_{\rm R} {\rm H}^\circ = -41 \ {\rm kJ/mol} \ {\rm a} \ 298 \ {\rm K}$	Eq. (1)
Réactions de méthanation ^[160] :		
$\rm CO + 3H_2 \Leftrightarrow CH_4 + H_2O$	$\Delta_{\rm R} {\rm H}^{\circ}$ = -206 kJ/mol à 298 K	Eq. (2)
$\rm CO_2 + 4H_2 \Leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$	$\Delta_R H^\circ$ = -165 kJ/mol à 298 K	Eq. (3)

Dans nos conditions de température, les réactions de reformage à la vapeur des aromatiques et du méthane seront négligées. Parallèlement au développement de la technologie de pyrolyse de la biomasse, il est apparu indispensable de mettre en œuvre une étape d'hydrodésoxygénation (HDO). Inspirées des procédés d'hydrotraitement avec un catalyseur de type Ni(Co)MoS à haute pression (supérieures à 100 bar d'hydrogène) et haute température (supérieures à 350°C), les limites de ce procédé ont rapidement été détectées, notamment en raison de la formation de coke. Véritables verrous scientifiques, les phénomènes d'instabilité sont mentionnés dans le premier brevet d'Elliott^[161] relatif au raffinage de bio-huiles de pyrolyse en 1989. L'objet du brevet était alors de travailler à des températures plus modérées qu'une hydroconversion conventionnelle (de 250 à 300°C) permettant ainsi une stabilisation des réactions. Actuellement, des verrous subsistent^{[162][163][164]} telle que la

compréhension des mécanismes réactionnels. De par la complexité des bio-huiles rendant difficile l'utilisation de techniques d'analyses moléculaires, aucune étude mécanistique d'hydroconversion n'a été publiée. Ainsi, les résultats annoncés sont de type macroscopique via l'observation de rendements des phases liquides (organique ou aqueuse) et gazeuse, de taux de désoxygénation, de la nature chimique des composants par analyse multi-technique selon les paramètres du procédé.

Les principaux laboratoires étudiant ce domaine sont : Aston University (UK), Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) faisant partie du National Advanced Biofuels Center (DOE-USA), Ensyn technologies (Canada), Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus - VTT (Finland), IRCELYON (France), BTG (Pays-bas), University of Groningen (Pays-bas) ou encore University of Twente (Pays-bas).

La partie 3 de ce chapitre sera consacrée à un résumé des paramètres opératoires étudiés dans la littérature : la nature du catalyseur, la température, la pression et le temps de la réaction.

3.1. Choix du catalyseur hétérogène

3.1.1. Prérequis

Le catalyseur a pour objectif la promotion des réactions d'hydroconversion (cf. Figure 20) tout en assurant des performances stables dans le temps. Dans une revue très complète, Bartholomew^[165] classifie six phénomènes de désactivation d'un catalyseur : l'empoisonnement, l'encrassement, la dégradation thermique, la formation de composés gazeux lors de phases de transport, des réactions gaz/solide ou solide/solide et l'attrition. Ces phénomènes, qu'ils soient de nature chimique, mécanique ou thermique, peuvent tous intervenir lors de l'hydroconversion et vont avoir un impact réel sur la faisabilité d'un procédé.

Dépôts

Dans le cas spécifique des procédés étudiés dans ce rapport, l'encrassement du catalyseur peut prendre forme, soit par du cokage, soit par un dépôt métallique (métaux alkalins). La conséquence de ce phénomène sera l'obstruction de tout ou partie des pores du catalyseur. Le cokage est la conséquence directe de l'instabilité des bio-huiles et des phénomènes de condensations et s'illustre par la formation d'une couche ou d'un dépôt de carbone désigné sous le terme générique « coke ». Ce cokage est favorisé par des supports aux propriétés acides de Lewis (tel l'alumine) ou de Bronsted (tel les zéolithes) ^[166]. Cette tendance a été remarquée très tôt par Appleby^[167] corrélant les propriétés acides d'un support ($Al_2O_3 > TiO_2 > ZrO_2$) à la formation de « coke » à la surface par des molécules aromatiques condensées. C'est pourquoi certains supports de faible acidité (C ou SiO₂) ont été testés généralement avec des métaux nobles.

Ce sujet a été aussi récement abordé par Ciddor *et al.*^[168] qui présente dans une revue les catalyseurs des réactions d'estérification des bio-huiles. Pour cette réaction équillibrée dont la production d'eau in-situ est défavorable, les auteurs préconisent l'utilisation de supports hydrophobes et une promotion de l'adsoption des composés organiques.

Par ailleurs, une autre source de dépôt provient de métaux alcalins^[169], contenus sous forme de traces (entre 10 et 400 ppm) dans les bio-huiles de pyrolyse. Sur des catalyseurs de type NiMo/Al₂O₃ et CoMo/Al₂O₃, on recense par ordre de pouvoir désactivant: le sodium, le calcium, le fer, le magnésium et le potassium^[170]. Enfin, comme tout solide, les catalyseurs sont sujets à des phénomènes d'attrition mécanique qui conduisent à une perte de l'activité globale.

Stabilité hydrothermale

L'alumine est un support largement utilisé dans le domaine de l'hydroconversion des bio-huiles mais présente des propriétés mécaniques amoindries en présence d'eau (en particulier acide) et en température. Lors de l'étude de l'hydroconversion du 4-méthyl phénol, Laurent et Delmon^[166] ont ainsi observé la chute de 66 % de l'activité d'un catalyseur NiMo/ δ -Al₂O₃ en présence d'eau sous haute pression et température (T = 360°C et P = 70 bar). Ainsi, l'hydratation de l'alumine conduit à des transformations structurales en boehmite (AlOOH) y compris à température ambiante^{[171][172]}. La formation de boehmite peut être limitée par la formation de coke. Ainsi Pham et al.^[171] démontrent que l'ajout contrôlé d'une couche de carbone sur un catalyseur Pd/Al₂O₃ permet de retarder la formation de boéhmite lors d'une réaction d'hydrogénation de l'isopropyle.

3.1.2. Choix du support

Face aux différents prérequis cités, le choix du support catalytique est donc de première importance. Les objectifs du support sont de disperser de manière homogène la phase active et de favoriser la diffusion des espèces réactives. Actuellement les supports les plus reportés dans la littérature^{[173][174]} ^[175] pour les procédés d'hydroconversion sont Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, C, SiO₂ ou encore les oxydes mixtes Al₂O₃-SiO₂, CeO₂-ZrO₂ et TiO₂-ZrO₂. Il est important de noter la difficulté de distinguer expérimentalement l'effet de chacun de ces paramètres ce qui alimente des controverses.

Texture et dispersion de la phase active

L'effet de la texture et de la dispersion de la phase active sur les performances de l'hydroconversion des bio-huiles est un sujet n'ayant pas encore fait état d'un concensus. De très nombreuses études ont été menées sur molécules modèles ou sur bio-huiles réelles afin de démontrer les effets du support^{[176]-^[179]. Plus récemment, avec la publication de deux thèses consécutives, l'université de Groningen a testé de nombreux supports. Wildshut^[180] a ainsi étudié les catalyseurs Ru/TiO₂, Ru/C et Ru/ δ-Al₂O₃ et Ardiyanti^[181] les catalyseurs (réduits) NiCu sur CeO₂-ZrO₂, ZrO₂, SiO₂, TiO₂ et C. Dans des conditions de préparations identiques, les surfaces spécifiques développées par les supports vont permettre un chargement et une dispersion plus ou moins importante de la phase active. On peut donc remarquer que la surface spécifique développée par un support carbone est bien supérieure.}

Catalysts	Ni/Cu loadings (wt.%)	Specific area (S _{BI}	surface _{ET} , m ² /g)
NiCu/TiO ₂	9.1/3.1	31	
NiCu/CeO2-ZrO2	7.5/3.6	70	
NiCu/ZrO ₂	8.0/3.5	73	
NiCu/CRH	17.1/7.1	583	
NiCu/Sibunite	17.8/8.1	262	[404]
$NiCu/\delta-Al_2O_3$	16/2	90	Adapté de ^[181]

 Tableau 8 : Impact de la surface spécifique sur le chargement d'une phase active

 NiCu [181]

Le carbone est un support présentant une surface spécifique très grande (cf. Tableau 8) mais ne possède pas une résistance mécanique adéquat pour un procédé industriel où les catalyseurs sont soumis à de l'attrition.

Comme explicité précédemment, la phase active NiCu présente des performances intéressantes. Les deux graphiques suivants illustrent l'impact de la nature du support.



Figure 21 : A gauche : Diagramme de van Krevelen obtenu avec NiCu/divers supports A droite : Relation entre le ratio H/C d'une bio-huile hydrotraitée et l'hydrogène consommé (batch à 350°C, 3 h, 200 bar)^[181]

Au vu de la Figure 21, il est difficile de conclure de l'effet du support car chaque catalyseur présente un chargement différent en NiCu (cf. Tableau 8). Bien que ces paramètres ne soient pas découplés, les auteurs concluent cependant sur la meilleure performance des supports TiO_2 , ZrO_2 et δAl_2O_3 en raison de l'obtention d'un ratio Ni/Cu plus grand qu'avec un support au carbone.

3.1.3. Choix de la phase active

Deux familles de phases actives sont principalement étudiées dans la littérature : les catalyseurs à base de sulfure de molybdène et les catalyseurs à base de métaux nobles. Ardiyanti^[182] a effectué un screening étendu pour le ruthénium, le platine, le palladium et le rhodium (cf. Figure 20).



Figure 22 : Rendement en huile et taux de désoxygénation (extrait à sec). Hydroconversion d'une bio-huile pour divers catalyseur (350°C, 200 bar, 4 h)^[182]

Bien qu'ils aient montré des performances accrues (rendement en phase organique, désoxygénation) par rapport à des phases sulfures conventionnelles (CoMoS et NiMoS), les catalyseurs à base de ruthénium et palladium présentent un coût important mettant en défaut la viabilité économique du procédé.

Le sulfure de molybdène est la phase active historiquement utilisée en hydrodésulfuration (HDS) pour ses propriétés hydrogénantes et désulfurantes^{[183][184]} tout en conservant une résistance à l'empoisonnement au soufre notamment. Le sulfure de molybdène est employé de préférence promu

Chapitre I : Etude bibliographique

avec du cobalt ou du nickel qui permet d'augmenter l'activité catalytique et la sélectivité. Ces catalyseurs d'hydrotraitement ont été utilisés avec succès en hydrodésoxygénation permettant ainsi d'obtenir des degrés de désoxygénation (rapport entre la quantité d'élément oxygène dans le produit et dans la charge) proches de 100 % pour des catalyseurs CoMoS/Al₂O₃ ou NiMoS/Al₂O₃^[185].

A titre d'exemple, V.N. Bui et al.^[186] ont confirmé l'effet promoteur du cobalt sur une phase active MoS₂ lors de l'hydroconversion (HDO) du guaiacol, molécule représentative de la fraction lignine d'une bio-huile. Les tests utilisant des catalyseurs massiques ont montré l'augmentation par un facteur 6 de la cinétique de conversion en considérant un gramme de catalyseur (soit une augmentation de 12 par atome de molybdène). Les mêmes résultats ont été obtenus pour des catalyseurs supportés sur alumine. De plus, le schéma réactionnel de l'hydroconversion d'une molécule de guaiacol se trouve orienté vers une désoxygénation directe en présence de cobalt, contrairement au catalyseur MoS₂ favorisant les réactions d'hydrogénation du cycle aromatique suivies d'une déshydratation.

La sulfuration est la méthode d'activation majoritairement utilisée pour la constitution des phases actives mais son maintien nécessite un apport régulier de soufre dans le milieu réactionnel pendant l'hydroconversion. La sulfuration du catalyseur peut être effectuée avant le chargement dans le réacteur ou in-situ. Dans le cas où la charge ne contient pas assez d'élément soufre, ce qui est le cas des bio-huiles de pyrolyse, il est nécessaire d'approvisionner le milieu avec un agent sulfurant, tel que par exemple, le diméthyldisulfure (DMDS), ou directement du sulfure d'hydrogène (H₂S). Cependant, il s'avère que l'emploi de ce type de composés provoque un effet inhibiteur des réactions d'hydroconversion ^{[187]-[191]}. L'inhibition et la désactivation des catalyseurs seront abordées dans la suite de cette partie.

Une alternative à la sulfuration de ces phases actives est leur réduction sous hydrogène permettant ainsi d'éviter l'introduction d'un nouvel élément chimique lors d'études fondamentales. Compte tenu des différences entre les phases métalliques, peu d'études comparent l'activité et la sélectivité d'un catalyseur réduit et sulfuré. En étudiant l'hydrodésoxygénation du benzofurane avec un catalyseur NiMo/Al₂O₃, Bunch et Ozkan^[192] ont montré que la réduction favorisait les réactions d'hydrogénation. A l'opposé dans les mêmes conditions, la voie d'hydrogénolyse est favorisée pour le catalyseur sulfuré. Plus récemment, Parapati et al.^[194] ont comparé un catalyseur CoMo/Al₂O₃ réduit et sulfuré à iso-conditions opératoires (hydroconversion en lit fixe à 350°C à 100 bar d'H₂). Les auteurs se sont focalisés sur des caractéristiques macroscopiques de la phase organique obtenue (teneur en acides ou encore du pouvoir calorifique) et préconisent l'utilisation d'un catalyseur sulfuré.

Outre ces divergences, la composition de la charge étudiée pose aussi la question de l'adsorption compétitive des réactifs sur les sites catalytiques. Ce sujet est encore mal compris actuellement car très difficile à observer à l'échelle expérimentale. Des techniques de spectroscopie IR operando sont en cours de développement^{[195][196][197][198]} afin de suivre spécifiquement l'évolution d'espèces réactives sur la phase métallique. Certains calculs DFT (Density Dunctional Theory)^[199] se proposent de comparer les énergies d'adsorption du guaiacol et de composés dérivés de sucres sur une phase active au Ruthénium. Les auteurs expliquent la chute de la conversion du guaiacol lors de l'ajout de furfural ou de 5-HMF par leur adsorption préférentielle sur la phase active.

3.2. Paramètres opératoires

3.2.1. Effet de la température

La température est un paramètre clé lors de l'hydroconversion de bio-huiles de pyrolyse. Venderbosch et Heeres^[200] ont formalisé la compétition de deux voies réactionnelles (cf. Figure 23).



Figure 23 : Compétition des réactions thermiques et d'hydroconversion^[200]

• Généralement appelées polymérisation par un abus de langage, ces voies mènent à la formation de molécules de haut poids moléculaire (ou macromolécules). Ces réactions deviennent importantes dès 80°C et sont mises en exergue en l'absence de catalyseur et/ou d'hydrogène. La production de ces espèces entraîne la formation d'une phase aqueuse (15 à 35 m/m%), d'une phase organique (55 à 65 m/m%) et d'une phase gazeuse (0 à 10 m/m%). Ces réactions permettent la désoxygénation du liquide mais restent néfastes pour le procédé par la formation de macromolécules solubles puis de résidus solides. Ce comportement a été étudié dans le cadre du procédé HPTT (High Pressure Thermal Treatment) correspondant au chauffage d'une bio-huile de pyrolyse en l'absence de catalyseur ou d'hydrogène. Les mécanismes réactionnels ainsi que les espèces provoquant la démixtion de la bio-huiles sont actuellement peu étudiés dans la littérature ^{[162][201]}. Cependant, tous s'accordent sur la cinétique rapide de ces réactions y compris à basse température. Nous verrons que ceci est le verrou technologique majeur à l'hydroconversion directe des bio-huiles.

• Les réactions d'hydroconversion^[162], citées plus haut (cf. Figure 20), permettent la désoxygénation. Afin de parer aux problèmes de cokage, l'université de Groningen (avec l'équipe de Venderbosch et Heeres) ou encore le NREL (avec l'équipe de French et Baldwin ^[202]) ont développé un procédé d'hydrodésoxygénation catalytique à deux étapes. La première étape appelée « *Mild HDO* », ayant des températures comprises entre 225 et 275°C, est supposée permettre la stabilisation de la bio-huile par l'hydroconversion préalable des précurseurs de réactions de condensations. Récemment confirmée par Boscagli *et al.* ^[203] par analyse RMN, la première étape à 250°C permet de convertir majoritairement les composés carbonylés ou les insaturations de type C=C provenant de produits intermédiaires. Après séparation de la phase aqueuse, l'huile récupérée est alors une seconde fois hydrotraitée (« *Deep HDO* ») à une température croissant progressivement de 350 à 400°C. L'augmentation de la sévérité de la conversion (et donc la diminution du taux en oxygène en phase organique) va entraîner une diminution de la production de la phase organique par déshydratation (cf. Figure 24 gauche). Il en résulte une bio-huile plus légère que l'eau avec une viscosité et une masse molaire moyenne plus faible.



Figure 24 : A gauche : Rendement en phase organique obtenu en fonction de sa teneur en oxygène, A droite : Recette après deux étapes d'HDT (Ru/C, 230 bar H₂, T=250/350°C, LHSV = 5,4 à 2,2h⁻¹)^[200]

Lorsque l'hydroconversion ne favorise pas la formation de molécules d'eau via hydrodésoxygénation, le système est monophasique. Cette recette est alors constituée de composés organiques assez oxygénés (hydrophiles) pour maintenir une émulsion stable avec les molécules d'eau. Pour des conditions réactionnelles plus sévères, on pourra constater l'apparition d'une démixtion. Les composés organiques sont alors assez désoxygénés pour être hydrophobes et la quantité importante d'eau produite entraine sa coalescence. Ce phénomène arrive généralement pour des quantités d'eau supérieures à 30 m/m%. On obtient alors une phase organique (mais composée d'une faible proportion d'eau) et une phase aqueuse (ayant entraîné des composés organiques solubles). Visuellement (cf. Figure 24), cela se traduit par une séparation entre la phase aqueuse et organique.



Figure 25 : A gauche ^{[204][205]}: Rendements en gaz selon la température d'hydroconversion, Au centre ^[204]: Distribution de l'élément carbone selon la température d'hydroconversion, A droite ^[206]: Distribution de l'eau libre selon la température de l'hydroconversion

La littérature s'accorde ainsi sur l'effet de la température :

<u>Formation de gaz</u>: La Figure 25 gauche présente la gazéification de la charge par une augmentation de la température. Par exemple, avec un catalyseur Ru/C à 190 bar d'H₂ (4 h à 220-270°C et 2 h à 310°C), de Miguel Mercader^[204] observe l'augmentation de la teneur en CO₂ provenant des réactions de Reverse-WGS et de décarboxylation (-Eq. (1) et (3)), en CO (réaction de décarbonylation ou de WGS

- Eq. (2) et Eq. (1)) et en CH₄ par les réactions de méthanation depuis CO (Eq. (2)) et CO₂ (Eq. (3)). La coupe C2/C3 s'accroît du fait des réactions de désoxygénation de composés légers ou de craquage de composés lourds à des températures importantes.

<u>Distribution du carbone</u>: La Figure 25 au centre indique la distribution des composés organiques. Avec un catalyseur Ru/C et sous 190 bar d'H₂, l'augmentation de la température permet la migration de certaines espèces organiques (par exemple des sucres) désoxygénées de la phase aqueuse vers la phase organique^[206]. Cela se traduit par l'augmentation du taux en carbone et la diminution de la teneur en eau présente dans la phase organique.

<u>Distribution de l'eau libre :</u> La Figure 25 droite montre une diminution de la teneur en eau présente dans les phases organiques et aqueuses. Conformément aux observations de l'équipe de Venderbosch^[200], l'augmentation de la température du procédé induit la formation dans l'huile d'espèces hydrophobes entrainant une chute globale de la polarité de la phase organique. Les auteurs remarquent que cette variation n'entraîne pas la chute du rendement entre la phase aqueuse et la phase organique ce qui tend à prouver la formation de composés organiques dans la phase aqueuse qui, en fin de réaction, se retrouvent dans la phase organique.

3.2.2. Consommation en hydrogène et effet de la pression

Consommation d'hydrogène

Le principal écueil d'une opération de désoxygénation totale d'une bio-huile est la forte quantité d'hydrogène consommée (théoriquement supérieure à 600 NL/kg d'huile)^[180].

En considérant les ratios O/C et C/H présentés dans le diagramme de van Krevelen, l'équipe de Venderbosch^[200] propose une équation théorique générale représentative de l'hydroconversion d'une bio-huile permettant une désoxygénation totale.

 $CH_{1,43}O_{0.56} + 0.543 H_2 \Rightarrow 0.93 CH_{1,8} + 0.42 H_2O + 0.07 CO_2$ Eq. (4)

Cette équation théorique ne prévoit cependant pas la formation de composés gazeux additionnels tels que le méthane, l'éthane et autres coupes d'hydrocarbures légers. La consommation d'hydrogène est aussi minimisée par les composés organiques de type $CH_{1,8}$ correspondant à des espèces aromatiques.

La Figure 26 présente deux voies de conversion : l'HPTT et l'hydroconversion (cf. Figure 23). Les auteurs tracent un graphique d'iso-consommation en hydrogène en normaux litres d'H₂ par kilogramme d'huile. Ainsi, cette représentation permet de prévoir la quantité d'hydrogène théoriquement nécessaire pour un taux de désoxygénation fixé.

Chapitre I : Etude bibliographique



Figure 26 : Diagramme de van Krevelen : Voie de déshydratation notée A, voie dite HPTT notée B, voie d'hydroconversion notée C^[180]

La température affecte aussi la consommation en hydrogène. Pour des temps de résidence faibles, il est difficile de dissocier la consommation d'hydrogène qui aura servi pour les réactions d'hydroconversion et l'hydrogène solubilisé dans la bio-huile. De par la nature thermosensible de la bio-huile, mesurer ce dernier paramètre dans des conditions opératoires est difficile expérimentalement. Une simulation peut donner un premier élément de réponse à l'aide de modèles thermodynamiques de coupes représentatives d'une bio-huile. Une seconde option consisterait à déterminer expérimentalement la solubilité de l'hydrogène dans un mélange de molécules modèles faiblement réactives.

Le graphique suivant présente un résultat expérimental de la thèse de Miguel Mercader et al.^{[204][205]}, qui a remarqué l'augmentation de la consommation en hydrogène avec la température entre 80 et 250°C. La stabilisation de la consommation est l'indication des réactions de polymérisations qui deviennent importantes après 250°C.



Figure 27 : Effet de la température d'hydroconversion sur la consommation en hydrogène, Réacteur batch, Catalyseur Ru/C (5 wt%), P = 120 bar^[205]

Cette constatation confirme donc les observations de Wildshut et Venderbosch^[200] qui notent la diminution de la consommation en hydrogène lors de réactions de condensation. Par ailleurs, ces derniers remarquent l'augmentation de la consommation en H₂ avec la température. La Figure 28 proposée par Ardiyanti^[182], présente la composition élémentaire et le rendement de la phase organique

avec la consommation en hydrogène. Indirectement, cette consommation reflète la sévérité de l'hydroconversion à 175°C, à 225°C, la "Mild HDO" puis la "Deep HDO" (cf. Figure 23).



Figure 28 : Rendements et composition élémentaire en fonction de la consommation d'hydrogène (catalyseur Ru/C)^[182]

La forte diminution du rendement en huile pour l'hydrogénation à 225°C provient de la séparation des phases organique/aqueuse à partir d'une consommation en hydrogène supérieure à 100 Nm³/t de bio-huile. L'oxygène éliminé par des réactions de déshydratation forme des molécules d'eau accroîssant le caractère apolaire de la bio-huile et entraînant la démixtion.

En parallèle de l'hydrogène introduit dans le réacteur, la production d' H_2 in-situ est aussi étudiée. La mise en évidence de cette production est soulignée par Ardiyanti^[182] qui oppose l'équation théorique Eq. (4) tracée en pointillé (cf. Figure 29) « stoichiometric H_2 uptake » à la consommation en H_2 observée pour différentes sévérités d'hydroconversion d'une bio-huile tracée en trait plein.



Figure 29 : Consommation d'hydrogène mesurée selon le degré de désoxygénation obtenu à diverse sévérité des conditions opératoires^[180]

Cependant, les mécanismes de formation d'hydrogène lors de l'hydroconversion ne sont actuellement pas exactement connus. Les théories les plus avancées sur ce sujet sont ébauchées à partir du traitement de molécules modèles représentatives des fractions des bio-huiles et mentionnent la réaction de Water-Gas-Shift (Eq. (1)).

Deux écueils majeurs sont communément admis :

- le nécessaire recours à des températures au moins supérieures à 400°C (domaine du Steam Reforming)^[207].
- La faible sélectivité des catalyseurs généralement utilisés pour ces réactions (à base de Cu et PdZn).

Le recours à des simulations thermodynamiques peut fournir une première explication afin de modéliser la relation entre la température et la composition de la phase gazeuse. Bien que parcellaires, certaines études recourent à l'étude de molécules modèles tels que l'acide acétique ou plus récemment des dérivés de sucres^[208]. Ce sujet sera particulièrement détaillé dans le cadre de l'hydroconversion de composés modèles de ces fractions à basse température au cours de la Partie 4.

Pression totale et pression partielle en hydrogène

Contrairement à la température, l'effet de la pression partielle en hydrogène ainsi que de la pression totale n'est pas un paramètre très étudié dans la littérature. En réacteur fermé la pression partielle d'hydrogène introduite est fonction de la pression totale choisie ainsi que de la pression autogène du milieu (dépendante de la température). Ainsi, la majeure partie des études présentées dans ce rapport ont choisi de fixer une pression totale et une température. La pression totale est fixée, d'une part, afin de conserver le système à l'état liquide (produits légers, phase aqueuse) à la température de réaction et, d'autre part, afin d'assurer la solubilité de l'hydrogène dans la bio-huile.

Une mauvaise régulation de la pression en hydrogène et de la pression totale peut entraîner une vaporisation de composés légers tels qu'un solvant ou la phase aqueuse. Ce phénomène entraîne une concentration du milieu favorisant la polymérisation de fractions lourdes. A l'opposé, une forte pression peut provoquer le passage à l'état supercritique de certaines espèces initialement en phase liquide. Par exemple, l'eau^{[209][210][211][212]} (coordonnées critiques : 22,12 MPa, 373,99°C) voit son produit ionique (caractère acido-basique) et sa constante diélectrique (pouvoir solvatant) chuter par rapport à un état sous critique. Par ailleurs, l'évolution de ces propriétés pour des espèces oxygénées en mélange est mal connu (par exemple, le CO₂ est dans les conditions d'hydroconversion en conditions supercritiques).

Récemment, une équipe de BTG ^[213] a déterminé l'équilibre de phases de l'hydrogène dans une huile de pyrolyse pour des températures allant de 80 à 150°C et pour des pressions jusqu'à 300 bar.



Figure 30 : Solubilité de l'hydrogène dans une bio-huile selon la température et la pression [213]

Pour un système hydrogène/bio-huile, on remarque que la solubilité de l' H_2 augmente avec la pression imposée, mais, conformément à un système hydrogène/eau, elle diminue avec la température (à partir de 75°C). L'hydroconversion des bio-huiles étant effectuée à haute température, il apparaît indispensable de disposer de fortes pressions afin d'éviter un défaut d'hydrogène.

Comme le montrent Zhang et al.^[214], l'augmentation du taux de désoxygénation lors de l'augmentation de la pression de 150 à 300 bar est de 0,2 %. Ce dernier résultat est à nuancer par l'utilisation de la tétraline, solvant ayant un effet donneur d'hydrogène.

Plus récemment, la même équipe a démontré l'effet bénéfique mais non significatif de la pression sur le rendement en solides. Ainsi en passant de 150 à 250 bar, les auteurs observent une chute de production de l'ordre de 0,4 m/m%. Bien que les mécanismes ne soient pas encore compris, il pourrait s'agir de la limitation des réactions de condensation ou de dépolymérisation.

3.2.3. Effet du temps de contact

Dans le cas de l'utilisation d'un réacteur continu vertical, le temps de contact sera alors défini par l'inverse de la vitesse spatiale horaire (« Liquid Hourly Space Velocity ») telle que :

 $LHSV = \frac{\text{Débit volumique de la charge}}{\text{Volume du catalyseur}} [h^{-1}] \quad \text{généralement comprise entre 0,1 et 0,5 h}^{-1} \qquad Eq. (5)$

Pour une configuration batch, l'huile de pyrolyse est placée dans le réacteur préalablement à la mise en condition. Le temps de contact est alors assimilé au temps de contact dans les conditions opératoires. Selon les études, le temps de contact est décompté avant ou après la fin de la mise en température et pression. Quels que soient les cas, il apparaît indispensable de garder un volume de biohuile à traiter constant afin de maintenir la puissance de chauffe du réacteur identique. Dans ces conditions, aucune publication ne mentionne la possibilité d'injecter la bio-huile en condition de température et pression. Un tel système permettrait de s'affranchir des réactions ayant lieu à température et pressions modérées. En réacteur batch, le temps peut être caractérisé par la « Vitesse Volumique Horaire équivalente » :

$$VVH_{eq.} = \frac{Volume \, de \, la \, charge}{Volume \, du \, catalyseur. Temps \, de \, séjour} \, [h^{-1}]$$
Eq. (6)

Le temps de réaction a un impact important sur la phase liquide, aussi bien en termes de rendements de phases que de composition. De manière générale, l'augmentation de ce paramètre permet une désoxygénation accrue de la bio-huile, une migration plus importante des espèces organiques de la phase aqueuse vers la phase organique, une augmentation de la quantité de gaz formés et du taux en carbone dans cette phase (majoritairement CH_4 et CO_2). La modification de la phase liquide apparaît dès les premières minutes de l'hydroconversion. Comme le montrent les études de Zhang^[214], le taux de conversion ainsi que le rendement en phase organique varient fortement la première heure de la réaction. Ceci implique la conversion de molécules réactives comme le souligne Gunawan^[206] en suivant l'évolution des acides carboxyliques et du syringol (cf. Figure 31).



Figure 31 : Variation d'espèces acides carboxyliques et phénoliques selon le temps (réacteur batch, catalyseur Pd/C, T = 250°C, Ptot = 100 bar)^[206]

Lors de ses travaux de thèse, Wildshut^[180] présente la distribution de l'élément carbone pour chacune des phases au cours du temps (cf. Figure 32). L'évolution de la distribution entre les deux phases liquides organique et aqueuse est probablement induite par l'augmentation de la conversion en produits organiques permettant la migration de l'eau vers la phase aqueuse et des espèces carbonées apolaires vers la phase organique. Par ailleurs, la production continue d'augmenter après 2 h^{[180][200]}.



Figure 32 : A gauche : Distribution de l'élément carbone pour chaque phase, A droite: composition de la phase gazeuse (réacteur batch, catalyseur Ru/C, T = 350°C, Ptot = 200 bar)^[180]

Dans un article de revue de 2007, D.C. Elliott^[215] décrit les travaux de recherches sur la conversion de bio-huiles de pyrolyse en réacteur continu, notamment à travers l'impact de la LHSV sur le taux de désoxygénation. Deux catégories de procédés sont distinguées : les réacteurs isothermes dont la température n'évolue pas le long de la section réactionnelle et les réacteurs adiabatiques. Les catalyseurs alors étudiés sont de type CoMoS et NiMoS supportés sur alumine. Dans le cas d'un réacteur continu isotherme, les auteurs soulignent le faible taux de désoxygénation (70 à 75 %), même pour les débits les plus faibles.



Figure 33 : Effet de la LHSV sur le taux de désoxygénation en réacteur continu isotherme (T = 270°C, P = 140 bar) ^[216]

Cette efficacité moyenne est aussi accompagnée d'un rendement liquide compris entre 20 et 30 wt% et une formation rapide de coke rendant l'exploitation industrielle de ce procédé difficile. Afin d'éviter le bouchage, le PNNL et Veba Oel^{[217][218]} ont développé une association de réacteurs adiabatiques avec une première section entre 150°C et 250°C puis une seconde entre 380 et 390°C. L'évolution de la température permet ainsi de favoriser les étapes de *Mild HDO* puis *Deep HDO* (partie 3.2.1). Les auteurs remarquent ainsi que la phase active CoMoS/Alumine permet d'obtenir des taux de désoxygénation importants à des débits faibles. Le catalyseur NiMoS/Alumine présente une bonne efficacité sur une plus grande plage de débits. Pour ces deux configurations, le rendement en phase organique est compris entre 30 et 35 wt% et la phase liquide peut avoisiner 55 wt%.

L'utilisation d'une technologie non-isotherme en lit catalytique fixe ne permet cependant pas de s'affranchir sur une longue durée des phénomènes d'instabilité qui touchent la zone de préchauffage pour le catalyseur CoMo/Alumine et la zone de sortie de réacteur pour la phase active NiMo.

3.2.4. Contrôle de la stabilité : pré-traitements et ajout d'un solvant

Malgré l'optimisation des paramètres opératoires précédemment décrits, le développement du procédé est limité par le phénomène généralement appelé « polymérisation rapide ». Cet abus de langage témoigne du manque de compréhension de ce phénomène. Macroscopiquement, la production d'espèces de haute masse moléculaire induit la formation d'un liquide organique visqueux qui peut aller jusqu'à la formation de résidus solides insolubles dans les solvants conventionnels (par exemple acétone, dichlorométhane ou toluène). Recouvert d'espèces organiques solides, le catalyseur se désactive. Ainsi lorsque ce phénomène s'initie, les réactions catalytiques sont progressivement inhibées favorisant les réactions de (poly)condensation vers les résidus solides. Afin de pallier ce problème, deux solutions sont communément adoptées dans la littérature : l'ajout d'un solvant et/ou d'une étape de prétraitement à basse température.

Ajout d'un solvant

L'utilisation de solvant dans le cadre du stockage ou de l'hydroconversion d'une bio-huile de pyrolyse est pratiquée mais les mécanismes d'interactions ne sont pas encore compris totalement. Le solvant ajouté peut être soit un corps pur, soit un effluent de bio-huile partiellement hydroconvertie^{[220][221]}. Oasmaa et Czernik^[219] ont déterminé les propriétés nécessaires au solvant introduit permettant l'obtention d'un effet bénéfique sur la stabilisation des réactions :

• La dilution physique limitant les réactions de condensation et augmentant l'homogénéité de la bio-huile. Les réactions chimiques^{[222][223]} solvant/bio-huile limitent la croissance de chaînes organiques longues. Par exemple, dans le cas de l'utilisation d'un alcool (méthanol, éthanol, butanol),

des réactions d'estérification ou d'acétalisation peuvent se produire. Dans ce cas, le solvant est un réactif à part entière et sa récupération n'est pas assurée. La promotion des réactions d'estérification ^{[224][225]} est parfois favorisée afin de convertir les espèces acides. Par ailleurs, l'utilisation de ce type de composé entraîne des problématiques relatives à son état physique dans le réacteur (volatilité, état super-critique)^{[222][223]}, à sa conversion lors de l'hydroconversion, à sa récupération post-réaction.

• Lorsque le solvant est polaire (acétone, DMSO, THF, acétonitrile.), son introduction peut permettre un accroissement de miscibilité de composés initialement insolubles en phase aqueuse (lignine pyrolytique)^{[226][227]}. Une des premières études relatives à l'effet de l'ajout d'un solvant dans le milieu réactionnel a été proposée par l'université de Louvain. Avec un catalyseur NiMo/Al₂O₃ et en optant pour un procédé batch en deux étapes (230-250°C puis 360-380°C), les essais permettent de juger l'impact du ratio en tétraline sur l'hydroconversion. Compte tenu de sa faible miscibilité avec une bio-huile en conditions ambiantes de pression et de température, la tétraline n'est alors pas ajoutée pour la solvater mais pour ses propriétés de donneur d'hydrogène.

Pré-traitement à basse température

Les études du vieillissement des bio-huiles présentées dans la partie 2.3 ont démontré leur caractère thermosensible. Les espèces particulièrement promotrices des réactions d'instabilités (cf. Tableau 7) sont notamment les carbohydrates et les carbonyles. Le procédé de pré-traitement n'a pas pour objectif de désoxygéner la bio-huile mais de convertir partiellement ces espèces à basses températures.

Le PNNL a très récemment publié des études ^{[228][229]} de pré-traitement d'une bio-huile de pin par une unité constituée de deux réacteurs en lits fixes (catalyseurs Ru puis Mo). Considérant les phénomènes d'instabilité de la bio-huile, l'étude détaille l'optimisation d'un pré-traitement compris entre 80 et 140°C avec une LHSV de 0.5 $L_{bio-huile}$. $L_{catalyseur}^{-1}$.h⁻¹. L'originalité de cette étude provient aussi du suivi par ¹³C RMN. Cette analyse permet de détailler l'effet du pré-traitement à travers, notamment, la conversion des sucres et des carbonyles en alcools (pas d'action désoxygénante). Un pré-traitement à 140°C pendant 4 h est considéré comme optimal pour permettre par la suite un procédé d'hydroconversion conventionnel continu pendant 1400 h (LHSV de 0,1 $L_{bio-huile}$. $L_{catalyseur}^{-1}$.h⁻¹). Les auteurs notent que sans cette étape dite de stabilisation, un procédé d'hydroconversion dans les mêmes conditions opératoires ne peut fonctionner que 140 h.

3.3. Conclusions intermédiaires

Le raffinage des bio-huiles de pyrolyse se concentre actuellement sur deux axes :

- Le développement de catalyseurs hétérogènes permettant une hydroconversion dans des conditions non-conventionnelles. Les axes de recherches concernent aussi bien le support que la phase active. La présence d'eau libre dans le milieu impose le développement de supports résistants à des conditions hydrothermales acides.

- La régulation de la température au cours du procédé qui devra permettre une stabilisation des espèces oxygénées à basse température tout en permettant au catalyseur une activité convenable pour promouvoir les réactions d'hydrogénation/hydrogénolyse. Ces deux impératifs sont au centre du développement technologique du procédé au cours duquel la phase liquide initialement monophasique démixe par une augmentation de la polarité des espèces en phase organique. Cependant, cette étape induit une perte de carbone en phase gazeuse par émission de CH₄, CO et CO₂.

Afin d'accéder à une compréhension plus fondamentale des mécanismes réactionnels, de nombreuses études de la littérature se sont penchées sur les molécules modèles. Cette méthodologie sera développée au cours de la prochaine partie.

4. Hydroconversion catalytiques de molécules modèles

Dans cette partie seront présentées les études de la littérature faisant référence à la conversion de molécules modèles. Le Tableau 9 présente une liste non-exhaustive de molécules modèles représentatives d'une ou plusieurs fonctions chimiques (ex. cétones, alcools, aromatiques...) présentes dans l'une des trois fractions de la biomasse lignocellulosique (ex. guaiacol pour la représentation de la fraction provenant de la lignine après pyrolyse rapide).

Groupements chimiques	Molécules modèles
Acides	Acides acétique, formique, lévulinique
Alcools	Méthanol, éthanol
Espèces furaniques	Furane, furfural, THF, 5-HMF
Sucres, carbohydrates	Glucose, fructose, levoglucosan
Méthoxyphénols	Vanilline, guaiacol
Ether	Anisole, méthoxybenzènediol
Cétones	Acétone, benzènedione
Phénols	Phénol, cathécol, crésol

Tableau 9 : Molécules modèles représentatives d'une bio-huiles couramment étudiées dans la littérature

L'étude de molécules modèles est une approche très courante dans la littérature et s'appuie essentiellement sur les analyses moléculaires des bio-huiles de pyrolyse présentées dans la partie 2.2.2 (et notamment aux Tableau 6). Nous distinguerons dans les deux prochains paragraphes, les études de mélanges de molécules et les études où elles sont isolées dans un solvant organique.

4.1. Mélanges de molécules modèles

Pour ces études, la proposition d'un schéma réactionnel détaillé s'avère difficile au vu des nombreuses réactions parallèles intervenant entre les intermédiaires réactionnels. Ces études se bornent à des constatations macroscopiques analogues à celles obtenues lors d'études de bio-huiles. Par exemple, lors de ses travaux de thèse, Wildshut^[180] ne représente que la fraction cellulose de la bio-huile de pyrolyse à travers les molécules de D-Glucose et de Cellobiose. Bien qu'apparemment très restrictive, cette étude révèle néanmoins l'existence de deux voies de transformation : l'une catalytique produisant des molécules désoxygénées et l'autre, thermique formant majoritairement des oligomères appelés humines. Ce type de comportement est comparable à celui observé pour une bio-huile réelle par l'équipe de Venderbosch^{[181][200]}.

Les effluents récupérés sont généralement complexes. Ainsi, Elliott^[230] a montré que l'hydroconversion simultanée de trois composés modèles (guaiacol, furfural et acide acétique) entraînait la formation d'environ 30 composés organiques sans pour autant préciser un bilan carbone. Cette simplification permet cependant de faire un pas vers une meilleure prise en compte de réactions telle que la formation d'eau et d'hydrogène. Ainsi, la formation d'hydrogène in-situ a été observée par Fisk^[231] lors de la mise en température d'un mélange de molécules modèles (contenant notamment du D-glucose) avec des catalyseurs à base de platine pendant 4 h et sous 7 bar d'azote. Cette formation sera présentée précisément au cours de la partie 4.2.1. Le Tableau 10 suivant résume les travaux et les avancées apportées par l'étude de mélanges de molécules modèles.

Principales avancées	 Dn catalyseur (Ru/C) 150°C < T < 200°C Femps de séjour : 4h (batch) PH₂ : 136 bar Présentation de quatre graphiques représentant l'évolution des produits supposés provenir de même famille que le réactif correspondant (pas de réactions entre les intermédiaires). Guaiacol / Aromatiques : Saturation des liaisons C-C des cycles aromatiques pour les guaiacols et déméthoxylation directe ou uivant une HDO. Acide homovallinique vers décarboxylation et hydrogénation. Acide homovallinique vers décarboxylation et hydrogénation. Eturtural (réaction d'hydrogénolyse et d'hydrogénation) vers THF. 	 Ende de deux catalyseurs (Pd/C, Ru/C) 150°C < T < 300°C T < 300°C Temps de séjour : 4h (batch) avec prélèvement toutes les 30min. PH₂ : 138 bar Détection de 30 composants. Ru/C : Forte activité pour les réactions d'hydrogénation, faibles réactions d'Aqueous Phase Reforming et méthanation dessous de 250°C. Ru/C : Forte activité pour les réactions d'hydrogénation, faibles réactions d'Aqueous Phase Reforming et méthanation en dessous de 250°C. Eurlor : 2-méthoxycyclohexanol (primaire), cyclohexanol (secondaire), cyclohexanol (secondaire), cyclohexanol (secondaire). Méthanol, phénol, vyclohexanone. Acuda escique: éthanol (primaire), acétate d'éthyl (secondaire). Furfural : Tetrahydrofurane-McOH, valérolactone, pentanediol, butyrolactone. Pd/C : inhibe les réactions d'Aqueous Phase Reforming quelle que soit la température. Guaicol : 2-méthoxycyclohexanone, cyclohexanol, methanol. Acide Acétique: éthanol (primaire), acétate d'éthyle (secondaire). Furfural : Cyclopentanone, méthyl-THF Eurlé acétique: éthanol (primaire), acétate d'éthyle (secondaire).
Mélange de molécules modèles et proportions	Mélange 1 : Hydroxy-acétaldéhyde(0,5wt%), Acétol (5wt%), Eugénol (5wt%), Ethyl-Guaiacol (2wt%) Mélange 2 : Guaiacol (4,4wt%), Furfural (4,4wt%), Acide homovanillique (2,2wt%) : fonction acide, éther et hydroxy, Eugénol (4,4wt%) Mélange 3 : 3-méthyl-4-cyclopenténone (4,4wt%), Méthyl- guaiacol (4,5wt%) Acide oléique (0,26wt%), Acétovanillone (3,8wt%)	Mélange de molécules modèles : Guaiacol (5wt%) : Mono et di-méthoxy phénols Furfural (5wt%) : Cellulose Acide acétique (5wt%) : Hémicellulose, caractère acide Solubilisés dans l'eau.
Réf.	D.C. Elliot 2006 [232]	D.C. Elliot 2009 [230]

Réf.	Mélange de molécules modèles et proportions	Principales avancées
C. Fisk 2009 [231]	Mélange de molécules modèles : Methanol (5wt%), Acétaldehyde (12wt%), Acide acétique (14wt%), Glyoxal : O=C-C=O (4wt%), Acétate de cellulose (8wt%), D-Glucose (8wt%), Guaiacol (17wt%), Furfural (4wt%), Vaniline (8wt%) Solubilisés dans l'eau.	 Réacteur batch, 350°C, 7 bar d'azote Etude comparative de supports à une phase active Pt : CeO₂, CeZrO₂, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃. Le support Al₂O₃ semble le plus actif pour les réactions d'HDO compte tenu de la forte proportion de CO₂ en phase gazeuse. Etude des formations de CO₂ et H₂ in situ provenant de réaction de reformage/craquage de petites molécules. Le CO formé est supposé se transformer instantanément en CO₂ par WGS. Les molécules de type alcanes sont supposées venir du clivage de liaisons C-O. Les molécules aromatiques sont désoxygénées via une HDO de liaison C-O puis hydrogénées.
J.Wildshut 2009 [180]	Molécules représentatives de la fraction Carbohydrate d'une bio-huile de pyrolyse (étudiées séparément) : D-Glucose (5wt%) D-Cellobiose (5wt%) Solubilisés dans l'eau.	 Etude de deux catalyseurs Ru/C et Pd/C, Réacteur batch, T = 175-250°C, P = 100 bar d'hydrogène, temps de séjour 4,3h. Mise en évidence de deux voies réactives thermique (création de char – « humins ») et catalytique (réactions d'HDT). D-Glucose : production de D-sorbitol, D-fructose, glycérol, propanediol et acides (acétique, glycolique et formique). En présence d'acide acétique, la voie thermique peut être catalysée vers la formation d'hydroxyméthylfurfural et d'acides lévulinique et formique. D-Cellobiose : D-glucose, D-fructose, D-sorbitol, glycérol et acides (C2 à C5) par la voie catalytique.
E.Laurent 1994 [233]	Mélange de molécules modèles : Guaiacol (3,6wt%) 4-méthylacétophénone (fonction kétone – 3,9wt%) Di-éthyl decanedioate (fonction di-ester – 3,8wt%) Solvant Hexadécane et ajout de soufre sous forme de CS ₂	 Réacteur batch, 260°C < T < 300°C, Temps de séjours : 2,5 h + 4,5min/°C (montée en température), Pression : 70 bar d'hydrogène Etude de deux catalyseurs : CoMo/yAl₂O₃ (favorisant la production de produits lourds) et NiMo/yAl₂O₃ (favorisant les réactions de décarboxylation) Sélectivité selon les composés : Groupe cétonique à partir de 200°C : hydrogéné en groupement méthylène Groupe di-ester à partir de 300°C : hydrogéné en groupement méthylène mais aussi en décarboxylation Groupe di-ester à partir de 300°C : hydrogéné en hydroxyphénol puis phénol
Х.Ни 2013 [234]	Mélange de molécules modèles : Levoglucosan (5wt%), Acide formique (5wt%), Acide acétique (5wt%), Hydroxyl acétone (5wt%), Cyclopentanone (5wt%), Furane (5wt%), Furfural (5wt%), Phénol (2.5wt%), Guaiacol (2.5wt%), Vanilline (2.5wt%), Hydroxy aldéhyde (1wt%) Solubilisés dans l'eau	 Réacteur batch, 90°C < T < 190°C, incrémenté par 20°C. Temps de séjour : 30 min par température. Pression : 1 à 20 bar d'hydrogène. Catalyseur : résine échangeuse d'ions Amberlyst 70 (phase active SO₃H) Détection du phénomène d'hydrolyse du lévoglucosan en glucose dès 90°C en présence d'acide et 150°C sans acide. Etude de la stabilité d'une bio-huile synthétique par représentation de la fraction : Carbohydrate, Acide carboxylique, Aldéhydes, cétones, cyclopentanones, furanes et aromatiques. Détermination de la contribution de chaque espèce à l'instabilité : les acides acétique et formique promeuvent les réactions de condensations : substitution électrophile et retro-aldolisation. L'acide formique est plus acide que l'acide acétique et est plus efficace pour les réactions de polymérisation. Les phénols sont aussi des agents de condensation de par leur caractère faiblement acide. Le furfural qui possède un groupement carbonyl et des liaisons C=C est un des promoteurs de polymérisations (HMF en 2-furancarboxaldehyde,-(2-furanylmethyl)-).

57

bliographique
bil
Etude
۰.
Chapitre

Réf.	Mélange de molécules modèles et proportions	Principales avancées
A.Pinheiro 2009 [235]	Mélange de molécules modèles : 2-propanol (1.88wt%), Cyclopentanone (2.63wt%), Anisole (3.38wt%), Guaiacol (1.94wt%), Acide propanoïque (1,16wt%), Décanoate d'éthyl (3.13wt%) Additivé dans une coupe de Straight-Run Gas oil	 Réacteur continu downstream, T = 330°C, PH₂ = 50bar, LSHV 0,5/1h-1, CoMo/Al₂O₃ (sulfuré) Mélange de molécules modèles pour une opération de co-processing avec une coupe gasoil. Détermination des effets des oxygénés sur les réactions d'hydrodésulfuration, d'hydrodésazotation et d'hydrogénation des noyaux aromatiques. L'acide propanoïque et le décanoate d'éthyle ont été déterminés comme étant inhibiteurs de ces réactions. Ces deux composés sont aussi responsables de la formation de CO et CO₂ qui vont entrer en compétition avec les réactions d'HDT pour la consommation d'H₂ (méthanation). Pas de schéma réactionnel de la bio-huile synthétique
R.C. Runnebaum 2012 [236]	Mélange de molécules modèles :Réactifenphasegaz-Guaiacol-0,015mL/min-anisole, 4méthylanisole et cyclohexanone-0,030mL/min0,030mL/min(chaque)Produits en phase gazeuse introduits dans un flux30%h2/70%N2 (débit = 100mL/min).	L'expérimentation en deux étapes a permis une étude séparée des composés modèles puis en mélange. L'étude des composés séparés détermine les produits primaires et secondaires de chaque réactif. Les auteurs affirment l'existence de réactions de transalkylation promues par le support alumine. D'autres réactions interviennent : hydrogénation (cyclohexanone en cyclohexanol), déshydrogénation (cyclohexanone en phenol et hydrogène) et hydrogénolyse (guaiacol en catéchol et méthane). Les réactions d'HDO s'effectuent via le relargage d'eau ou de méthanol. Présentation de deux schémas réactionnels proposés en fonction des analyses des effluents : La première étape consiste en l'étude des composés modèles isolés. La seconde fait intervenir les interactions dans le mélange.
	Tableau 10 : Résumé bibliographique	des études d'hydroconversion catalytique de mélanges de molécules modèles

Chapitre I : Etude bibliographique

Bien qu'elles présentent des résultats analytiques intéressants, la forte limitation de ces études est de ne pas proposer de schémas permettant de relier la réactivité de chacune des molécules modèles. Définir ces interactions est un verrou scientifique de premier ordre quant à la compréhension du traitement d'une bio-huile de pyrolyse réelle à travers, entre autres, les espèces produites et la formation d'eau et d'hydrogène in situ. Gates^[236] et son équipe ont ainsi proposé le schéma réactionnel de l'hydroconversion ($PH_2=1,2$ bar, $T=300^{\circ}C$, Pt/Al_2O_3) d'un mélange constitué de guaiacol, anisole, 4-méthylanisole et cyclohexanone :



Figure 34 : Schéma réactionnel de l'hydroconversion d'un mélange guaiacol, anisole, 4-méthylanisole et cyclohexanone [236]

Les auteurs^[236] ne présentent pas de justification précise de ce schéma qui semble cependant être cohérent avec l'étude préalable de chaque réactif isolé. Actuellement, les modèles de réactivité chimique les plus aboutis sont obtenus dans le cadre de traitements de molécules isolées (pures ou solvatées). Au cours des paragraphes suivants, nous présenterons plus précisément quatre composés parmi les plus utilisés dans la bibliographie des mélanges de molécules modèles^[237]. A travers ces études fondamentales, nous constaterons que les réactions d'hydrodésoxygénation souhaitées cohabitent avec de nombreuses réactions parallèles.

4.2. Etudes des réactivités des molécules modèles individuelles

Une seconde démarche consiste à étudier une molécule modèle en supposant que son comportement réactionnel est représentatif d'une fraction ou d'une famille chimique présente dans les bio-huiles. Pour chaque fraction, la littérature a considéré de nombreux composés dont les études ne peuvent être présentées ici de manière exhaustive.

Quatre molécules seront particulièrement détaillées issues des trois fractions de la biomasse lignocellulosique obtenues après pyrolyse : Le D-glucose (ex-cellulose), le furfural et l'acide acétique (ex-hémicelluloses) et le guaiacol (ex-lignine).

4.2.1. Molécules modèles ex-cellulose : le D-Glucose

La cellulose est un homopolymère dont le motif monomérique est le D-glucose. Les molécules de Dglucose sont liées de façon linéaire par des liaisons osidiques β -1,4, le motif dimérique constitutif de la cellulose étant le cellobiose. Suite au procédé de liquéfaction par pyrolyse, la cellulose convertie est massivement représentée par la famille des carbohydrates^[49] qui peut représenter jusqu'à 30 m/m% de la bio-huile^[136]. L'étude de la conversion des carbohydrates en carburants a été initiée dès les années 1980^[238].

Réaction en milieu hydrothermal

La majeure partie des études de carbohydrates (dont celles du D-glucose) se déroule en solution aqueuse à travers le procédé d'Aqueous Phase Processing. Selon les conditions opératoires (principalement la température, la pression et le catalyseur), les réactions vont induire une coupure, soit de liaisons C-C produisant par la suite H_2 et CO₂, soit une coupure de liaisons C-O produisant des alcanes (cf. Figure 35).



Figure 35 : Schéma général de l'Aqueous Phase Processing^[239]

Par la suite, Cortright et al.^[240] proposent une réaction de transformation de sucres et polyols en hydrogène et CO_2 . En condition aqueuse, à des températures modérées (220 à 260°C), les auteurs décrivent deux réactions successives :

Décomposition des sucres : $C_6O_6H_{14} + H_2O \iff 6CO + 7H_2$		Eq. (7)
Réaction de Water-gas-Shift : $CO + H_2O \iff CO_2 + H_2$	$\Delta_{\rm R}{\rm H} = -41,3 {\rm kJ/mol}^{[241]}$	
Réaction bilan (Aqueous Phase Reforming ou APR):		
$C_6O_6H_{14} + 6H_2O \iff 6CO_2 + 13H_2$	$\Delta_{R}H > 0$	Eq. (8)

La Figure 36 présente le diagramme de Gibbs reportant l'énergie libre associée aux réactions de reformage d'alcanes et d'oxygénés ayant un ratio C/O égal à 1 (dont les carbohydrates $C_6O_6H_{14}$). D'un point de vue thermodynamique, il est clair que le reformage suivi de la réaction de WGS est possible dès 200°C (Energie de Gibbs négative). La formation d'hydrogène est alors favorisée par la diminution de la température mais au détriment du taux de conversion en carbohydrates.



Figure 36 : Diagramme de Gibbs du reformage de sucres et de la réaction de WGS ^[242]

Concernant l'influence de l'acidité, Davda et al.^{[243][244]} observent une production accrue de type alcane pour un faible pH. Au contraire, un pH neutre permettra une sélectivité accrue vers la production d'hydrogène.

Enfin, d'un point de vu catalytique, ces mêmes auteurs ont dressé une échelle d'activité pour l'éthylène glycol :

$$Pt \sim Ni > Ru > Rh \sim Pd > Ir \qquad Eq. (9)$$

Tous ces métaux sont reconnus pour la promotion de réactions de rupture des liaisons C-C. Par ailleurs, la sélectivité pour la production d'hydrogène est donnée selon:

$$Pd > Pt > Ni > Ru > Rh$$
 Eq. (10)

Le nickel semble ainsi proposer le meilleur compromis entre l'activité et la sélectivité en hydrogène^[245]. Cependant, il est à noter que le Ni a tendance à se désactiver par réoxydation^[246], attrition et dépôts de carbone sur la phase active.

Parallèlement au développement de l'APR, Huber et Dumesic^[247] proposent la formation d'alcanes à partir de sorbitol traité sur un catalyseur Pt/Silice-Alumine. D'un point de vue mécanistique, l'Aqueous Phase DehydratationHydrogenation (APH/D) est décrite par une réaction de déshydratation (rupture C-O promu par l'acidité du catalyseur Silice-Alumine) puis une hydrogénation de la double liaison C=C.

Réaction de APD/H : $C_6O_6H_{14} + 6H_2 \Leftrightarrow C_6H_{14} + 6H_2O$ $\Delta_RH < 0$ Eq. (11)

Entre 200 et 300°C, les auteurs considèrent la possibilité de combiner la réaction d'APR et d'APD/H permettant une autosuffisance en hydrogène et en énergie thermique :

$$19/13C_6O_6H_{14} \rightarrow 36/13CO_2 + C_6H_{14} + 43/13H_2O \qquad \Delta_R H \sim 0 \qquad \text{Eq. (12)}$$

Il apparaît ainsi qu'il existe une compétition entre la formation d'hydrogène et d'alcanes (Cf. Figure 35). D'après Davda et Dumesic^[243], la production d'alcanes est maximale lors de l'utilisation d'un support catalytique acide ou encore l'introduction dans l'alimentation d'une quantité importante d'hydrogène. Les auteurs ont ainsi quantifié l'effet du changement de support lors d'une réaction catalysée par du platine. En remplaçant le support alumine par de la silice-alumine (acidité accrue), la sélectivité pour l'hydrogène passe de 43 à 11 %.

Chapitre I : Etude bibliographique

De plus, la production d'alcanes (lourds de type pentane et hexane) est maximisée par l'introduction d'hydrogène à 35 bar. Pour l'observation des réactions de production d'hydrogène in-situ les auteurs régulent la pression par un gaz inerte (azote ou argon). La taille des molécules a aussi un impact non négligeable sur la sélectivité des produits : une molécule de grande taille est plus réactive vis-à-vis des ruptures C-O. Au travers des deux graphiques de la Figure 37, Davda et Dumesic^[243] résument l'influence du catalyseur, du pH, de la pression d'hydrogène et de la température sur la compétition APR-APD/H.



Figure 37 : Compétition APR-APD/H : Effet du catalyseur, du pH et de la pression en H_2 (à gauche), Effet de la température (à droite)^[243]

Etude mécanistique

Les composés obtenus par pyrolyse rapide de la cellulose sont généralement représentés dans la littérature par le D-glucose, le lévoglucosan, le sorbitol ou encore la D-cellobiose (de faible masse moléculaire).

La réactivité du lévoglucosan est peu détaillée en condition d'hydroconversion mais il se convertit totalement en D-glucose en conditions hydrothermales acides par hydrogénation du pont éther ^{[248]-[251]}. Le D-glucose est donc un monomère de cellulose obtenu par hydrolyse acide. Cette molécule est aujourd'hui étudiée de manière très partielle dans les conditions d'une hydroconversion, seules quelques publications s'attachent à décrire cette conversion.

En conditions d'hydroconversion (250°C, 100 bar d'hydrogène, 4 h en réacteur batch), Wildshut^[180] a montré la coexistence de deux réactions compétitives pour du D-glucose introduit à 40 m/m% dans l'eau. Reportée sur la Figure 38, la voie catalytique promue par l'utilisation de deux catalyseurs Ru/C et Pd/C.



Figure 38 : Hydroconversion du D-glucose : voies catalytique et thermique^[180]

L'auteur souligne la complexité de cette réaction par la détection de dépolymérisation de l'humine favorisant la formation de méthane et de composés solubles dans l'eau. Aussi observé par Watanabe ^{[252]-[253]}, le mécanisme réactionnel précis de cette voie n'est actuellement pas explicité. Le sorbitol, produit de l'hydrogénation du D-glucose est plus largement étudié. En utilisant un catalyseur Pt/SiO₂-Al₂O₃, Li et Huber^[254] ont proposé un schéma réactionnel général lors du traitement du sorbitol à 220°C et 29 bar d'hydrogène.



Figure 39 : Schéma réactionel de la transformation du sorbitol sur Pt/silicealumine^[254]

Les auteurs décrivent quatre réactions :

- La déshydratation : correspondant à la coupure d'une liaison C-O d'une fonction alcool. Il en résulte la formation soit d'une liaison éther (C-O-C), soit d'une cétone/aldéhyde (C=O) ou encore d'un alcène (C=C).
- L'hydrogénation de liaisons C=C ou C=O.
- La déshydrogénation suivie d'une décarbonylation : est principalement effectuée sur des fonctions alcools primaires, qui sont déshydrogénés pour former des aldéhydes. Ces derniers sont ensuite déshydrogénés pour désorber du CO₂.
- La rétro-aldolisation : Passant préalablement par une étape de déshydrogénation du sorbitol en cétone créant elle-même une cétone et un aldol (cf. figure ci-dessous). Cependant, ces produits sont rapidement hydrogénés et forment ensuite des alcanes.



Figure 40 : Mécanisme de rétro-aldolisation du sorbitol [255]

Malgré cela, les études en conditions proches de celles de l'hydrotraitement (température, pression et teneur en eau) sont quasi-inexistantes.

Les produits de haute masse moléculaire

Les études présentées précédemment s'accordent sur la complexité des effluents provenant de l'hydroconversion de carbohydrates. Outre les espèces de faibles masses moléculaires détectables par des techniques d'analyses moléculaires conventionnelles telles que la GC ou la HPLC (cf. partie 2.2.2), tous s'accordent sur la production de structures de haute masse moléculaire généralement appelées « Humines ». Ce terme fait référence à des macrostructures insolubles formées en milieux aquatique présentant notamment des enchainements de carbohydrates et de cycles aromatiques oxygénés. Comme le montre le modèle de Kleinhempel ^[256] reporté par la Figure 41, ces groupements sont complexés avec des espèces inorganiques venant de roches sédimentaires.



Figure 41 : Schéma type d'une structure humine (modèle de Kleinhempel)^[256]

La production d'espèces solides provenant de l'hydroconversion catalytique de carbohydrates tel que le D-glucose a incité les auteurs à les assimiler à ces humines sans pour autant décrire plus avant les voies réactionnelles promotrices ni leurs structures. Par ailleurs, aucune de ces publications ne mentionne de bilans carbone permettant de rendre compte de la proportion d'espèces détectées.

Peu de références bibliographiques sont actuellement publiées concernant l'identification des macromolécules constitutives de recettes ex-glucose. Sevilla et al.^[257] constatent, par analyse IR, la présence d'espèces benzéniques couplées à des espèces oxygénées de type hydroxyle, carbonyle ou acide. Dans ce domaine, les équipes de Patil et Lund^{[258][259]} sont actuellement les plus avancées avec la publication de deux études de conversion thermique du 5-HMF (5-HydroxyMéthyl Furfural), produit rapidement ^[260] formé via la déshydratation du D-glucose (cf. Figure 38). Par analogie avec une étude centrée sur le 2-méthylfuran, ils ont émis l'hypothèse de formation du 2,5-dioxo-6-hydroxy-hexanal (noté DHH). Ce composé est alors supposé provoquer la formation rapide de macromolécules (ou humines) solubles en phase aqueuse par condensation aldolique. Ces réactions équilibrées s'effectuent sur des fonctions carbonyles possédant au moins un hydrogène en alpha (cf. Figure 42). Une première étape consiste en une attaque nucléophile d'un composé carbonylé transformé en énolate avec un second composé carbonylé (étape A). En conditions acides, le groupe hydroxy formé est libéré sous forme d'eau.



Figure 42: Exemple d'une réaction de condensation aldolique

Dans le cas du 5-HMF, la condensation n'est possible que par formation de DHH permettant une condensation aldolique.



Adapté de^{[258][259]}

Figure 43 : Réaction en chaine de condensation aldolique à partir de 5-HMF^{[258][259]}

D'autres équipes se sont attachées à décrire l'effet du solvant sur les réactivités et sur la formation d'humines. Ainsi Hu^{[261][262]} a étudié plus particulièrement l'effet du méthanol et de l'eau sur la formation d'humines. Deux techniques analytiques sont utilisées pour la détection de la formation d'humines : par dosage d'acide lévulinique et par spectroscopie de fluorescence UV. Cette dernière permet la caractérisation de l'abondance de liaisons π caractéristiques de précurseurs d'humines solubilisées.

A 170°C et en présence d'eau, deux voies sont distinguées (reportées sur la Figure 44) :

- <u>Voie A :</u> Une première étape de déshydratation permet des réactions ultérieures avec des composés furaniques ou une polymérisation formant des oligomères de sucres.
- <u>Voie B</u>: Correspond à une cyclisation du 5-HMF (produit par trois déshydratations successives du D-Glucose) formant du benzènetriol puis une condensation de ce composé sur 5-HMF.



Figure 44 : Voies de formation d'humines identifiées par Hu ^{[262][263]}

La famille des alcools est ainsi supposée permettre une solubilisation des espèces organiques par une stabilisation des liaisons π mais peut aussi provoquer l'estérification de liaisons carbonyles. A noter la nature particulière du catalyseur (Amberlyst 70), polymère macroporeux développé pour favoriser les réactions d'hydratation d'oléfines et l'estérification. Dernièrement, ces auteurs ont publié une étude^[263] comparative de l'action de l'eau et du méthanol sur la polymérisation de l'alcool furfurylique, du 5-HMF et du furfural. Pour ces deux derniers composés, une polymérisation est observée en présence

d'eau mais l'étude ne précise ni les bilans expérimentaux et les productions relatives en macromolécules.

Ces études démontrent l'intérêt de la démarche de complexification progressive de la charge adoptée pour cette thèse permettant une meilleure compréhension de l'hydroconversion de carbohydrates en phase aqueuse.

4.2.2. Molécules modèles ex-Hémicelluloses

Une attention particulière sera portée aux études de la conversion des furaniques et des acides carbonyliques.

Les espèces furaniques

Une seconde fraction issue d'une biomasse lignocellulosique est représentée par les hémicelluloses. Initialement constituée de sucres à cinq ou six carbones, cette fraction pyrolysée va produire des composés possédant une fonction furanique ^[49] : furfural, alcool furfurylique, tétrahydrofurane, furane, etc. Très étudiées dans les conditions de l'hydroconversion catalytique, ces espèces présentent un grand intérêt au vu des nombreuses réactions parallèles possibles selon, notamment, le catalyseur utilisé. Lors de l'hydroconversion de bio-huile, la réactivité importante des espèces furaniques nécessite leur conversion rapide afin d'améliorer la stabilité du milieu.

Le furfural est le sujet de nombreuses publications dont une revue récente de l'équipe de Lopez Granados^[264]. Les réactions principalement rencontrées sont l'estérification, l'hydrogénation, la décarboxylation, la condensation et l'ouverture de cycle. La Figure 45 présente un résumé des réactions rencontrées dans la littérature en fonction du catalyseur utilisé.



Figure 45 : Sélectivité des catalyseurs - l'hydroconversion du furfural.

La sélectivité varie très fortement selon l'adsorption du furfural sur le catalyseur. Par exemple, pour une phase active au palladium^[266], le furfural va former des intermédiaires C-Acyle ou hydroxy-alkyle. Sous atmosphère hydrogénante, ces espèces vont être converties respectivement en tétrahydrofurane et alcool tétrahydrofuranique^[267].

De manière analogue à l'hydroconversion du D-glucose, il est intéressant de noter l'effet déshydratant des supports ayant une acidité de Lewis (alumine, silice-alumine). Cet effet peut entraîner la promotion de réactions d'aldolisation menant par la suite à la formation de coke. Comparé à un

catalyseur supporté sur alumine, l'ajout de silice permet une meilleure dispersion de la phase active ce qui améliore l'activité catalytique^[267].

Le nickel présente un intérêt particulier pour l'étude du furfural car il permet, non seulement des réactions d'hydrogénations, mais aussi l'ouverture du cycle furanique pour la production d'alcools et alcanes linéaires. Zhang et Tiejun^[267] ont ainsi proposé un schéma réactionnel très complet (cf. Figure 45). On voit ainsi apparaître des réactions de rupture de liaisons en conditions d'Aqueous Phase Processing expliquant la formation de gaz ou encore de déshydratation entraînant la libération de molécules d'eau.

Concernant la sélectivité des produits, l'effet de la variation de température dépend fortement du catalyseur étudié. Mentionné précédemment, Sitthisa^{[266][268][270]} propose deux voies de conversion du furfural pour une phase active au palladium : la décarbonylation et l'hydrogénation. Sitthisa^[266] avance alors l'hypothèse que les réactions de décarbonylation (produisant le furane puis le tétrahydrofurane) ont des énergies d'activation telles qu'elles nécessitent des températures plus importantes. Pour les catalyseurs de type nickel, la Figure 46 gauche présente leur particularité à favoriser l'ouverture du cycle furanique. Sitthisa et al.^[270] ont ainsi étudié l'évolution de la sélectivité des produits du furfural pour ces réactions entre 210 et 250°C.



Figure 46 : A gauche : sélectivités, Catalyseur $5m/m\%Ni/SiO_2$ (mcata/nH₂= 4,8gcat/molH₂)^[266]

A droite : sélectivités, Catalyseur 10m/m%Ni/Al₂O₃ (PH₂=30 bar), batch 4 h^{[269][270]}

L'ouverture de cycle est aussi constatée par Zhang^[269] (cf. Figure 46 droite) qui, dès 180°C, a obtenu une sélectivité proche de 20% pour la production de molécules C1.

Tout comme pour l'étude de l'hydroconversion des carbohydrates^{[271][272][273]}, les mécanismes réactionnels proposés dans le cadre de l'hydroconversion catalytique de ces espèces furaniques ne présentent généralement pas de bilan carbone et ne discutent pas la formation d'espèces non-détectables par GC (cf. partie 2.2.2). Pour autant, l'industrie des polymères a étudié dans les années 1970 à 1980^[274] la production de résines à partir de furfural. Ce précurseur était alors branché soit par des voies d'alkylation, de réactions d'aldolisation (catalyse enzymatique) ou de polymérisation. Cependant, la littérature récente ne s'est pas penchée sur l'identification des produits en conditions d'hydroconversion.

La décomposition d'une fraction hémicellulosique produit des acides carboxyliques. Dans le prochain paragraphe, nous verrons le comportement de l'acide acétique, acide majoritairement quantifié dans les bio-huiles de pyrolyse.

Acides carboxyliques

Les acides carboxyliques sont présents dans les bio-huiles ^[49] et contribuent à une valeur TAN comprise entre 70 et 100 mg_{KOH}/g_{bio-huile} (soit un pH entre 2 et 3). Comme mentionné au cours de la partie 3.2.4, les acides carboxyliques sont des composés assez stables dans les conditions d'hydroconversion et peuvent favoriser la production d'espèces de hautes masse moléculaires via des réactions d'estérification avec des groupements hydroxyles. Le réacteur continu est majoritairement utilisé car il permet une récupération aisée et une analyse en ligne des effluents parfois volatils.

Dans cette partie, nous nous restreindrons aux conditions s'approchant du procédé d'hydroconversion, c'est-à-dire pour des températures comprises entre 100 et 400°C en présence de catalyseur et d'hydrogène. Par ailleurs, ne seront mentionnées que les études en milieu aqueux sous-critique. En effet, pour des températures supérieures à 400°C, la littérature signale l'existence de réactions de craquage de l'acide acétique (réactions dites de steam reforming) mais qui ne seront pas présentées dans ce rapport compte tenu du domaine de température étudié.

La Figure 47 présente le schéma de conversion de l'acide acétique proposé par l'équipe de Subramaniam^[275]. On distingue deux voies principales : l'hydrodésoxygénation entraînant l'élimination d'oxygène par formation d'eau et de la décarbonylation/décarboxylation produisant du CO et CO₂. Le méthane peut théoriquement provenir de voies réactionnelles différentes (reformage et méthanation) ce qui rend difficile le suivi de sa formation.



Figure 47 : Hydroconversion de l'acide acétique (réacteur batch, PH₂=48bar, T=300°C, catalyseurs Ru et Pd sur support C ou Al₂O₃)^[275]

Les publications traitant de l'effet du catalyseur se distinguent principalement par l'étude de catalyseurs conventionnels de type NiS_x, NiMoS et CoMoS ou de métaux nobles. Récemment, Kubicka et Kaluza^[276] ont étudié la désoxygénation d'acides carboxyliques lourds (17 atomes de carbone) provenant de la conversion de triglycérides par des phases actives NiS_x, MoS₂ et NiMoS supportées sur alumine. Ils ont ainsi observé la prédominance des réactions de décarbonylation/décarboxylation sur des catalyseurs à base de nickel ainsi qu'une sélectivité plus importante de l'hydrodésoxygénation avec du molybdène. Dans le cas d'une phase NiMo, les deux voies sont observées, la phase nickel favorisant les réactions de décarbonylation et la phase molybdène favorisant l'hydrodéoxygénation. Par la suite, ces observations ont été confirmées par l'étude expérimentale couplée à des calculs DFT de l'acide heptanoïque par de Brimont et al.^{[277][278]}.

L'effet de la température sur l'hydrogénation de l'acide acétique a été étudié dans de nombreuses publications. Ainsi, l'étude menée par Subramaniam^[275] montre une forte dépendance des rendements

en fonction de la température. En milieu aqueux sous critique (48 bar d'hydrogène) et avec un catalyseur Ru/C, les auteurs démontrent que l'hydrogénation des espèces acyles est favorisée à basses températures (soit 150°C) entraînant une sélectivité importante pour l'éthanol. A 250°C, des réactions de reformage semblent favoriser la formation de méthane. Enfin, cette dernière espèce est majoritairement convertie en dioxyde de carbone à plus haute température.



Legend: (**I**) acetic acid conversion, (**I**) methane, (**O**) carbon dioxide, (O) ethane, (**A**) ethyl acetate, and (Δ) ethanol. Figure 48 : Effet de la température sur la conversion de l'acide acétique en milieu aqueux sous-critique (réacteur batch, t = 1 h, PH₂ = 48 bar, catalyseur Ru/C)

Des observations similaires ont été faites par Joshi^[279] en ajoutant que la dégradation thermique (sans catalyseur) de l'acide acétique ne pouvait pas être la source de la formation de méthane et de dioxyde de carbone. La sélectivité est dépendante également du catalyseur utilisé. Ainsi, pour un catalyseur Ni/Al₂O₃, Onyestyak^[280] rapporte un changement de sélectivité éthanol/méthanol à partir de 300°C. Cependant, le mécanisme global avancé reste identique.

Les graphiques ci-dessous présentent les différences de distribution selon 2 systèmes catalytiques :



Figure 49 : Distribution des produits de l'hydrogénation de l'acide acétique pour deux systèmes catalytiques (Réacteur continu en lit fixe, PH₂=18,9bar, WHSV=1,0h⁻¹)

Sur la Figure 49 gauche, il est intéressant de noter que le comportement acide de l'alumine permet une production non négligeable d'eau (témoin de réaction de déshydratation) et de produits secondaires. En effet, l'interaction entre l'alumine et l'acide acétique a été étudiée notamment par van den Brand^[281] et Phambu^[282]. Grâce à des analyses par spectroscopie IR, les auteurs concluent à la formation de liaisons entre le groupement acétate et le support via les atomes d'aluminium.



Figure 50 : Adsorption d'un groupement acétate sur de l'alumine^[282]

Ce mode d'adsorption est cohérent avec l'étude d'Onyestyak^[280] (cf. Figure 49) qui discute de l'effet catalytique du support. Ces réactions sont fortement favorisées par l'introduction des phases actives métalliques au nickel et nickel-molybdène.

4.2.3. Molécules modèles ex-Lignine

La lignine est une macromolécule constituée majoritairement d'unités syringyles, guaiacyles et phydroxyphényles. Concernant les composés modèles issus de cette fraction après pyrolyse flash, on retiendra les crésols (ortho-, méta-, para-), l'anisole et plus particulièrement le guaiacol ^[49]. L'étude de ce composé faisant un large consensus dans la littérature, le guaiacol sera le seul mentionné au cours de cette étude bibliographique.

Schéma général de la conversion du guaiacol

Le guaiacol fut une molécule testée en condition d'hydroconversion catalytique dès les années $1980^{[283][284]}$. De par son fort potentiel de cokage, de nombreuses études sont actuellement publiées afin de mieux comprendre la désactivation du catalyseur. En règle générale, le mécanisme réactionnel d'hydroconversion fait intervenir une phase de rupture de la liaison C_{AR}-O induisant la formation de phénol et, par la suite, la formation d'un noyau aromatique saturé ou non selon le catalyseur. Cependant, de très nombreuses voies réactionnelles peuvent être envisagées selon la sélectivité du catalyseur et la température.

A titre d'exemple, l'équipe de Gates^[236] a proposé le schéma réactionnel de l'hydroconversion de guaiacol catalysée par du platine à pression atmosphérique et 300°C. Parmi la vingtaine de composés détectés, trois voies réactionnelles sont supposées être majoritaires (en gras sur la figure suivante).


Figure 51 : Hydroconversion du guaiacol-Pt/Al₂O₃-Réacteur en lit fixe, PH₂ = 1,4 bar, $T = 300^{\circ}C$ ^[236]

Le schéma réactionnel proposé indique la présence majoritaire de deux voies réactionnelles :

- Rupture d'une des liaisons C-O du groupement C_{AR}-O-CH₃: formant, d'une part du 1,2-dihydroxybenzène (benzènediol/catéchol) et du méthane (déméthylation), d'autre part, du phénol et du méthanol (déméthoxylation).
- Rupture de la liaison C-O du groupement C_{AR}-OH : formant du phénol, du benzène et du cyclohexanol.

Effet du catalyseur sur la conversion du guaiacol

La sélectivité est fortement dépendante, non seulement de la phase active du catalyseur, mais aussi de son support. Ainsi pour un catalyseur Rh/ZrO₂ (Batch, $P_{H2} = 50$ bar, T = 300 à 400°C), Lin et al.^[285] proposent un schéma réactionnel mettant en jeu une première étape d'hydrogénation du cycle aromatique suivie de la déméthoxylation et déhydroxylation. A l'opposé, les catalyseurs CoMo et NiMo conduisent à la formation majoritaire de phénol et de catéchol^{[186][286]}. Quels que soient les catalyseurs, l'hydrotraitement en conditions sévères prolongées va permettre la production d'hydrocarbures désoxygénés.

Parmi ces catalyseurs et en conditions d'hydroconversion, la phase active nickel présente une très forte activité pour les réactions d'hydrogénation et d'hydrogénolyse. A travers deux études, Bykova^{[287][288]} démontre, sous une pression d'hydrogène de 170 bar et à 320°C, que le taux de conversion du guaiacol atteint 97,5 % pour une sélectivité orientée vers la production de cyclohexane, 1-methylcyclohexane-1,2-diol et cyclohexanol. Contrairement aux molécules modèles présentées précédemment, ce schéma réactionnel n'indique ni la formation d'hydrogène in-situ (comme c'est le cas pour le D-glucose par exemple), ni de réactions de décarboxylations.

Chapitre I : Etude bibliographique

Peu d'études dissocient l'effet de la phase active et du support. Des mécanismes réactionnels très différents peuvent être observés. Ainsi, en étudiant des supports ZrO_2 , TiO_2 et Al_2O_3 , l'équipe de Geantet^{[186][286]}, a observé une augmentation de la conversion en guaiacol avait lieu selon l'ordre : $XGUA_{Al2O3} >> XGUA_{ZrO2} \sim XGUA_{TiO2}$ tout en faisant remarquer que cet ordre suivait leur force acide. Comme le présente la Figure 52, cette propriété a aussi un impact sur la sélectivité des produits. Les produits lourds sont des composés aromatiques possédant au moins 12 carbones.



Figure 52 : Hydroconversion du guaiacol – Sélectivité des produits sur des supports ZrO_2 , Ti O_2 et Al_2O_3 à 20 % de conversion ^[286]

L'effet du support avec la même phase active CoMo a également été reporté. Ainsi, lorsque cette phase est dispersée à la surface de la zircone, le guaiacol est directement converti en phénol sans passer par l'intermédiaire catéchol. Cet état est supposé provenir d'une adsorption sur une position différente couplée à un caractère plus hydrogénolysant et moins acide. A l'opposé, le catalyseur CoMo supporté sur alumine conduit à la méthylation du guaiacol et favorise l'apparition de produits lourds.

Mécanismes d'adsorption

Les composés aromatiques oxygénés possèdent une propriété di-polaires leur permettant des interactions avec des supports polaires via des groupements hydroxyles ou méthoxy mais aussi avec des supports apolaires via le cycle benzénique. Le support peut clairement contribuer à un effet catalytique en formant, soit des liaisons chimiques covalentes (par chimisorption), soit des liaisons chimiques de type Van Der Waals ou hydrogène (par physisorption). Ces deux phénomènes ont été très peu étudiés dans la littérature concernant le guaiacol ou ses produits de conversion et donnent parfois lieu à des discussions contradictoires.

L'adsorption par chimisorption est un phénomène détectable par spectroscopie IR. Mc Bride et al.^[289] ont ainsi étudié l'adsorption de catéchol sur de la gibbsite, la boehmite et de l'alumine amorphe. Les auteurs conclurent que le mécanisme d'adsorption est essentiellement causé par la formation de groupes hydroxyles Al-OH majoritairement sur des sites acides de Lewis ou sur de l'alumine hydratée.



Figure 53 : Adsorption d'une molécule de guaiacol sur de l'alumine [290]

L'équipe de Maugé^[290] a comparé les modes d'adsorption du phénol, de l'anisole et du guaiacol sur une silice, une alumine et une silice-alumine. Leurs conclusions ont démontré l'importance des

Chapitre I : Etude bibliographique

fonctions chimiques des composés mais aussi de l'acidité du support. Ainsi, alors que le phénol interagit par physisorption avec la silice, l'alumine promeut une chimisorption due à son caractère acide. La configuration du guaiacol permet d'accroître la chimisorption par la formation de deux liaisons phénates (cf. Figure 53) ce qui est en accord avec les travaux de Geantet^{[186][286]}. Plus récemment, cette même équipe^[291] a montré que le guaiacol avait des interactions plus fortes avec le support qu'avec une phase métallique CoMo.

Comme le signale l'équipe de Rinderspachet^[292], ces comportements peuvent s'avérer différents en présence d'eau. Cette étude de simulation moléculaire (DFT) discute les sites d'adsorption physique possibles pour le cathécol en présence ou non d'eau et sur un support alumine présentant ou non des groupements hydroxyles. L'hydroxylation de l'alumine va lui conférer une polarité favorisant la formation de liaisons hydrogène. En milieu anhydre, comme dans les études mécanistiques présentées précédemment, le catéchol va s'adsorber aussi bien sur de l'alumine hydroxylée (via sa fonction phénate) que sur de l'alumine non hydroxylée (via le cycle benzénique). La présence d'eau va créer une compétition d'adsorption dans laquelle le catéchol va s'adsorber sur des zones hydrophobes par des liaisons hydrogène.

Effet de l'eau

L'effet de l'eau lors de l'hydroconversion du guaiacol est très peu discuté dans la littérature. Outre l'effet de compétition d'adsorption précité, la présence d'eau va induire une diminution de la teneur en hydrogène dissout dans le milieu et une chute des réactions d'hydrogénolyse/hydrogénation.

Ainsi, dans une étude récente Otromke et al.^[293], discutent de l'apport de l'ajout de méthanol comme réservoir d'hydrogène lors de son reformage. Par ailleurs, les auteurs ont montré l'existence d'une réaction d'hydratation du guaiacol produisant du catéchol et du méthanol. Une étude cinétique a montré que cette voie était cinétiquement négligeable face à une réaction d'hydrogénolyse (de 10^4 à 10^5 plus rapide).

Effet de la température et formation de coke

L'effet de la température sur l'activité et la sélectivité des réactions a été étudié à de nombreuses reprises dans la littérature. Contrairement aux autres molécules modèles, comme le furfural et le D-glucose notamment, le guaiacol est une molécule réfractaire qui ne se convertit quantitativement qu'à des températures supérieures à 300°C.

A ces températures cohabitent les espèces provenant de réaction d'hydrogénation et d'hydrogénolyse du guaiacol (cf. Figure 51) mais aussi des produits lourds sous la forme de cycles aromatiques condensés faiblement oxygénés^[294] (cf. Figure 54 en condition de craquage catalytique) voire similaires à des espèces naphténiques.



Figure 54 : Formation de précurseurs de coke ex-guaiacol ^[294]

La formation de ces précurseurs de coke par des réactions de craquage suivie d'une aromatisation est exacerbée avec la température.

Comme l'indique le graphique suivant (cf. Figure 55) dans le cas d'un catalyseur Ni-Cu/SiO₂-ZrO₂, l'utilisation prolongée à haute température (8 h, 340°C, Figure 55 courbe c) provoque un plus fort dépôt de coke qu'à plus basse température (8 h, 300°C, Figure 55 courbe a). Les auteurs supposent que le passage de 300 à 340°C crée une compétition entre les réactions de craquage et d'HDO. Ainsi, à température élevée, la polymérisation est plus importante et la proportion de molécules désoxygénées diminue. Concernant le taux de conversion en guaiacol, celui-ci passe de 57 à 90,7 % entre 300 et 340°C. Ce dernier graphique présente aussi le résultat du recyclage du catalyseur après 8 h à 300°C. Après quatre périodes de recycle, le guaiacol présente un taux de conversion de 76 % contre 100 % lors du premier essai. Avec l'analyse TGA, la perte de masse est de 14 %, ce qui est jugé comme étant très faible par les auteurs.



Figure 55 : Analyse thermogravimétrique d'un catalyseur Ni-Cu/SiO₂-ZrO₂ en fonction de la température et du temps d'hydroconversion du guaiacol^[295]

Cependant, ces constatations s'avèrent être contradictoires avec celles de Bykova^{[287][288]}. Avec un catalyseur Ni-Cu/ZrO₂-SiO₂-La₂O₃, entre 280 et 360°C, cette étude indique la chute de la conversion en guaiacol passant de 95 à 47%. Les auteurs attribuent cela à la formation rapide de coke sur le

catalyseur empêchant toute autre réaction ultérieure. Concernant la sélectivité des produits, les auteurs signalent la formation de composés oxygénés à basse température puis une production majoritaire de cyclohexane à haute température (cf. Figure 56).



Figure 56 : Effet de la température sur la sélectivité des réactions d'hydroconverison (Phase NiCu/ZrO₂-SiO₂-La₂O₃, temps de réaction 35 min, PH₂=170 bar)^[288]

4.2. Conclusions intermédiaires

Afin de lever les verrous concernant la compréhension de l'hydroconversion catalytique de bio-huiles, de nombreuses études présentent la conversion de composés modèles.

La première méthode consiste à former un mélange de ces molécules afin de représenter les proportions relatives de chacune des fractions des bio-huiles. Dans ce cas, les observations se bornent actuellement à des analyses macroscopiques et les schémas réactionnels proposés sont rares et peu justifiés. Par ailleurs, l'étude bibliographique montre le manque de caractérisation des réactions et des adsorptions compétitives de plusieurs composés sur un catalyseur hétérogène.

Une seconde méthode consiste à étudier, dans des conditions opératoires similaires, les réactivités de composés considérés individuellement ou en solution. Ainsi, les publications proposent des schémas réactionnels plus précis mais dont les rendements dépendent fortement des paramètres réactionnels.

Conclusions et objectifs de la thèse

Dans un contexte de concurrence avec le marché de l'alimentation humaine et animale, les biocarburants de première génération n'apportent pas une réponse durable au mix énergétique. Parmi les voies de production de carburants de seconde génération, la technique de liquéfaction de la biomasse lignocellulosique par pyrolyse flash permet une concentration énergétique et l'obtention d'un effluent liquide appelé bio-huile de pyrolyse. De par leurs propriétés physico-chimiques, les bio-huiles de pyrolyse ne sont pas utilisables directement pour un marché carburant et nécessitent un raffinage spécifique et notamment une désoxygénation.

Malgré la progression importante des techniques analytiques depuis une quinzaine d'années, des difficultés de caractérisation persistent. Les bio-huiles sont des systèmes complexes composés de **plusieurs centaines d'espèces chimiques**. Ce nombre ne tient compte que des espèces les plus légères détectables soit par chromatographie gazeuse, soit par chromatographie liquide.

Initialement inspiré de l'hydrodésulfuration de coupes gazole, le procédé d'hydroconversion catalytique des bio-huiles a pour objectif principal la conversion des molécules organiques oxygénées par libération d'eau ainsi que de mono et dioxyde de carbone.

Actuellement, la littérature se limite à des considérations macroscopiques témoins des transformations chimiques. Des tendances empiriques émergent, notamment sous l'effet du couple température/catalyseur et sur la nécessité d'un traitement en deux étapes permettant la stabilisation de composés réactifs puis la désoxygénation poussée.

Cependant, bien que le sujet soit étudié depuis plus de 30 ans, des verrous scientifiques persistent à l'heure actuelle.

Parmi les écueils empêchant l'industrialisation du procédé, nous pouvons citer le manque de :

- Compréhension des réactions compétitives menant, soit à des réactions de désoxygénation souhaitées, soit à des précurseurs de composés de haute masse moléculaire.
- Compréhension des réactions régissant, notamment, la formation d'hydrogène et d'eau in-situ.
- Prévision de la consommation en hydrogène.
- Résistance chimique et mécanique des catalyseurs.

Ces points remettent en question la viabilité technico-économique du procédé.

Afin de lever les verrous concernant la compréhension des réactions chimiques, des études parallèles existent, utilisant des **composés caractéristiques de fractions de bio-huiles.** Ces molécules modèles permettent ainsi de représenter des **tendances observées macroscopiquement** lors de l'hydroconversion catalytique des bio-huiles.

Deux méthodologies d'études sont adoptées :

- La première consiste à former un **mélange de ces molécules** afin de représenter les proportions relatives de chacune des fractions des bio-huiles (ex-cellulose/ex-hémicelluloses/ex-lignine). Dans ce cas, les observations se bornent actuellement à des **analyses macroscopiques et les schémas réactionnels proposés sont rares et peu discutés**.
- Une seconde méthode consiste à étudier, dans les conditions opératoires d'une hydroconversion, les réactivités de composés pris individuellement ou en solution. Ainsi, les publications proposent des schémas réactionnels plus précis mais dont les rendements dépendent fortement des paramètres réactionnels.

Dans le cas des molécules modèles, le verrou scientifique majoritaire pour les prochaines années sera la capacité à proposer des modèles réactionnels globaux de systèmes réactifs représentatifs des bio-huiles. Le Chapitre suivant aura pour objectif la présentation de la méthode et des outils adoptés lors de cette thèse.

Chapitre II : Méthodologie et expérimentations

Table des matières

Introduction	
1. Composés modèles et bio-huile étudiées	
1.1. Choix des molécules modèles	
1.2. Mélanges de molécules modèles	
1.2.1. Etude individuelle des molécules modèles	
1.2.2. Etude des mélanges de deux et trois molécules modèles	
1.2.3. Etude des mélanges à quatre molécules	
1.3. Bio-huile de pyrolyse de référence	
1.3.1. Provenance de la biomasse et obtention de la bio-huile	
1.3.2. Charges étudiées	
2. Matériel	
2.1. Unité expérimentale	
2.1.1. Contrôle de la pression ciel gazeux	
2.1.2. Contrôle de la température	
2.1.3. Internes	
2.2. Préparation de la charge	
2.2.1. Préparation des réactifs	
2.2.2. Préparation du Catalyseur	
2.3. Conduite d'un test	
2.3.1. Contrôle de sécurité et mise en réaction	
2.3.2. Séparation des effluents post-réaction	
2.3.3. Bilans	
2.3.4. Conversions et sélectivités	
3. Stratégie analytique	
3.1. Objectifs	
3.2. Analyse de la phase gazeuse	
3.3. Analyse des phases liquides	
3.3.1. Analyses macroscopiques	
3.3.2. Analyses moléculaire globales	
3.3.3. Analyses moléculaires	
3.4. Analyse des résidus solides	
3.4.1. Analyse CHONS	
3.4.2. Analyse par ¹³ C RMN	
3.5. Analyse des catalyseurs	
3.5.1. Analyses texturales	
3.5.2. Analyses chimique	
3.5.3. Microscopie électronique à transmission	

4.	Répéta	bilité et précision des tests	112
4.	1. Rép	étabilité du protocole expérimental	112
	4.1.1.	Répétabilité du test d'hydroconversion catalytique du guaiacol	112
	4.1.2.	Répétabilité du test d'hydroconversion catalytique du mélange à 4 molécules	
	4.1.3.	Répétabilité du test d'hydroconversion catalytique d'une bio-huile de pyrolyse	113
	4.1.4.	Conclusions sur la répétabilité du protocole expérimental	114
4.	2. Etuc	de d'un cas de base	114
	4.2.1.	Bilans matière et carbone	115
	4.2.2.	Caractérisation des effluents liquides et gazeux	116
	4.2.3.	Analyses par Chromatographie d'Exclusion Stérique	118
	4.2.4.	Synthèse des résultats	119
Cor	clusion	S	

Introduction

L'étude bibliographique reportée au Chapitre I a mis en évidence les verrous techniques de l'hydroconversion catalytique de bio-huiles de pyrolyse et des molécules modèles associées. Dans l'optique d'une industrialisation du procédé, cette étude a montré qu'un effort conséquent avait été entrepris afin de décrire les transformations physico-chimiques selon le type de réacteur, le type de catalyseur ou encore les conditions de temps et de température. Cependant, la complexité chimique des charges et des effluents limite ces études à des constatations macroscopiques tels que les bilans matière ou à des analyses à l'échelle moléculaire partielles (notamment par chromatographie gazeuse).

Ce manque de caractérisation explique le recours à des molécules modèles oxygénées de faible masse moléculaire disponibles commercialement. Par un raisonnement elliptique, ces études proposent des mécanismes réactionnels leur permettant d'étayer des comportements observés lors de l'hydroconversion catalytique de bio-huiles de pyrolyse.

Malgré l'intérêt de ces composés, deux écueils ont été détectés :

- Certaines familles de molécules, telles que les carbohydrates ou les espèces furaniques sont peu décrites à l'échelle moléculaire car elles tendent à former des espèces de haute masse moléculaire.
- Peu d'études se penchent sur l'hydroconversion catalytique de mélanges de molécules modèles. Au regard de la complexité chimique des bio-huiles, étudier le mécanisme réactionnel d'un seul composé pose la question de sa représentativité.

Cette thèse expérimentale se propose de dresser une étude mécanistique reprenant l'ensemble de cette méthodologie en décrivant l'hydroconversion catalytique de molécules modèles individuellement puis en mélange. Cette première partie permettra non seulement de proposer des mécanismes réactionnels mais surtout de développer une stratégie analytique adaptée à l'étude de composés de haute masse moléculaire. Enfin, cette stratégie sera appliquée lors de l'étude paramétrique de l'hydroconversion catalytique d'une bio-huile de pyrolyse.



La Figure 57 présente la stratégie expérimentale adoptée pour cette thèse.

Figure 57 : Stratégie expérimentale adoptée pour cette thèse

Dans un premier temps, un paragraphe (partie 1) sera dédié à la description des molécules modèles et de la bio-huile de pyrolyse étudiée. Cette partie présentera aussi bien des analyses macroscopiques que moléculaires justifiant le choix des molécules modèles choisies (partie 1.1). Par la suite, les mélanges de molécules étudiés seront discutés (partie 1.2). Dans un second temps, l'unité (partie 2.1) et le protocole (parties 2.2 et 2.3) expérimental seront détaillés. Le volet analytique développé, prépondérant pour la compréhension multi-échelle des mécanismes réactionnels, sera présenté dans un dernier temps (partie 3). Chaque technique sera accompagnée d'un bref descriptif de leur domaine de validité mais aussi en précisant les incertitudes de mesures. Enfin, des tests de répétabilité (partie 4) clôtureront ce Chapitre et permettront de présenter les incertitudes de mesure pour chaque effluent. Ces incertitudes seront reportées tout au long de cette thèse.

1. Composés modèles et bio-huile étudiées

1.1. Choix des molécules modèles

La complexité chimique des bio-huiles a été illustrée par le paragraphe consacré à leurs analyses moléculaires (cf. Chapitre I – partie 2.2). Les études de la littérature relevant de l'hydroconversion catalytique de mélanges de molécules ont pris parti de représenter majoritairement les composés aromatiques oxygénés (ex. phénol, guaiacol), des acides ou encore des alcools. Bien que ces choix soient justifiés, la contribution des espèces de type carbohydrates ou furaniques (représentant jusqu'à 55 m/m% des bio-huiles de pyrolyse) est peu considérée. De plus, la présence d'eau est rarement discutée dans ces mélanges bien que son effet en tant que solvant mais aussi en tant que réactif soit mal compris.

Le mélange initialement présenté lors de cette étude se propose d'introduire ces paramètres apportés par quatre composés : le guaiacol, l'acide acétique, le furfural et le D-glucose. Ce dernier composé, solide à pression et température ambiante, sera solubilisé par de l'eau déminéralisée permettant aussi de représenter sa teneur contenue généralement dans les bio-huiles de pyrolyse. Le tableau ci-après regroupe certains paramètres physico-chimiques de ces composés :

	Guaiacol	Acide acétique	Furfural	D-glucose	Eau déminéralisée
Numéro CAS	90-05-1	64-19-7	98-01-1	50-99-7	7732-18-5
Formule topologique	OH OCH3	ОН	C H		H O H
Composition chimique	$C_7H_8O_2$	$C_2H_4O_2$	$C_5H_4O_2$	$C_6H_{12}O_6$	H ₂ O
Masse moléculaire (g/mol)	124,1	60,0	96,1	180,1	18,0
Masse volumique à 25°C (g/L)	1128,9	1049,2	1159,4	1544,0	997,0
Constante diélectrique à 25°C	11,8	6,15	41,9	-	78,5
Solubilité dans l'eau (g/L)	17 (à 15°C)	Soluble dans toutes proportions	83 (à 20°C)	909 (à 25°C)	-

Tableau 11 : Proportions constituantes du mélange de molécules final

Eau	D-glucose	Guaiacol	Furfural	Acide acétique
30	20	30	13	7
Tableau 1	2 : Proportions en	m/m% constitua	ntes du mélange	à quatre molécules
		(« mélange A	1 »)	

Le mélange à 4 molécules (hors eau) initialement considéré est le suivant :

Lors de cette thèse, certains tests vont nécessiter la variation des proportions présentées dans le Tableau 12. Pour ces cas spécifiques présentés, du n-hexadécane (n-C16) sera ajouté.

L'acidité a été évaluée par dosage du Total Acid Number (TAN). Le TAN permet de doser la contribution de l'acidité d'un système organique par ajout progressif d'hydroxyde de potassium (en mg) nécessaire à la neutralisation des acides contenus dans un gramme de produit. Compte tenu du caractère colloïdal des bio-huiles, cette technique est préconisée face à la mesure du pH jugé trop imprécise^[83]. Selon la provenance des bio-huiles et son mode de stockage, le TAN varie entre 70 et 120 mg KOH/g Bio-huile^[83]. L'indice TAN mesuré pour ce mélange est de 70,5 mg KOH/g Bio-huile. Cette acidité concorde avec celle de la bio-huile de pyrolyse étudiée.

La teneur en oxygène considérée dans le mélange est un des critères de choix des proportions de chaque composé. En considérant les proportions mentionnées dans le Tableau 12, il est possible de reporter sur le diagramme de Van Krevelen^[156] (Figure 58) les ratios atomiques H/C et O/C (bases sèches) du mélange final. Ces ratios correspondent bien aux domaine des bio-huiles de pyrolyse.



Figure 58 : Positionnement du mélange de molécules proposé sur le diagramme de Van Krevelen^[156]

Enfin, dans les conditions normales de pression et température, le mélange forme un système diphasique liquide-liquide dont la solubilité évoluera au sein du réacteur. Ce point fera l'objet d'une discussion lors de l'étude de la conversion du guaiacol au Chapitre III. La stratégie de cette thèse implique une étude mécanistique de l'hydroconversion catalytique de chacune des molécules modèles citées précédemment suivie d'une complexification croissante de la charge. Ces étapes nécessiteront la formation de mélanges spécifiques.

1.2. Mélanges de molécules modèles

Compte tenu de la stratégie expérimentale adoptée, la compréhension du mélange à 4 molécules est nécessairement précédée d'une étude de l'hydroconversion catalytique de chacune d'elles. Dans un premier temps leurs réactivités seront décrites séparément puis en mélange. Les proportions de chacune des quatre molécules modèles étudiées seront maintenues égales à celles du mélange global présenté lors de ce paragraphe (cf. Tableau 12).

1.2.1. Etude individuelle des molécules modèles

D-glucose

Le D-glucose sera introduit à hauteur de 20 m/m% dans la charge. Afin de garantir une solubilisation de ce composé à température et pression ambiante, la teneur en eau minimale sera de 30 m/m%. Dans ce dernier cas, un tiers corps non réactif dans les conditions opératoires étudiées sera introduit pour combler le liquide réactionnel. Ce composé est le n-hexadécane choisi pour sa non-volatilité en condition d'hydroconversion (cf. Annexe 4.3). Le tableau ci-après regroupe l'ensemble des charges expérimentales considérées dans le cadre de l'étude de la conversion du D-glucose.

	Eau (m/m %)	D-Glucose (m/m %)	n-C16 (m/m %)
1	80	20	0
2	60	20	20
3	45	20	35
4	37,5	20	42
5	30	20	50

Tableau 13 : Solutions aqueuses de D-glucose étudiées

La conversion du D-glucose est particulièrement mal décrite dans la littérature non seulement selon les conditions de température mais aussi selon la présence ou non d'un catalyseur et/ou d'un gaz réducteur. Afin de simplifier au mieux le milieu réactionnel, ces deux points seront étudiés par une unique solution aqueuse de D-glucose introduite à hauteur de 20 m/m% (mélange 1 reporté dans le Tableau 13). Cette première étude mettra en exergue le manque de compréhension des mécanismes de formation de résidus solides, par ailleurs signalés dans la littérature sous le terme d'« humines », mais peu discutés.

Furfural

Le furfural sera introduit à hauteur de 13,0 m/m% dans la charge. Ce composé est liquide à température et pression ambiante et a une solubilité de 8,3 m/m% dans l'eau. L'étude de la conversion du furfural selon la température et le temps de réaction sera effectuée avec une teneur en eau de 30 m/m%. Pour cette charge, la teneur en n-hexadécane sera ajustée à 57 m/m%. La teneur en eau introduite dans la charge constituera une variable d'intérêt (Tableau 14).

	Eau (m/m %)	Furfural (m/m %)	n-C16 (m/m %)
1	87	13	0
2	55	13	32
3	30	13	57
4	15	13	72
5	8	13	79
6	1,3	13	85,7
7	0	13	87

Tableau 14 : Solutions de furfural étudiées

Guaiacol

Dans le cadre de l'étude d'impact de la température et du temps, ce composé sera introduit à 30 m/m% avec une teneur en eau de 30 m/m% complétée par 40 m/m% d'hexadécane. La faible solubilité du guaiacol dans l'eau (1,7 m/m%) et dans l'hexadécane (inconnue) induit à température ambiante la formation de trois phases liquides : une phase aqueuse, une phase riche en guaiacol et une phase riche en hexadécane. Enfin, la teneur en eau sera un paramètre étudié par une variation de 0 m/m% à 50 m/m%.

	Eau (m/m %)	Guaiacol (m/m %)	n-C16 (m/m %)
1	50	30	20
2	30	30	40
3	20	30	50
4	1,3	30	68,7
5	0	30	70

Tableau 15 : Solutions de guaiacol étudiées

Acide acétique

L'étude bibliographique a montré que ce composé conduit à la production d'espèces très volatiles. L'acide acétique est introduit principalement dans l'objectif de représenter le caractère acide des biohuiles. Comme mentionné lors de l'étude bibliographique du Chapitre 1, la prise en compte de l'acidité est une nécessité compte tenu de son effet néfaste sur le catalyseur hétérogène. De par les opérations de séparation des effluents (présentées au cours de la partie 2.3.2) obligatoires en réacteur fermé, le protocole opératoire s'est avéré inadapté. Ainsi sa réactivité intrinsèque ne sera étudiée qu'avec les proportions du « mélange A », c'est-à-dire pour un système composé de 7 m/m% d'acide acétique, 30 m/m% d'eau et 63 m/m% de n-hexadécane.

1.2.2. Etude des mélanges de deux et trois molécules modèles

Les mélanges à deux (dits binaires) et trois (dits ternaires) molécules constituent une étape vers la description des mécanismes réactionnels observables lors de l'hydroconversion catalytique du mélange global. Le Tableau 16 présente les compositions des mélanges à deux et trois composés.

	Eau (m/m%)	D-glucose (m/m%)	Guaiacol (m/m%)	Furfural (m/m%)	Acide acétique (m/m%)	n-C16 (m/m%)
	30	20	0	0	7	43
Málangag	30	20	30	0	0	20
hinaires	30	20	0	13	0	37
Dinanes	30	0	30	13	0	27
	30	0	0	13	7	50
	30	20	30	0	7	13
Mélanges	30	20	0	13	7	30
ternaires	30	20	30	13	0	7
	30	0	30	13	7	20

Tableau 16 : Mélanges de deux et trois molécules modèles à teneur en eau constante

Ces mélanges ont permis, non seulement de déterminer des compétitions de réactions (Tableau 16), mais aussi de juger l'impact de la teneur en eau (Tableau 17).

Chapitre II : Méthodologie et expérimentations

	Eau	D-glucose	Guaiacol	Furfural	Acide acétique	n-C16
	73	20	0	0	7	0
Mélanges	50	20	30	0	0	0
binaires	67	20	0	13	0	0
(m/m%)	57	0	30	13	0	0
	80	0	0	13	7	0
M	43	20	30	0	7	0
Melanges	60	20	0	13	7	0
(m/m%)	37	20	30	13	0	0
(111/11/0)	50	0	30	13	7	0

Tableau 17 : Mélanges de deux et trois molécules modèles à teneurs en eau variable

1.2.3. Etude des mélanges à quatre molécules

Afin de compléter la compréhension du « mélange A » initial (Tableau 12), un second mélange a été préparé en introduisant le n-hexadécane à hauteur de 15 m/m% en substitution du guaiacol (mélange B reporté par le Tableau 18). Le cas de ce mélange sera discuté en détail au cours du Chapitre V.

	Eau (m/m%)	D-glucose (m/m%)	Guaiacol (m/m%)	Furfural (m/m%)	Acide acétique (m/m%)	n-C16 (m/m%)
Mélange A	30	20	30	13	7	0
Mélange B	30	20	15	13	7	15

Tableau 18 : Variation de la teneur en guaiacol dans le mélange à quatre molécules

1.3. Bio-huile de pyrolyse de référence

1.3.1. Provenance de la biomasse et obtention de la bio-huile

La bio-huile de pyrolyse prise pour référence dans le cadre de cette thèse a été fournie par l'institut de recherche finlandais VTT (Espoo). Cette huile, produite en novembre 2013 a été obtenue par pyrolyse de résidus forestiers préalablement tamisés puis séchés jusqu'à une teneur en eau de 10 m/m%. La constitution moyenne des résidus avant pyrolyse est présentée au Tableau 19.

Distributio	on des partic	ules (mm)
3,15-5	m/m%	4,5
60-3,15	m/m%	53,5
,00-1,60	m/m%	18,9
71-1,00	m/m%	9,5
50-0,71	m/m%	9,3
<0,50	m/m%	4,2

Tableau 19 : Propriétés des résidus forestiers avant pyrolyse

La pyrolyse a été effectuée à 480°C pour un temps de résidence de la phase gazeuse inférieur à 1 s. Après avoir traversé deux cyclones en série, la vapeur est condensée entre 40 et 45°C. La bio-huile obtenue a ensuite été conservée dans des conteneurs en polymères de 10 L en chambre froide à -20°C. Le tableau suivant reporte quelques analyses macroscopiques préliminaires effectuées sur la bio-huile et comparées à des références de la littérature.

Chapitre II : Méthodologie et expérimentations

		Bio-huile étudiée lors de cette thèse	Bio-huile littérature
Teneur en eau	m/m%	26,4	20-35
С	m/m%	56,4	48-60
Н	m/m%	6,4	5,9-7,2
0	m/m%	36,7	34-45
Ν	m/m%	0,0042	<0,3
Viscosité	cSt	14,9 (40°C)	10-80 (50°C)
Teneur en cendre	m/m%	0,2	0,02-1,2
рН	-	2,7	2,0-3,7
TAN	mg_{KOH}/g_{B-H}	91	70-120
Masse volumique (20°C)	kg/L	1,2	1,1-1,3

Tableau 20 : Comparaison de propriétés macroscopiques de la bio-huile de pyrolyse étudiée et des valeurs de la littérature

Les propriétés macroscopiques de cette bio-huile sont donc conformes à celles généralement rencontrées dans la littérature. Ce niveau d'analyse est une indication de la bonne représentativité de la charge. Les analyses moléculaires effectuées sur cette bio-huile seront reportées tout au long des chapitres concernant son étude. Les charges étudiées auront pour objectif la compréhension des mécanismes réactionnels en condition d'hydroconversion principalement en fonction de la température et du temps. Les variables seront aussi la présence ou non d'un catalyseur et la nature du gaz (azote ou hydrogène) afin d'identifier les voies réactionnelles catalytiques.

1.3.2. Charges étudiées

Un aspect prometteur du procédé de conversion des bio-huiles est l'ajout d'un solvant. Mentionnée lors de l'étude bibliographique (cf. Chapitre I – partie 3.2.4), cette pratique permet d'accroitre la longévité du procédé en retardant ou en limitant la formation d'espèces de haute masse moléculaire provoquant notamment la désactivation du catalyseur. Bien qu'un consensus soit trouvé concernant ses effets, ces mécanismes sont très peu compris. Le choix des solvants étudiés sera discuté tout au long de l'étude. Trois charges seront considérées :

	Bio-huile (m/m %)	Solvant (m/m %)
1	100	0
2	75	25
3	50	50

Tableau 21 : Composition de la charge lors de l'étude mécanistique d'une bio-huile

2. Matériel

2.1. Unité expérimentale

L'unité pilote de conversion utilisée pendant ces travaux est un autoclave. Cette unité, identifiée par IFPEN par le code U546 est constituée d'une chemise en Inconel 718 utilisable dans des conditions de température et de pression inférieures à 450°C et 270 bar d'hydrogène respectivement. La chemise du réacteur a un volume total de 502 mL auquel s'ajoutent des volumes morts (tuyauteries et vannes) de l'ordre de 35 mL qui correspondent aux tubulures des systèmes annexes. Le volume de ciel gazeux est calculé dans les conditions normales de pression et température selon les densités des composés introduits (réactifs et catalyseur).



Figure 59: Photographie de l'unité U546 (à gauche) et schéma interne du réacteur (à droite)

La Figure 60 ci-après présente les lignes d'introduction de gaz (H_2 et N_2) ainsi que les lignes de vidange de gaz.



Figure 60 : Schéma simplifié de l'unité U546, adaptée de ^[296]

2.1.1. Contrôle de la pression ciel gazeux

La quantité de gaz contenue dans le ciel peut être calculée selon la charge introduite (réactifs et catalyseur). Le gaz introduit est maintenu sous pression dans une bouteille surpresseur/ballast d'1L munie d'un thermocouple et d'un manomètre permettant de suivre la consommation et de maintenir la pression constante dans le réacteur. L'admission de gaz est effectuée à partir du réservoir préalablement rempli à une pression supérieure à la consigne du réacteur. Un régulateur BROOKS couplé à un manomètre compense, par apport de gaz, la consommation due à la réaction et maintient ainsi la pression constante. A noter que la mesure de la consommation en gaz ne tient pas compte de la présence de gaz solubilisé dans la phase liquide en fin de réaction. L'hydrogène est initialement introduit dans le surpresseur grâce au réseau maintenu à 100 bar à température ambiante. L'azote est aussi fourni par un réseau à 10 bar à température ambiante.

2.1.2. Contrôle de la température

Les conditions opératoires de l'hydroconversion catalytique doivent permettre une désoxygénation de composés chimiques très variés allant de molécules très réactives et/ou thermosensibles (par exemple les carbohydrates, les aldéhydes) à des composés aromatiques provenant de la dégradation de la lignine dont la structure est réfractaire à une conversion à basse température. La température est donc une variable qui sera étudiée de 200°C à 300°C.

Deux thermocouples sont présents dans l'autoclave pour mesurer la température en fond de cuve et au niveau de la bride du réacteur. Ils assurent le fonctionnement d'un régulateur PID de température qui commande des résistances électriques chauffantes et le vortex d'air de refroidissement circulant dans la double enveloppe du réacteur. Les paramètres PID de l'automate de régulation sont ceux déterminés par J. Barbier^[297]. Ainsi, le système de chauffe permet une rampe maximale de 20°C.min⁻¹ (pour une consigne de 300°C). Le système de refroidissement par un vortex d'air assure une chute initiale de température d'environ 30°C.min⁻¹ sur les premiers 200°C du refroidissement.

Pour l'ensemble des travaux de cette thèse, les capteurs considérés comme critiques sont ceux destinés à la mesure de la température de la phase liquide, la température de la phase gaz et la pression dans le réacteur. Chaque capteur est étalonné tous les 6 mois, la capitalisation de ces données est conforme à la politique qualité de la direction « Conception Modélisation Procédés » de IFPEN. Les erreurs maximales tolérées pour ces capteurs sont de 2°C pour la température et de 1 bar pour la pression.

2.1.3. Internes

Il est possible d'introduire dans la chemise du réacteur soit des contre-pales, soit un panier catalytique et un agitateur mécanique auto-aspirant constitué d'un mobile d'agitation à écoulement radial du type turbine de Rushton. La vitesse d'agitation peut atteindre 2000 tr/min. Afin de garantir l'étanchéité du réacteur, le mobile d'agitation est mis en mouvement par magnétisme. Ses parties mobiles sont refroidies par un circuit fermé d'eau maintenue à 3°C.

2.2. Préparation de la charge

2.2.1. Préparation des réactifs

Tous les composés organiques ont été fournis par les sociétés Sigma-Aldrich et Acros Organics. Les puretés respectives garanties par ces fournisseurs sont reportées dans le Tableau 22.

Composés (n°CAS)	Pureté	Référence fournisseur
D-Glucose (50-99-7)	99,5 m/m%	Sigma-Aldrich G8270
Furfural (98-01-1)	99 m/m%	Sigma-Aldrich 185914
Acide acétique (64-19-7)	99,7 m/m%	Sigma-Aldrich 320099
Guaiacol (90-05-1)	99+ m/m%	Acros Organics 120190010
n-hexadécane (544-76-3)	99 m/m%	Sigma-Aldrich H6703

Tableau 22 : Références commerciales des composés étudiés

L'eau utilisée provient d'un système de purification par résines cationique et anionique.

Préalablement à l'introduction du catalyseur dans la chemise, la charge liquide est introduite grâce à une balance de précision (incertitude de $^+$ /. 0,3 g). Quels que soient les essais, la masse de charge liquide est fixée à 150 g. En ajoutant le catalyseur, le réacteur se trouve rempli au tiers de son volume. Ainsi, ces masses permettent de produire des quantités suffisantes pour effectuer les analyses nécessaires, mais également de maximiser le volume du ciel gazeux.

2.2.2. Préparation du Catalyseur

Un seul catalyseur fut utilisé pendant la thèse. L'étude bibliographique a permis le choix du catalyseur (Chapitre I - partie 3.1) en conditions d'hydroconversion. Ainsi, le catalyseur doit posséder des propriétés hydrogénantes et hydrogénolysantes tout en conservant de bonnes caractéristiques physicochimiques dans un milieu hydrothermal acide. Enfin, par son coût ou sa toxicité, la phase métallique choisie ne doit pas pénaliser la viabilité technico-économique du procédé.

Un catalyseur commercial d'hydroconversion, un NiMo sur Al_2O_3 , a été choisi. Ce catalyseur est initialement sous forme de billes d'un diamètre compris entre 2 et 4 mm. Les teneurs en nickel et en molybdène sont respectivement de 9,2 et 5,4 m/m%.

Le support catalytique est constitué d'alumine développant une surface spécifique de 135 m²/g. Les analyses texturales ont permis de déterminer un volume macroporeux (diamètre poreux supérieur à 50 nm) de 0,12 mL/g ainsi qu'un volume mesoporeux (diamètre poreux compris entre 2 et 50 nm) de 0,29 mL/g. L'analyse par physisorption N₂ n'a pas montré l'existence d'une microporosité significative (mesure par tplot). Cette distribution de pore est adaptée pour la conversion de molécules de haut poids moléculaire entraînant potentiellement des limitations diffusionnelles (régime moléculaire ou de Knudsen). Des essais sur l'influence de la taille des grains (cf. Annexe 1.3) ont permis de choisir une granulométrie comprise entre 1 et 2 mm obtenue par concassage. La reproductibilité de ce concassage a été vérifiée par une analyse granulométrique par imagerie qui, pour 275 particules mesurées, a permis la détermination du diamètre moyen des particules à 1,84 mm.

Préalablement à la réaction, le catalyseur subit une réduction sous hydrogène permettant son activation. Cette étape est effectuée au sein d'une ampoule traversée par un flux d'hydrogène pur et chauffée au sein d'un four. Une fois le catalyseur brut introduit dans l'ampoule avec précision, le programme permet une réduction par un débit d'hydrogène constant (fixé à 2,7 NLH₂/h/g_{catalyseur}) à 400°C pendant 2 h (après la période de montée en température à 5°C/min). Cette étape tend à diminuer la masse de catalyseur récupérée de l'ordre de 3 m/m% par désoxygénation de la phase active (dégagement d'eau). Une fois la réduction effectuée, le catalyseur est transféré dans la chemise préalablement remplie par la charge réactive liquide dans un panier catalytique. Le transfert a lieu dans une poche scellée et sous atmosphère inerte d'argon afin d'éviter toute oxydation du métal réduit par l'air (principalement la phase nickel métallique).

La masse de catalyseur réduite sera fixée selon la « Vitesse Volumique Horaire équivalente » (Eq. (6)). Industriellement, la VVHéq. de ces procédés est comprise entre 0,2 et 2 h^{-1} . Dans le cas de l'hydroconversion catalytique de 150 g du mélange présenté au cours de la partie 1.2.3, le volume est de 135 mL. Ainsi, pour obtenir une VHHéq. cohérente avec le cas industriel, le volume de catalyseur pour 3 h de réaction est de 17,5 mL soit 15 g.

$$V_{\text{charge totale}} = V_{\text{eau}} + V_{\text{glucose}} + V_{\text{furfural}} + V_{\text{acide acétique}} + V_{\text{guaiacol}}$$
 Eq. (13)

$$VVH\acute{eq.} = \frac{Vcharge totale}{Vcatalyseur \times t} = \frac{135}{17.5 \times 3} = 2,6 \text{ h}^{-1}$$
Eq. (14)

Enfin, ce système permet le remplissage d'un tiers du volume du réacteur permettant une bonne expansion du ciel gazeux.

2.3. Conduite d'un test

2.3.1. Contrôle de sécurité et mise en réaction

L'ensemble des réactions a été effectué en réacteur fermé. Une fois la préparation de la charge effectuée, le réacteur est clos de manière étanche. Après une étape de purge à l'azote et à l'hydrogène, un test d'étanchéité à l'hydrogène est réalisé à une pression et pendant une durée au moins égale à celles du test à suivre. L'étanchéité à froid est correcte si la pression de fuite est inférieure ou égale à 0,4 bar.h⁻¹. A l'issue de ce test, le réacteur est alors pressurisé à 30 bar à température ambiante. Cette pression a été choisie afin d'éviter une vaporisation trop importante de la charge (notamment de l'eau) pendant la période de chauffe. La température de consigne atteinte, l'hydrogène (ou l'azote) du surpresseur est introduit à la pression de consigne. Le temps sera au maximum de 5 h et est décompté à partir de l'obtention de la pression désirée (cf. Figure 61). Selon les tests, le mobile d'agitation est

mis en marche soit dès la période de montée en température, soit uniquement à l'obtention de la température de consigne. En fin de test, le système de refroidissement de la calandre est enclenché à 100% de sa capacité (débit d'air de 170 Nm³.h⁻¹). La bride, ne possédant pas de système de refroidissement, la chauffe est arrêtée. L'agitation est maintenue jusqu'à la fin du refroidissement.



Figure 61 : Tracé des profils de pression et de température pour un test batch

2.3.2. Séparation des effluents post-réaction

Chaque déchargement est effectué afin d'assurer le suivi du bilan matière global dont les équations seront présentées au cours de la partie 2.3.3. Une fois le refroidissement terminé (températures en fond de cuve et brides inférieures à 35°C), la phase gazeuse est décomprimée dans une bouteille de détente de 15 L préalablement sous vide d'azote (de l'ordre de 500 à 1000 Pa à 20°C) jusqu'à l'équilibre des pressions. La pression de la bouteille et température ambiante sont relevées. Cette décompression est une étape sensible car elle peut provoquer une évaporation (strippage) de produits volatils initialement présents dans la phase liquide. Selon la nature des composés, ils pourront être dosés ultérieurement. Ces composés sont de nature organique (par ex. alcanes et acides légers) mais l'eau est aussi sujette à ce phénomène. L'eau entraînée est alors condensée soit dans les tuyauteries, soit dans la bouteille. Une purge à l'azote du ciel gazeux est effectuée dans le réacteur avant déchargement de la chemise. En fin de réaction, le système contenu est multiphasique et contient :

- La phase solide correspondant au catalyseur ainsi qu'à la matière organique agglomérée en résidus.

- Une ou des phases liquides obtenues selon la solubilité des produits réactionnels (présence d'eau et de composés organiques non-oxygénés).

La séparation du système est décrite par le schéma ci-dessous :



Figure 62 : Séparation des effluents de la chemise du réacteur

Les effluents liquides bruts et résidus surnageant

Le contenu liquide et solide surnageant de la chemise du réacteur est transféré dans des tubes de centrifugeuse par gravité. Après centrifugation à 4000 tr/min (soit 3327G) pendant 20 min, les résidus solides sont collectés puis placés en étuve (à T = 75°C, t = 12 h). La recette brute liquide est collectée dans des pots de prélèvements étanches.

Le catalyseur

Le catalyseur, initialement placé en panier catalytique, est lavé à l'acétone dans un extracteur type Dionex ASE 150 (lavage à T = 60° C, P = 100 bar pendant 25 min). Le catalyseur récupéré est placé en étuve (à T = 75° C, t = 12 h).

Les équipements

Les équipements (chemise, panier catalytique, agitateur) sont lavés par de l'acétone. Cette phase liquide contient potentiellement des résidus solides qui seront séparés par centrifugation. L'effluent liquide récupéré à cette étape ainsi que celui provenant du lavage du catalyseur est évaporé en Rotavapor sous vide. Cette étape, effectuée à 5 kPa, permet une concentration de l'effluent par évaporation de l'acétone mais aussi des composés organiques volatils. Cette phase est conservée puis analysée.

Récapitulatif

En fin de déchargement, on obtient donc les effluents séparés suivants :

- Une phase gazeuse
- Deux phases solides lavées et sèches :
 - Les résidus organiques et le catalyseur
- Une(des) phase(s) liquide(s) brute(s) :
 - Phase aqueuse et/ou organique
 - Une(des) phase(s) liquide(s) provenant de l'évaporation de l'acétone de lavage :
 - Phase aqueuse et/ou organique

En attente d'analyse et afin d'éviter tout vieillissement, les effluents liquides collectés ont été immédiatement et systématiquement placés en congélateur à -20°C. En prévision d'une analyse, l'effluent liquide est décongelé progressivement dans un réfrigérateur à 4°C. Des analyses par Chromatographie d'Exclusion Stérique (partie 3.3.2) ont montré la bonne préservation des échantillons par cette procédure.

2.3.3. Bilans

La séparation des effluents détaillée dans la partie précédente a pour objectif la constitution de bilans expérimentaux. Selon le niveau de détail, il est possible de dresser trois niveaux de bilans présentés ciaprès.

Bilan matière global

La figure suivante rappelle l'ensemble des flux d'entrée et de sortie de l'unité.



Figure 63 : Charges et effluents considérés dans le bilan matière global

Selon les annotations précisées sur la Figure 63, le bilan matière global est le suivant : $\sum m_{entrées} = \sum m_{sorties} + pertes$ Eq. (15) $m_{gaz-e} + m_{liq-e} + m_{cata-e} = m_{gaz-s} + m_{liq br} + m_{res} + m_{cata-s} + pertes$ Eq. (16)

L'ensemble des pesées est effectué sur une balance de précision dont l'incertitude est de $^+$ /. 0,3 g. Les pertes furent généralement inférieures à 10 m/m% de la charge introduite ce qui correspond à une valeur communément observée pour ce type d'unité.

Les sources de pertes couramment identifiées sont :

- Entraînement du liquide dans les canalisations de décompression de la phase gazeuse.
- Perte de matière liquide pendant les opérations de séparation (Figure 62).
- Perte de matière solide pendant les opérations de séparation ou restant incrustée sur les équipements, notamment sur le panier catalytique, l'agitateur et la bride (Figure 62).
- Entraînement de produits légers par de l'acétone lors de l'opération de Rotavapor (Figure 62).

Bilan carbone global

Un second bilan est le « bilan carbone global » qui permet de déterminer la répartition de la matière carbonée dans chaque effluent.

La teneur en carbone équivalent initialement introduite (notée m C_{liq-e}) dans la phase liquide dépend de la charge liquide étudiée. Selon les annotations précisées sur la Figure 63, le bilan carbone global est le suivant :

$$mC_{liq-e} = mC_{gas-s} + mC_{liq br} + mC_{liq lav} + mC_{res} + mC_{cata-s} + pertes$$
Eq. (17)

Ainsi, tous les flux provenant de la séparation des effluents sont porteurs d'un équivalent carbone. Certaines analyses présentées dans la partie 3 permettent de quantifier la teneur globale en carbone.

- mC_{gas-s}: calcul de l'équivalent carbone pour les espèces organiques constituées de 1 à 6 carbones en phase gazeuse (partie 3.2).
- mC_{liq br} et mC_{liq lav}: masse de carbone mesurée par analyse élémentaire CHONS et mesure TOC (partie 3.3.1) respectivement pour la phase liquide brute et la phase liquide ex-lavage.
- mC_{res} et mC_{cata}: Analyse élémentaire CHONS (partie 3.4.1) des résidus solides et catalyseurs.

Dans le cadre de l'étude de l'hydroconversion catalytique de molécules modèles, l'introduction de n-C16 (justifiée au cours de la partie 1.2) est problématique pour le bilan carbone global. En effet, contrairement aux molécules carbonées oxygénées étudiées, le n-hexadécane est composé de carbones équivalents à hauteur de 85 mC/m%. Ainsi, une faible perte expérimentale de ce produit entraîne proportionnellement une perte très importante sur le bilan carbone final et ne reflète donc plus les distributions de carbones des réactifs étudiés. Ce biais important a limité la pertinence de ce bilan pour l'étude des mélanges de molécules modèles.

Bilan carbone relatif aux espèces quantifiées en phases liquides

Un dernier niveau de bilan est prépondérant dans la méthodologie d'analyse des résultats. Comme présentée lors de l'étude bibliographique du Chapitre 1, la littérature ne rapporte que rarement les espèces quantifiées en phase liquide à un équivalent carbone. Ces bilans, utilisés dès le début de cette thèse, ont permis la mise en évidence des limites de caractérisation qui ont mené ainsi au développement d'une stratégie analytique plus large présentée au Chapitre I partie 2.2.

Le bilan considéré est alors (annotations précisées sur la Figure 63):

$$mC_{liq-e} = mC_{gas-s} + \Sigma mC_{i,liq br} + \Sigma mC_{liq lav} + mC_{res} + mC_{cata-s} + pertes$$
 Eq. (18)

Les masses en équivalent carbone « mC_{gas-s} », « mC_{res} » et « mC_{cata-s} » sont déterminées par les mêmes méthodes que pour le bilan carbone global précédemment décrit. Par contre, les masses « Σ mC_{i,liq br} » et « Σ mC_{i,liq lav} » correspondent à la somme des équivalents carbones portés par les composés quantifiés par les méthodes chromatographiques détaillées au cours de la partie 3.3.3. respectivement dans la phase *liquide brute* et la phase *liquide ex-lavage*. En considérant un bilan matière présentant des pertes expérimentales inférieures à 10 %, nous prendrons pour hypothèse le terme de « pertes » décrit à l'équation (Eq. 16) comme figurant les limites de caractérisation à l'échelle moléculaire.

2.3.4. Conversions et sélectivités

Les réactions en phase liquide et gazeuse seront notamment caractérisées par les paramètres de conversion des réactifs et les sélectivités en produits tels que :

Conversion (notée X) d'un réactif i : X_i = C_{i,0} - C_i/C_{i,0} × 100 Eq. (19) Avec : C_{i,0} : concentration du réactif i à l'état initial C_i : concentration du réactif i à l'état final
Sélectivité molaire (notée S) d'un composé j détecté parmi j à i produits :

$$S_{j} = \frac{n_{j}}{\sum n_{j} a n_{i}} \times 100$$
 Eq. (20)

Avec : n_j : quantité de matière du produit j à l'état final quantifiés par GC et HPLC $\sum n_j$ à n_i : quantité de matière en produits j à i quantifiés par GC et HPLC

3. Stratégie analytique

3.1. Objectifs

Le prérequis à la description de mécanismes réactionnels résultant de l'hydroconversion catalytique de composés oxygénés est d'assurer une séparation des effluents (partie 2.3.2) et un bilan matière (partie 2.3.3) corrects. La mise au point progressive de la stratégie analytique a permis une succession d'approches complémentaires (cf. Figure 64).



Figure 64 : Stratégie analytique mutli-technique

La caractérisation des effluents liquides a bénéficié d'une large gamme d'analyses permettant une description macroscopique (ex. teneurs en carbone, en eau) mais aussi moléculaire grâce à des techniques classiquement utilisées dans le domaine de l'étude de la conversion de molécules modèles ou de bio-huiles de pyrolyse (chromatographies liquide et gazeuse). Au regard des bilans carbone qui seront présentés progressivement, il apparaitra nécessaire d'opter pour des techniques de description moléculaire plus globales que sont la Chromatographie d'Exclusion Stérique (ou SEC) et la Résonance Magnétique Nucléaire du carbone (ou ¹³C RMN).

En parallèle à l'étude mécanistique de l'hydroconversion catalytique de molécules modèles ou de biohuiles de pyrolyses, cette thèse s'appliquera à présenter une méthodologie générale permettant un choix plus approprié de techniques analytiques. Les paragraphes suivants auront pour objectif une présentation des techniques.

3.2. Analyse de la phase gazeuse

Comme précisé dans le paragraphe 2.3.2, la séparation des effluents permet la récupération de la phase dans un réservoir (bouteille Grayel). A l'équilibre des pressions et des températures, un échantillon est systématiquement prélevé via une baudruche pour l'analyse de sa composition par chromatographie en phase gazeuse (GC). L'appareil GC de marque Agilent 7890A utilisé permet la quantification d'un

nombre important de gaz : CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀, C₅H₁₂, CO, CO₂, N₂, H₂ et O₂. Le circuit est équipé de cinq organes de séparation :

- Deux tamis moléculaires 5Å.
- Colonne HP-Plot Q : longueur 30 m, diamètre interne 0,32 mm, épaisseur du film 20 μm.
- Colonne HP-Plot 5A : longueur 30 m, diamètre interne 0,32 mm, épaisseur du film 1 µm. -
- _ Colonne PONA : longueur 50 m, diamètre interne 0,2 mm, épaisseur du film 0,5 µm.

La phase gazeuse est éluée en utilisant l'hélium et l'argon comme gaz vecteurs. Ils sont ensuite détectés avec un détecteur à ionisation de flamme (noté FID) pour les hydrocarbures C_1 à C_5 et deux détecteurs à conductibilité thermique (noté TCD) pour les autres composés. Le programme de température du four est le suivant : après un plateau initial de 7.5 min à 30°C, une rampe de 20°C/min est appliquée jusqu'à 200°C, température maximale qui est maintenue 4 minutes. Puis un refroidissement de 120°C/min a lieu jusqu'à atteindre 30°C, température minimale qui est maintenue 20 min. La durée totale de l'analyse est donc de 42 min.

L'appareil est contrôlé chaque semaine par deux bouteilles de gaz étalon de compositions proches des gaz expérimentaux :

	Composé	CH ₄	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	CO	CO ₂	N_2	H_2	O ₂
Etalon 1	Teneurs	10	1,99	1,99	1,99	2	1,99	2	2	76	-
Etalon 2	(%mol/mol)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	5	5	85,5	1	1

Tableau 23 : Mélanges d'étalons de la chromatographie gazeuse de l'effluent gazeux

Les essais de reproductibilité sur l'analyse de mêmes phases gazeuses ont permis de déterminer des incertitudes de l'ordre de $^{+}/_{-}$ 0,015 mol pour le dosage de l'hydrogène et de $^{+}/_{-}$ 0,002 mol pour le dosage des espèces carbonées. Enfin, pour chaque test expérimental, l'analyse de la phase gazeuse est effectuée deux fois.

La consommation molaire en hydrogène (notée nH_{2conso}) est donc mesurée en fin de test par l'équation suivante :

$nH_{2intro total} = nH_{2t0 réacteur} + (nH_{2t0} - nH_{2tf})_{ballast}$	Eq. (21)
$nH_{2conso} = nH_{2intro total} - nH_{2récupéré}$	Eq. (22)

Avec : nH_{2intro total}: quantité d'H₂ introduite au cours du test (mol)

nH_{2t0 réacteur}: quantité d'H₂ introduite à T ambiante avant chauffage (mol)

 $(nH_{2t0} - nH_{2tf})$ ballast: différence de quantité d'H₂ dans le ballast à t0 et tf (mol)

nH_{2récupéré} : quantité d'H₂ dosée en phase gaz en fin de réaction via GC-TCD (mol)

Les consommations étant un outil de comparaison, nous utiliserons la loi des gaz parfaits pour calculer chacune de ces quantités de matière. Eq. (23)

$$P \times V = n \times R \times T$$

V : Volume contenant le gaz (m^3) Avec : P : Pression absolue du gaz mesuré (Pa)

- R : Constante des gaz parfaits : R = 8,314 J/mol/Kn : Quantité de matière (mol)
 - T : Température du gaz (K)

3.3. Analyse des phases liquides

3.3.1. Analyses macroscopiques

Teneur en eau

La teneur en eau a été dosée par un analyseur Karl Fisher Mettler Toledo V.20. Chaque séquence est précédée d'une étape de vérification par injection d'un standard « Fluka Hydranal 1.0 ». Chaque teneur en eau présentée dans le cadre de cette thèse correspond à la moyenne arithmétique de trois mesures répétées.

Total Organic Carbone

Cette analyse est effectuée par la direction IFPEN Physique et Analyse. Elle consiste en la quantification du carbone présent sous forme organique (à dissocier de sa forme inorganique) dans un effluent liquide. L'appareil de marque Shimadzu TOC V-CSN + TNM est étalonné par des solutions étalons d'hydrogénophtalate de potassium et de carbonate de sodium. L'incertitude annoncée par le constructeur est de $^+/_{-}$ 5% de la mesure. La mesure de Carbone Total (TOC) est effectuée par combustion de l'échantillon dans un four à 680°C contenant un catalyseur (Pt). Le carbone y est oxydé et libéré sous forme de CO₂. Le gaz vecteur entraîne le CO₂ le long d'un circuit éliminant la vapeur d'eau par refroidissement ainsi que les halogènes, puis entre dans un détecteur infrarouge qui mesure la concentration en CO₂. La courbe de calibration permet de déduire la concentration massique en carbone de l'échantillon. La valeur obtenue en CT est alors soustraite par les carbonates dosés suite à leur réaction par de l'acide chlorhydrique à 2 mol/L.

Lors de cette étude, la technique a subi des tests par des solutions étalons constituées de composés commerciaux et détectés dans les recettes ex-glucose (D-glucose, sorbitol, glycérol, acide acétique en solution aqueuse). Ces analyses ont montré des résultats cohérents avec les incertitudes du constructeur.

Analyse élémentaire CHONS

L'analyse CHONS est sous-traitée à un laboratoire extérieur selon leur méthode interne. La mesure est effectuée en trois étapes :

Quantification du carbone/hydrogène/azote: l'analyse commence par une combustion suivie d'une analyse par conductibilité thermique. L'étape de combustion a lieu au sein d'un four à 1050°C élué par un flux d'oxygène et d'hélium. Les gaz de combustion passent par une garniture d'oxyde de cuivre à 850°C pour former du CO₂, de l'H₂O et des oxydes d'azote. L'oxygène de combustion en excès est retenu sur une garniture de cuivre préalablement réduite à 450°C tandis que les oxydes d'azote sont réduits en parallèle en diazote. Les trois espèces CO_2 , H_2O et N_2 sont séparées sur colonne chromatographique à 86°C puis quantifiées par conductibilité thermique dans un catharomètre.

Quantification de l'oxygène : il est analysé par pyrolyse de l'échantillon à 1050°C sous un courant d'azote. La formation du CO est provoquée par passage sur une garniture de charbon amorphe à 1120°C. Ensuite, le CO est transformé en CO₂ par passage sur une garniture d'oxyde de cuivre à 550°C, ce dernier étant dosé par spectroscopie infrarouge.

Quantification en soufre : La teneur en soufre est déterminée par une méthode similaire à celle de l'oxygène mais l'étape de conversion est une oxydation. La combustion a lieu à 1350°C, formant du CO_2 et du SO_2 . Contrairement au dosage de l'oxygène, ce dernier n'est pas éliminé sur laine d'argent. Il est dosé par spectroscopie infrarouge également, le CO_2 étant éliminé par neutralisation préalable. Les domaines de mesure et les incertitudes selon les gammes sont les suivantes :

Chapitre II : Méthodologie et expérimentations

	Carbone (m/m%)		Carbone (m/m%)		Carbone (m/m%)Hydrogène (m/m%)Oxygène (m/m%)		n/m%)	Azote (m/m%)		Soufre (m/m%)	
Domaine de validité	0,3 < C < 100		0,2 <]	H < 20	0,1 < O < 50		0,05 < N < 50		0,1 < S < 50		
	C > 30	± 0,4	H > 1	± 0,2	O > 25	± 0,4	N > 20	± 0.3	S > 23	$\pm 0,4$	
Incerti- tudes	C < 30	± 0,3	H < 1	± 0,1	15 < O < 25	± 0,35	1 < N < 20	± 0.2	13 < S < 23	± 0,3	
					10 < O < 15	± 0,3	0,8 < N < 1	± 0,06	3 < S < 13	± 0,2	
					1 < O < 10	± 0,2	N < 0,8	± 0,03	0,3 < S < 3	± 0,1	
					O < 1	$\pm 0,1$			S < 0,3	$\pm 0,05$	

 Tableau 24 : Analyse élémentaire CHONS : gamme d'application et incertitudes

3.3.2. Analyses moléculaire globales

Chromatographie d'Exclusion Stérique (ou SEC)

Cette méthode de chromatographie en phase liquide permet de séparer un mélange de molécules en fonction de leur volume hydrodynamique, c'est-à-dire selon leur géométrie spatiale et non pas leur masse molaire. L'échantillon liquide brut est alors élué par du THF et traverse des colonnes poreuses de diamètres contrôlés et variables (grands pores vers petits pores). Si une molécule possède un volume hydrodynamique trop important, elle ne pénètre pas dans la colonne et est éluée rapidement avec le solvant vers le détecteur. A l'opposé, une molécule de plus petite taille sera retenue plus longtemps dans la colonne et son temps de rétention sera plus important.

L'appareil utilisé est fourni par la société WATERS comprenant trois colonnes successives de marque VARIAN (300 mm x 7,8 mm) et de porosités respectives de 10², 10³ et 10⁵Å. Deux détecteurs sont placés à la sortie du système de colonne. Un détecteur UV permet de balayer trois longueurs d'ondes (210 nm : détection quasi-totale des molécules absorbant en UV, 254 nm et 280 nm : absorbance des composés aromatiques et des groupements carbonyles), puis indice de réfraction (RI) permettant une détection globale des composés. Une étape d'étalonnage est préalablement effectuée sur une gamme de Polystyrènes (noté PS) dont la masse molaire est comprise entre 162 et 6930 g/mol. Cet étalonnage permet la constitution d'une courbe d'étalonnage liant le temps de rétention à la masse molaire en PS. Ainsi, pour un échantillon brut, tout résultat SEC est considéré en masse molaire équivalent PS. Toute molécule commerciale soluble dans le THF peut être ainsi analysée relativement à la courbe d'étalonnage construite. Cependant, cette courbe étant valable pour le PS, il est inexact de considérer une stricte équivalence entre l'équivalent PS d'un composé et sa masse molaire vraie.

Le tableau suivant présente un échantillon de molécules étalons analysées en SEC dans les conditions opératoires utilisées pour l'exploitation des résultats. On remarquera l'écart entre les masses molaires vraies et leurs équivalents PS.

Chapitre II : Méthodologie et expérimentations

Masses molaire	[g/mol]	[g/mol équivalent polystyrène]
Furfural	96	39
Acide acétique	60	96
Anisole	108	21
Benzofurane	118	21
5-HMF	126	117
Guaiacol	124	85

Tableau 25 : Exemples de molécules étalons analysées par SEC

Cette analyse qualitative ne permet en aucun cas la comparaison de quantités de molécules selon les intensités de réponse. La normalisation par défaut du signal sera rapportée à 100 mg de produit injecté tel que :

Signal SEC (RI/UV) =
$$\frac{\text{Signal brut}}{100}$$
 Eq. (24)

Par ailleurs, afin de comparer les profils dont la teneur en eau est très différente, il sera nécessaire de considérer la normalisation du signal en tenant compte aussi de la dilution apportée par l'eau.

Signal SEC (RI/UV) normalisé à la teneur en eau =
$$\frac{\text{Signal brut}}{100} \times \frac{1}{1-\text{teneur en eau}}$$
 Eq. (25)

La teneur en eau étant déterminée par analyse Karl Fisher.

La répétabilité de la méthode est vérifiée périodiquement par le laboratoire de IFPEN Département Physique et Analyse.

Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire du carbone

Les analyses RMN ¹H, ¹³C et bidimensionnelles HSQC ont été réalisées pour quantifier les proportions des différents types de protons et carbones présents et observer les corrélations entre les noyaux ¹H et ¹³C directement liés.

• Résonances Magnétique Nucléaire du carbone

La Résonances Magnétique Nucléaire du carbone (13 C RMN) est une technique spectrométrique permettant l'analyse de l'ensemble des fonctions chimiques liant des atomes de carbone. Le spectromètre utilisé est le modèle AVANCE Bruker 400 MHz. Chaque échantillon a été analysé par l'accumulation de 1024 scans. La quantification des groupes fonctionnels présents dans les échantillons a été déterminée après une correction de la ligne de base par intégration des déplacements chimiques caractéristiques précisés par le Tableau 26 en utilisant le logiciel TopSpin 3.0. Tous les échantillons ont été dilués par une quantité mesurée en THF Deutéré. La technique, non destructive, a pour avantage de préserver les composés organiques thermosensibles mais nécessite un temps d'analyse important (fixé à 6 h pour le programme choisi). Des essais de reproductibilité de la méthode d'analyse ont montré une incertitude sur la quantification de chaque fonction de ⁺/. 0,5 %.

• HSQC

Ces analyses ont été réalisées à 20°C (préalablement à une dilution THF-D) sur un spectromètre AVANCE III Bruker 600 MHz équipé d'une sonde de mesure BBI-5mm avec un gradient en z. Les séquences génériques de pulse utilisées sont « zg » pour le proton, « zgig60prifp » pour le carbone, « hsqcedetgpsp » pour la HSQC.

Le Tableau 26 présente les gammes de déplacement chimiques caractéristiques généralement considérées pour la RMN ¹³C et ¹H.

Carbone	δ (ppm)
Caliphatique	36-10
(hors Caliphatique-O et Cméthoxy)	
CH ₃ -O (groupes méthoxy)	58-54
Caliphatique-O (hors méthoxy)	90 - 53
C _{aromatique} dont :	102 -162
- C _{ar} -H	102 - 125
- C _{ar} -C	125 - 142
(dont Caliphatiques insaturés conjugués)	
- C _{ar} -O	142 - 162
COOR	166 - 175
(R = H ou chaine alkyle)	

Proton	δ (ppm)
Haliphatique	0,2 - 2,4
CH ₃ -O	4,1 - 4,6
Caliphatique insaturé-H	4,8 - 5,6
H- _{aromatique}	6.0 - 8.0
OHphénolique	8,0 - 9,4
СНО	9,4 -10,8
СООН	11,6 - 13,6

Tableau 26 : Gammes de déplacements chimiques caractéristiques en ¹³C RMN (gauche) et ¹H (droite) ^[95]

3.3.3. Analyses moléculaires

Chromatographie Liquide Haute Performance

Cette technique a été utilisée dans le cadre de l'étude de la réactivité du D-glucose et a pour principal intérêt de permettre une séparation de composés thermosensibles (contrairement aux analyses GC). Les appareils utilisés sont de marque WATERS ALLIANCE 2695. Deux méthodes spécifiques aux applications « biomasse » sont développées par la Direction Physique et Analyse de IFPEN.

Détection de sucres et dérivés :

L'échantillon aqueux est injecté à l'aide d'une phase mobile (eau) à travers un système constitué de pré-colonnes/colonnes de séparation jusqu'au détecteur réfractométrique. La colonne contient une phase stationnaire constituée de billes de polystyrène divinylbenzène dont le greffon sulfonique est lié à un ion métallique (Pb³⁺) non élué pendant l'analyse. Cet ion crée la charge positive qui interagit avec la charge négative du sucre analysé.

- Précolonnes : Aminex Deashing 30 x 4,6 mm (Biorad : réf. 125-0118)
- Colonne : Metacarb Pb3+ 300 x 7,8 mm (Agilent : réf. A5220)

Le détecteur est étalonné préalablement afin de doser plusieurs monomères (Lactose, D-glucose, Xylose, Galactose, Arabinose, Mannose, Glycérol, Xylitol et Sorbitol) et dimère (Cellobiose) de sucres. C'est donc par cette technique que la concentration en D-glucose après hydroconversion a été déterminée dans les recettes. Afin de respecter les domaines de concentration, l'échantillon brut peut être dilué. L'incertitude globale de la méthode est de ⁺/.13% de la mesure.

Détection des produits de dégradation :

Cette méthode a pour objet le dosage de huit produits de dégradation des sucres (acide formique, acide lactique, acide succinique, acide pyruvique, acide lévulinique, 5-HMF et Furfural) dans des échantillons de biomasse.

Les composés contenus dans l'échantillon sont élués à l'aide d'un gradient phase mobile aqueuse acidifiée (acide orthophosphorique pH = 1,8) et phase organique (acétonitrile) à travers une succession de pré-colonnes/colonnes de séparation et jusqu'au détecteur.

- Précolonne : Prevail Organic Acid 5 µm; 7.5 x 4,6 mm (GRACE : réf. 96429).
- Colonne : Prevail Organic Acid 5 µm; 250 x 4.6 mm (GRACE : réf. 88645).

La détection se fait par UV sur une plage de longueurs d'onde allant de 200 à 300 nm. L'incertitude globale de la méthode est de ⁺/.11% pour le 5-HMF et le furfural et de 13% pour les acides. A noter que la technique par chromatographie ionique a aussi été testée. Cette analyse, similaire à la HPLC présente l'avantage d'être plus précise mais plus fastidieuse à mettre en œuvre. Compte tenu des difficultés d'identification en phase liquide rencontrées, cette technique n'a pas été jugée pertinente pour cette étude.

Chromatographie en phase gazeuse 1D

Ce paragraphe traite de la technique de chromatographie en phase gazeuse à une dimension (1 colonne de séparation). Cette technique est similaire à celle décrite dans la partie 3.2.. L'appareil utilisé est de marque AGILENT-6890N. La chromatographie en phase gazeuse d'un échantillon liquide induit une étape de vaporisation dans un injecteur (type split). Celle-ci est donc pénalisante pour les composés thermosensibles (carbohydrates) pouvant alors se convertir par craquage thermique en composés légers ou directement se déposer sur l'injecteur sous la forme de résidus. Le détecteur sera soit de type FID (quantification de composés organiques), soit un spectromètre de masse (noté MS) type TOF (Time Of Flight). Dans ce cas, la détermination de la structure des molécules se fait grâce à une comparaison de spectres de la bibliothèque NIST (version 2009). Par souci de répétabilité, chaque injection est doublée. Dans le cadre de notre étude, deux colonnes et deux programmations de fours ont été utilisées :

Colonne RTX-35:

Cette méthode a été développée hors thèse par la Direction Physique et Analyse de IFPEN dans le cadre d'un projet visant à caractériser des composés oxygénés ex-biomasse.

- Injecteur : Température = 250° C

- Colonne : RTX-35 Amine (30 m x 0,25 mm x 1 μ m) phase moyennement polaire (65 % diméthyl / 35 % diphénylpolysiloxane) avec une désactivation spécifique pour les composés amines.

Le programme de température du four est le suivant : la température initiale est de 40°C, une rampe de 4°C/min est appliquée jusqu'à 220°C, la température est maintenue pendant 10 minutes. La durée totale de l'analyse est donc de 55 min. L'appareil est régulièrement caractérisé par un mélange étalon externe. Les composés étalons sont le propylène glycol, le guaiacol, l'éthylène glycol, l'hexane-1,2-diol, le 1,2,6 hexanetriol, le propane-1-ol, le tout dilué dans du méthanol. Ce mélange permet non seulement de vérifier la stabilité de la mesure au cours du temps mais aussi la quantification des produits après identification par la méthode ECN (Effective Carbon Number)^[298]. Pour cette méthode, la répétabilité à l'injection a été évaluée à $^+/_2 9$ %.

Malgré les précautions prises grâce à la méthode utilisée, la dégradation du D-glucose dans l'injecteur est inévitable. Ce composé ne peut donc être dosé par cette technique. Le chromatogramme suivant présente les profils obtenus suite à l'injection d'une solution aqueuse de D-glucose à 2 m/m% (rouge) et 10 m/m% (vert). Les deux chromatogrammes sont superposés à un chromatogramme bleu classiquement obtenu pour des recettes ex-glucose (hydroconversion catalytique d'une charge aqueuse de D-glucose (20 m/m%) à 200°C pendant 1h).



Figure 65: Chromatogrammes GC-FID d'une recette ex-glucose et d'étalons aqueux dopés au D-glucose (colonne RTX-35)

Pour les solutions dopées au D-glucose, on remarque l'apparition d'une dizaine de pics témoignant de sa dégradation dans l'injecteur. Au regard du chromatogramme bleu, ces pics ont une intensité non négligeable et démontrent la limite d'utilisation de cette technique pour des recettes contenant des produits thermosensibles. Cette technique n'a donc pas été considérée pour des recettes dont le taux de conversion en D-glucose n'était pas total. Pour autant, les recettes ex-glucose sont très probablement composées de produits thermosensibles dont le comportement dans l'injecteur est inconnu.

Colonne PONA :

Suite à l'étude bibliographique effectuée sur l'hydroconversion de ces trois molécules, les produits attendus s'approchaient fortement d'espèces désoxygénées non-thermosensibles conventionnellement retrouvées en raffinage (groupements aromatiques, alcanes, alcènes...). C'est pourquoi, une méthode plus classique a été adoptée :

- Injecteur : Température = 280° C

- Colonne : PONA 50m x 0,2mm x 0,5µm. Phase stationnaire apolaire (Methyl Polysiloxane).

Le programme de température du four est le suivant : la température initiale est de 100°C pendant 10 min, une rampe de 5°C/min est appliquée jusqu'à 250°C, la température maintenue est 10 min. La durée totale de l'analyse est donc de 60 min. L'appareil est régulièrement caractérisé par un mélange étalon externe issu d'analyses pétrolières. Les composés étalons sont le : n-Pentane, Iso-octane, n-Heptane, Toluène, 2-Méthylheptane, 4-Méthylheptane, n-Octane, n-Dodécane. De même que pour le paragraphe décrivant l'analyse du D-glucose, des mélanges étalons destinés à l'utilisation de la méthode de quantification ECN ont été injectés régulièrement.

Validation de l'appareil, étalonnage externe et méthode de quantification ECN

L'analyse GC-FID permet l'obtention de chromatogrammes tels qu'illustrés par la Figure 65. Suite à l'identification pic-à-pic via spectrométrie de masse, il est possible d'accéder à une quantification des composés soit déterminés par étalonnage direct, soit calculés par la méthode dite ECN^[298].

La validation de l'appareil nécessite l'injection d'un mélange pesé. Les aires associées à chaque pic sont mesurées, les concentrations massiques de chaque composé sont évaluées en prenant un étalon (dans le cas de l'exemple le propylène glycol):

$$C_i = k_i \cdot \frac{A_i}{A_{PG}} \cdot C_{PG}$$
Eq. (26)

Le montage est considéré comme valide lorsque l'erreur sur la concentration massique calculée est inférieure à 10 % par rapport à la pesée pour tous les composés. L'injection du mélange étalon et en particulier l'aire du pic du propylène glycol servant à effectuer l'étalonnage externe qui sera utilisé pour la quantification des recettes. Ainsi, à partir de cette analyse, on calcule le facteur K_{PG} suivant :

$$K_{PG} = \frac{C_{PG}}{A_{PG}}$$
Eq. (27)

Avec : K_{PG} : coefficient de réponse absolue du propylène glycol C_{PG} : concentration massique en propylène glycol (en g/L) dans le mélange test A_{PG} : aire du pic associée au propylène glycol dans le mélange test

Lors de l'analyse de recettes ayant subi une hydroconversion, ce coefficient sera utilisé pour la quantification d'un pic préalablement identifié par un spectromètre de masse.

L'équation considérée est la suivante:

Le coefficient « ki'/k_{BZ} » étant calculé par la méthode ECN. Cette méthode d'estimation de coefficient rapportée au benzène (coefficient de réponse massique de 1) est basée sur la contribution de chaque carbone de la molécule sommée avec des pénalités selon leurs fonctions chimiques.

Ces pénalités additives sont regroupées dans le tableau ci-après.

C aliphatique ou aromatique (notés ali)	C carbonyle (noté carbo)	C oléfinique (noté olé)	O éther (noté eth)	O alcool primaire (noté alp)	O alcool secondaire (noté als)	O esters / alcools tertiaires (noté alt)
1	0	0,95	-1	-0,6	-0,75	-0,25

Tableau 27 : Méthode ECN : Coefficients attribués selon les fonctions chimiques

En se référant aux dénominations de chaque fonctions chimiques présentées dans le Tableau 27, le coefficient « ki'/k_{BZ} » est alors calculé par la formule générale suivante :

$$\frac{ki\prime}{kBZ} = \sum (Ci.Ni) \times \frac{1}{Mwi}$$
Eq. (29)
Avec C_i : Coefficient ECN d'une fonction chimique i

n_i: Nombre d'atomes portant la fonction chimique i

Indice i : Fonctions chimiques détaillées dans le Tableau 27

L'exemple ci-dessous, illustre l'estimation du coefficient « $k_{5-HMF'}/k_{BZ}$ » pour une molécule de 5hydroxymethyl-2-furaldehyde (Mw_{5-HMF} = 126 g/mol).



Figure 66: Illustration du calcul ECN pour une molécule de 5-HMF

Le coefficient « $k_{i'}/k_{BZ}$ » donné par l'équation 29 est donc calculé par l'équation suivante :

 $\begin{aligned} k_{i'}/k_{BZ} &= (4 \times \text{Coléfinique} + 1 \times \text{Ccarbonyle} + 1 \times \text{Caliphatique} + 1 \times \text{Oalcool primaire} + 1 \times \text{Oéther}) / 126 \\ & \text{Eq. (30)} \\ k_{i'}/k_{BZ} &= (4 \times 0.95 + 1 \times 0 + 1 \times 1 - 1 \times 0.6 - 1) / 126 = 3.03 \end{aligned}$

Un tel calcul peut donc être reproduit pour l'ensemble des composés dont la structure est identifiée via GC-MS. L'exactitude de cette estimation a été évaluée par quantification de solutions étalons pour chaque molécule modèle (hormis le D-glucose). Le diagramme de parité suivant montre l'écart entre la quantification obtenue via l'estimation du coefficient ECN du guaiacol et le titre massique expérimental obtenu par pesée.



Figure 67 : Diagramme de parité de solutions étalon en teneur en guaiacol

On constate une sous-estimation d'environ $^+/_{-}$ 10 % de la mesure qui correspond à l'incertitude considérée pour les concentrations quantifiées via GC-FID.
Chromatographie en phase gazeuse 2D

Dans le cadre de cette thèse deux configurations GCxGC/MS ont été testées :

- Montage normal (cf. Figure 68 A): Chromatographe Thermo Trace équipé d'une colonne apolaire PONA et d'une colonne polaire Solgewax.

- Montage inverse (cf. Figure 68 B): Chromatographe Thermo Trace équipé d'une colonne polaire VF1701 et d'une colonne apolaire DB-1.

Compte tenu de la viscosité des bio-huiles, les échantillons sont préalablement dilués à 10 % dans de l'acétone. Le volume injecté est de 1µL dans un injecteur maintenu à 320°C avec un split de 50. La programmation du four comprend un maintien à 35°C pendant 15 min puis une montée en température à 2°C/min jusqu'à 280°C suivi d'un maintien pendant 20 min (modulation 11,63 sec). Ces montages proviennent des développements proposés lors des thèses respectivement de B. Omais^[122] et B. Joffres^[299].

Le montage normal (cf. Figure 68 - A) permet l'identification de 170 composés mais présente un chromatogramme non structuré avec des espèces (phénols et furanes notamment) largement dispersées sur la seconde dimension (axe des ordonnées).

Le montage inverse (cf. Figure 68 - B) permet l'identification de 136 composés. La bio-huile ne contenant pas d'espèces désoxygénées, l'ensemble de l'espace chromatographique n'est pas utilisé. En effet, les hydrocarbures apolaires constituent la limite haute de l'axe des ordonnées de ce montage.

Dans le cadre de l'hydroconversion catalytique des bio-huiles, les effluents attendus doivent contenir des espèces moins polaires. Le montage inverse permet donc de proposer un espace chromatographique plus grand évitant ainsi des chevauchements de pics (ou co-élutions).



Figure 68 : Analyse d'une bio-huile de pyrolyse par chromatographie GC-GC/MS, A/ montage normal, B/ montage inverse

3.4. Analyse des résidus solides

3.4.1. Analyse CHONS

Afin de quantifier le carbone constituant les résidus solides ou déposés sur le catalyseur, des analyses élémentaires de type CHNS ont été effectuées. Quelle que soit la nature du solide, son analyse est effectuée après une période de séchage en étuve à T=75°C pendant au moins 12 h. Broyé puis pesé précisément, chaque échantillon est pyrolysé (T = 950°C) transformant les produits organiques en CO_2 quantifié par un détecteur TCD en ligne.

L'analyseur utilisé est de marque ThermoScientific Flash2000. L'appareil présente des résultats en pourcentages massiques avec un seuil de détection de 50 ppm. Pour des teneurs de 0 à 10 m/m%, la précision est de $^+$ /. 0,1. Entre 10 à 50 m/m% elle augmente à $^+$ /. 0,3. Chaque échantillon est analysé deux fois. Toutes les séquences d'analyses sont précédées d'une étape de contrôle par des solides étalons.

3.4.2. Analyse par ¹³C RMN

Les analyses ¹³C RMN des résidus solides ont été réalisées à l'angle magique avec une vitesse de rotation de 12 kHz sur un spectromètre AVANCE II Bruker 400 MHz équipé d'une sonde CPMAS. Après une accumulation de 1024 scans, le signal de précession libre (FID) a été traité par apodisation (LB : 20 Hz et GB : 0,1s). Les spectres ¹³C RMN obtenus après transformée de Fourier sont calés par rapport au tétraméthylsilane (TMS) utilisé comme référence. La quantification des groupes fonctionnels présents dans les échantillons a été déterminée après une correction de la ligne de base par intégration des régions caractéristiques précisées au Tableau 26 en utilisant le logiciel TopSpin 3.0. Malgré le protocole de lavage des solides détaillé au cours de la partie 2.3.2, l'analyse ¹³C RMN de certains résidus solides produits (cf. Figure 69) ont montré des inclusions de n-hexadécane initialement introduit dans la charge comme un tiers corps non réactif (partie 1.2).



Figure 69 : Spectre ¹³C RMN d'un résidu solide provenant de l'hydroconversion catalytique d'une charge D-glucose/eau/n-C16

Si cette présence indésirable n'est pas négligeable, elle peut constituer un biais dans l'analyse CHONS (partie 3.4.1) en maximisant la quantité de carbone déposé. Le dosage en n-C16 par ¹³C RMN peut ainsi être calibré (Figure 70).



Figure 70 : Calibration de la teneur en n-C16

Enfin, la teneur en carbone induite par l'inclusion en n-hexadécane peut être retranchée de la teneur en carbone dosée par l'analyseur CHONS.

3.5. Analyse des catalyseurs

Trois types d'analyses ont été régulièrement effectuées sur des catalyseurs usés après conditionnement. Les analyses sont prises en charge par la Direction Physique et analyse de IFPEN.

3.5.1. Analyses texturales

Porosimétrie mercure

Les principales informations obtenues sont les volumes mésoporeux (pour des diamètres de pores entre 2 nm et 50 nm selon la classification de l'IUPAC) et macroporeux (pour des diamètres des pores supérieurs à 50 nm). L'appareil utilisé est de marque Autopore4, utilisant une méthode d'analyse normalisée Micromeritics ASTM D3663-03. L'appareil est vérifié chaque mois par un échantillon étalon (BAM pm 121). L'incertitude sur la mesure est de ⁺/. 5% pour les volumes, surfaces et densités.

Isotherme d'adsorption d'azote

La texture du catalyseur est caractérisée par sa surface BET, par la distribution de taille des pores et son volume microporeux. L'appareil utilisé est de marque Micromeritics ASAP2420, utilisant une méthode d'analyse normalisée ASTM D3663-03. L'appareil est vérifié chaque mois par un échantillon étalon (BAM pm 105). L'incertitude sur la mesure est de $^+/.5$ % pour les volumes, surfaces et densité.

3.5.2. Analyses chimique

Diffraction des Rayons X

L'échantillon est soumis à un rayonnement X qui diffracte dans le réseau cristallin du solide analysé. L'angle de diffraction est mesuré par un détecteur qui relève l'intensité du rayonnement sur une gamme d'angles. Un diffractogramme composé de pics caractéristiques de diffraction est ainsi obtenu. Il permet une identification de la nature des phases en présence grâce à des analyses de référence et à la base de données internationales ICDD. La présence et la tailles des cristallites (en volume par la loi de Scherrer) composant la phase métallique et du support sont déterminés. L'appareil utilisé est le PANalytical XPert pro avec une source de rayons-X au cuivre (K α 1 = 1.5406 Å) avec une puissance de travail de 35 mA x 35 KV. Les paramètres d'enregistrement sont une plage angulaire de 5 à 72° 2 θ avec un pas de 0,033° et un temps par pas de 500 s. Le détecteur est type X'célérator utilisé en mode scanning à 2.122°.

Fluorescence X

La fluorescence par rayon X est une méthode spectrométrique d'analyse élémentaire des matériaux. Dans le cadre de la caractérisation d'un catalyseur hétérogène la première étape de préparation est un broyage avec tamisage à 100 μ m. Cette poudre est séchée (élimination d'eau, de COx, de SO_X, ...) à 550°C pour être ensuite mélangée à un fondant de fusion boraté. Ce mélange est introduit dans un four à environ 1000°C permettant une fusion de la matière et la formation d'un verre en forme de disque appelé « perle ». L'analyse quantitative des éléments (Ni et Mo dans le cas du catalyseur étudié) est effectuée suite à un étalonnage prenant en compte la présence de tous les éléments présents dans le catalyseur (correction des effets de matrices, interférences de lignes). Un appareil (Perform'X de Thermofisher ou PW2404 de PANalytical) de fluorescence X à dispersion de longueur d'onde équipé d'un tube en Rhodium est utilisé pour ces analyses. L'intensité des rayons réémis par chaque élément de la perle est collectée par le détecteur (type scintillateur) dont la réponse est proportionnelle à leur teneur massique. Le dosage des éléments est accompagné d'une incertitude de ⁺/. 5%.

3.5.3. Microscopie électronique à transmission

Certains échantillons choisis de catalyseurs ont été analysés par Microscopie Electronique à Transmission (ou MET) par un microscope JEOL 2100F, équipé d'un canon à électrons à émission de champ (FEG, Field emission gun), travaillant à une tension d'accélération de 200kV et d'une camera CCD Gatan Ultrascan pour l'acquisition des clichés en mode MET. La résolution point-point du MET est de 0.23 nm. La préparation des échantillons inclut une étape de broyage puis de mise en dispersion dans de l'éthanol. La suspension est passée quelques minutes aux ultrasons et une goutte de la suspension est déposée sur une grille de microscopie en cuivre, recouverte d'un film troué de carbone. L'ensemble est séché sous lampe infrarouge afin d'évaporer l'éthanol. La grille est ensuite introduite dans le MET. Ces échantillons ont été observés en mode MET champ clair et en mode STEM (scanning transmission electron microscopy) associé à un détecteur champ sombre annulaire à grand angle (HAADF, high angle annular dark field). Dans ce dernier mode, l'intensité du signal est proportionnelle à Z^2 , ce qui permet d'augmenter fortement le contraste entre le support et les particules de phase active. La taille de sonde utilisée en mode STEM est de 0.7 nm.

Des analyses chimiques locales et des cartographiques chimiques ont été réalisées par EDS (X-ray energy-dispersive spectroscopy), à l'aide d'un détecteur EDS de marque JEOL, de type Si-Li.

4. Répétabilité et précision des tests

4.1. Répétabilité du protocole expérimental

Compte tenu de la réactivité des composés modèles étudiés, les tests de reproductibilités sont indispensables pour la détermination de l'incertitude des bilans matière et des résultats analytiques. Le protocole expérimental décrit précédemment présente les nombreuses étapes de préparation de la charge et de séparation des effluents. La récupération des effluents comporte le plus grand nombre d'étapes de manutention. Huit tests de répétabilité ont été effectués tout au long de cette thèse.

Selon la nature des charges introduites et de leurs effluents, les étapes de séparation peuvent s'avérer critiques pour la reproductibilité du bilan matière. Afin de présenter ces cas, les bilans matière issus de l'hydroconversion catalytique de trois charges différentes seront présentés ici. Tous les tests ont été effectués à une température de 250°C pendant 1 heure et sous une pression totale de 130 bar. Chaque bilan reportera les masses des matières entrantes et sortantes du procédé selon leur dénomination présentées par la Figure 63. Compte tenu de l'incertitude de pesée des balances (⁺/.0,3 g), les masses des bilans matière seront affichées avec un seul chiffre significatif. Les incertitudes mentionnées dans ce paragraphe seront définies sur deux tests comme étant égales à :

Incertitude = $\frac{\text{valeur maximale-valeur minimale}}{2} \ge 0.3 g$ Eq. (31)

Enfin, les incertitudes des analyses physico-chimiques mises en œuvre sur les effluents sont mentionnées au cours de la partie 3.

4.1.1. Répétabilité du test d'hydroconversion catalytique du guaiacol

Les tests de répétabilité cités ci-après ont été effectué à partir d'un mélange Eau (30 m/m%), Guaiacol (30 m/m%), n-C16 (40 m/m%). Le cas reporté au Tableau 28 est un exemple favorable pour la constitution d'un bilan matière pour lequel les pertes et la production de résidus sont négligeables.

		Test 1	Test 2	Moyenne	Incertitude
Massas	Gaz introduit (H ₂)	2,3	2,3	2,3	0,3
en entrée (g)	Charge liquide	150,0	150,0	150,0	0,3
en entree (g)	Catalyseur réduit	14,2	14,1	14,1	0,3
	Gaz	2,0	1,9	2,0	0,3
Massas	Liquide brut	129,7	131,6	130,6	1,0
en sorties (g)	Liquide de lavage	17,0	14,1	15,5	1,5
en sorties (g)	Résidus solides	0,0	0,0	0,0	0,3
	Catalyseur usé	15,0	14,9	15,0	0,3
Bilan matière	Pertes (g)	0,5	1,6	1,0	0,5
global	Pertes (m/m %)	0,3	1,0	0,6	0,3

Tableau 28 : Bilans matière de tests de répétabilité de l'hydroconversion catalytique du guaiacol

De manière générale, la quantité en hydrogène introduite dans le réacteur ainsi que celle en gaz récupérée est stable.

4.1.2. Répétabilité du test d'hydroconversion catalytique du mélange à 4 molécules

Pour ce paragraphe, deux tests de répétabilité effectués lors de l'étude de l'hydroconversion catalytique des quatre molécules modèles (Tableau 12) seront présentés.

		Test 1	Test 2	Moyenne	Incertitude
Maggag	Gaz introduit (H ₂)	2,2	2,2	2,2	0,3
masses	Charge liquide	150,0	150,0	150,0	0,3
en entree (g)	Catalyseur réduit	14,4	14,3	14,4	0,3
	Gaz	6,2	6,0	6,1	0,3
Manage	Liquide brut	32,0	42,3	37,2	5,1
en sorties (g)	Liquide de lavage	77,2	66,5	71,8	5,3
en sorties (g)	Résidus solides	11,8	11,2	11,5	0,3
	Catalyseur usé	24,3	21,0	22,6	1,6
Bilan matière	Pertes (g)	12,9	17,4	15,1	2,2
global	Pertes (m/m %)	7,9	10,6	9,2	1,4

Tableau 29 : Bilans matière de tests de répétabilité de l'hydroconversion catalytiquedu mélange de quatre molécules

De manière analogue à l'hydroconversion catalytique du guaiacol, les deux tests présentés dans le Tableau 29 montrent une bonne répétabilité de l'introduction d'hydrogène et de la quantification de la phase gazeuse.

La distribution de masses pour les deux flux liquides peut être aléatoire et dépend expérimentalement de l'étape de transfert de la phase liquide dans les tubes de centrifugation (partie 2.3.2). Ainsi, le liquide non récupéré (constituant le « liquide brut ») est par la suite retrouvé dans le « liquide de lavage ». Ceci est vérifiable en sommant les deux masses liquides.

Enfin, mentionnées dans la partie 2.3.3, les sources de pertes sont nombreuses et interviennent majoritairement dans le cas d'une production massive de résidus solides. Dans le cas du « mélange A », presque 8 m/m% de la charge introduite se retrouvent sous forme de solide. Cette quantité implique une difficulté de récupération sous la forme de pertes sur la paillasse mais aussi une utilisation importante d'acétone. Ce solvant, séparé par Rotavapor, induit un stripage d'espèces organiques volatiles. Généralement, les pertes obtenues dans le cadre des essais réalisés au cours de cette thèse ont été inférieures à 10 m/m%.

4.1.3. Répétabilité du test d'hydroconversion catalytique d'une bio-huile de pyrolyse

Enfin, ce dernier paragraphe traite de la répétabilité à l'hydroconversion catalytique de 150 g de biohuile de pyrolyse (Tableau 30).

		Test 1	Test 2	Moyenne	Incertitude
Massas	Gaz introduit (H ₂)	2,1	2,1	2,1	0,3
en entrée (g)	Charge liquide	150,0	150,0	150,0	0,3
en entree (g)	Catalyseur réduit	14,5	14,8	14,6	0,3
	Gaz	10,0	10,1	10,0	0,3
Magaag	Liquide brut	30,1	61,0	45,5	15,4
en sorties (g)	Liquide de lavage	105,0	68,6	86,8	18,2
en sorties (g)	Résidus solides	0,0	0,0	0,0	0,3
	Catalyseur usé	16,2	16,6	16,4	0,3
Bilan matière	Pertes (g)	5,4	10,7	8,0	2,7
global	Pertes (m/m %)	3,2	6,4	4,8	1,6

Tableau 30 : Bilans matière de tests de répétabilité de l'hydroconversion catalytique d'une bio-huile de pyrolyse

La charge introduite n'ayant pas été solubilisée préalablement, la phase liquide résultante est constituée d'une phase aqueuse fluide et d'une phase organique visqueuse. Cette dernière va rendre difficile sa récupération par gravité et va nécessiter l'utilisation d'acétone permettant sa solubilisation totale. Ainsi, selon le test, la phase liquide brute sera plus ou moins importante. Cependant, la somme des deux flux liquides (liquide brute et liquide de lavage) reste égale à 132,3 g ce qui indique la reproductibilité des tests sur cette valeur.

4.1.4. Conclusions sur la répétabilité du protocole expérimental

La répétabilité du protocole expérimental est difficile notamment lors de la formation de résidus solides empêchant une bonne manutention des effluents. Cependant, dans la grande majorité des cas, le bilan matière boucle au moins à 90 m/m%. A ces incertitudes s'ajoutent celles des techniques analytiques présentées en la partie 3.

4.2. Etude d'un cas de base

Ce bref Chapitre a pour objectif de présenter les résultats d'hydroconversion d'une huile de pyrolyse réelle ainsi que les résultats obtenus lors de l'application du protocole expérimental décrit au Chapitre II. Un seul test d'hydroconversion catalytique sera présenté permettant l'obtention d'effluents dont les résultats analytiques provenant de techniques classiquement développées dans la littérature (GC, GCxGC) seront déclinés. La méthodologie comprendra donc la présentation des bilans matière et carbone globaux jusqu'à l'information moléculaire permise par la chromatographie gazeuse.

Les paramètres opératoires étudiés lors de ce test correspondent à des conditions médianes généralement rencontrées dans la littérature. Ainsi, 150 g de bio-huile brute, ont été convertis pendant 1 h à 250°C au contact avec une phase gazeuse majoritairement composée d'hydrogène permettant le maintien d'une pression globale de 13 MPa. Le système catalytique sera constitué de 15 g de catalyseur NiMo/Alumine préalablement réduit.

4.2.1. Bilans matière et carbone

La conduite du test permet l'obtention de cinq effluents (une phase gazeuse, une phase solide et trois phases liquides) dont les masses sont reportées au Tableau 31.

Massas	Charge liquide	150,0
Masses	Gaz introduit (H ₂)	2,1
en entree (g)	Catalyseur réduit	14,8
	Gaz	10,1
	Liquide brut	
Manage	• Aqueuse	24,5
Masses	Organique	36,4
en sorties (g)	Liquide de lavage	68,6
	Résidus solides	0,0
	Catalyseur usé	16,6
Bilan matière	Pertes (g)	10,7
global	Pertes (m/m %)	6,4

Tableau 31 : Bilan matière de l'hydroconversion catalytique d'une bio-huile de référence (250°C, 1h, 13 MPa),

Ce bilan matière est issu des essais de répétabilités (présentés dans la partie 4.1). La particularité de ce test est la formation d'un effluent liquide brut constitué d'une phase aqueuse légère (18,9 m/m% des phases liquides) au-dessus d'une phase organique visqueuse (28,1 m/m% des phases liquides) mais non solide dans les conditions ambiantes. Les deux phases sont séparées par centrifugation et décantation mais une partie de la phase organique reste sur les parois du réacteur et est alors récupérée par lavage avec de l'acétone. Cette phase, qui peut être intégralement dissoute dans de l'acétone, ne produit pas de résidus et constitue donc majoritairement l'effluent « Liquide de lavage » correspondant au lavage du réacteur et internes suivi de l'évaporation de l'acétone par l'évaporateur rotatif. Par observation visuelle, cette dernière s'apparente fortement à la phase « Organique brute ». Chaque effluent est ensuite analysé afin de constituer le bilan carbone global présenté au Tableau 32.



Tableau 32 : Bilan carbone global de l'hydroconversion catalytique d'une bio-huile de référence (250°C, 1h, 13 MPa)

L'introduction de 150 g de bio-huile induit un équivalent carbone de 62,4 g. La phase liquide contient 93% du carbone initialement introduit et réparti à 24,5 % en phase organique brute et 56,1 m/m% dans le liquide de lavage. Conformément aux études de la littérature, la phase aqueuse ne contient que 8 m/m% du carbone introduit avec une teneur en eau de 69 m/m%. Pour ce test, le cokage du catalyseur représente 9,7 m/m% de la masse du catalyseur initialement introduit.

Globalement, les pertes sont minimisées et inférieures à 10 m/m% du bilan global. Ces analyses permettent donc de valider les opérations de récupération et de purification (notamment l'évaporation majoritaire de l'acétone rémanant dans la phase de lavage) des effluents par l'obtention d'un bilan carbone global permettant la récupération de 95 m/m% du carbone introduit. Dans le cadre d'une étude mécanistique, le paragraphe suivant s'attachera à l'analyse moléculaire de la phase gazeuse et des phases liquides obtenues.

4.2.2. Caractérisation des effluents liquides et gazeux

L'obtention de bilans expérimentaux corrects est un prérequis à la considération d'analyses quantitatives. Dans ce chapitre introductif, seule la technique par chromatographie gazeuse, très généralement utilisée dans la littérature, sera exploitée.

Pour ce test, l'opération d'hydroconversion catalytique a produit 10 g de gaz composé d'espèces carbonées volatiles ainsi que d'hydrogène n'ayant pas réagi. La Figure 71 reporte l'analyse quantitative de la phase gazeuse en présentant les composés carbonés volatils produits (Figure 71 - axe de gauche) et la proportion en hydrogène consommé rapportée à sa quantité introduite (Figure 71 - axe de droite).



Figure 71: Analyse de la phase gazeuse ex-hydroconversion catalytique d'une biohuile de référence (250°C, 1h, 13 MPa)

Il apparait ainsi que les réactions de conversion ont consommé 17 mol.% de la quantité d'hydrogène initialement introduite. La production totale de composés organiques volatils s'élève à 0,19 mol soit un équivalent carbone de 2,40 g. Les produits de conversion en phase gazeuse sont représentés à 93,4 mol.% par du CO_2 et à 5,1 mol% par du CO. Ces composés peuvent provenir respectivement de réactions de décarboxylation (Eq. 2) et décarbonylation (Eq. 3) mais aussi de water-gas-shift (Eq. 1). Cependant, cette analyse seule ne permet pas d'affirmer les mécanismes de production prépondérants et nécessite la considération des phases liquides.

Analyse quantitative des phases liquides

Trois effluents liquides peuvent être analysés en chromatographie gazeuse. Cependant, compte tenu de la forte viscosité de la phase « organique brute » une dilution préalable à 10 m/m% dans du THF a été nécessaire. Cette dilution permet d'assurer l'injection de l'effluent mais induit des intensités de pics faibles.

Chapitre II : Méthodologie et expérimentations



Figure 72: Analyse GC-FID de la phase organique (haut) et aqueuse (bas) brutes issues de l'hydroconversion catalytique d'une bio-huile de référence (250°C, 1 h, 13 MPa)

Ainsi, le traitement du signal pour la phase organique brute permet l'intégration de 9 pics majoritaires dont le guaiacol. Cependant, la dilution ainsi que le ratio split appliqué (split : 35) ne permet pas une intégration de pics sous le seuil de détection.

Conformément au bilan carbone global présenté en Tableau 32, la phase aqueuse ne contient que 8 m/m% du carbone introduit et présente de faibles intensités de pics. La phase aqueuse et la phase de lavage ne nécessitent pas de dilution préalable et permettent la détection de 37 pics dont de nombreux acides, alcools et cétones. La quantité de matière portée par ces espèces demeure cependant très faible. L'acide acétique, le 1,2-benzènediol et le guaiacol représentent 66 % des aires intégrées sur l'ensemble des trois phases liquides. Cependant, ces trois composés ne représentent que 4,45 m/m% du carbone porté par les trois phases liquides.

La Figure 73 présente l'analyse GCxGC-MS de la bio-huile de référence (Figure 73 haut) et de la phase « organique brute » préalablement diluée à 20 m/m% dans de l'acétone (Figure 73 bas).



Figure 73: Chromatogrammes GCxGC-MS de la bio-huile de référence (haut) et de la phase « organique brute » provenant du test de référence (bas) issues de son HDC (250°C, 1 h, 13 MPa)

Le recours à un montage inverse permet une amélioration de la résolution du signal et un abaissement de la limite de détection. Ainsi, pour l'effluent organique, 11 pics sont identifiés grâce au spectromètre de masse. Le signal de première dimension (reporté sur l'axe des abscisses) permet la détection du 3,4,5-trimethoxy-benzaldehyde considéré comme le composé le plus polaire. La seconde dimension (reportée sur l'axe des ordonnées) permet quant à elle la détection de 2-methoxy-4-propyl-phénol considéré comme le composé le plus apolaire. Globalement ces espèces organiques oxygénées, sont représentées par des espèces phénoliques et des carbonyles de type aldéhydes, cétones et furaniques. Ainsi, le composé identifié possédant la masse moléculaire la plus importante est le 3,4,5-trimethoxy-benzaldehyde (196,2 g/mol) et nécessite la comparaison avec la Chromatographie d'Exclusion Stérique.

4.2.3. Analyses par Chromatographie d'Exclusion Stérique

La chromatographie gazeuse a fait apparaitre des limites de détection et d'identification non seulement en termes de quantification dans le cas d'échantillons dilués mais aussi d'identification de composés de haute masse moléculaire. Ce dernier point peut être confronté à l'analyse par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Pour cette analyse, la phase mobile composée de THF a permis la dilution totale de la phase organique sans production de résidus. La Figure 74 reporte le profil de la bio-huile de pyrolyse avant hydroconversion ainsi que les effluents aqueux et organiques. La Figure 74 correspond respectivement aux signaux des détecteurs RI (gauche) et UV 254 nm (droite). Cette longueur d'onde est caractéristique de fonctions aromatiques et carbonyles et sera régulièrement présentée en parallèle de la détection RI.



Figure 74: Distribution de masses moléculaires des effluents analysés par chromatographie SEC : détection RI (gauche), détection UV254 nm (droite)

On remarque ainsi que la bio-huile prise pour référence contient des espèces dont la masse moléculaire maximale est d'environ 3 000 g/mol éq. PS.. De telles valeurs sont aussi bien détectées par RI que par UV 254 nm ce qui donne une indication sur la nature aromatique (mais non-exhaustive) de ces composés. Concernant les deux effluents majeurs obtenus suite à l'hydroconversion, le domaine de détection de masse moléculaire augmente en phase organique. L'analyse de la phase organique met en évidence un continuum de composés notamment aromatiques (cf. Figure 74 droite) dont la masse moléculaire dépasse la limite de détection des colonnes chromatographiques, soit 6 930 g/mol éq. PS.. La phase aqueuse présente une faible intensité de signal ainsi qu'une valeur maximale de composé de 1 000 g/mol éq. PS.. Outre les aspects mécanistiques qui seront discutés tout au long de cette thèse, la production de macromolécules présente un écueil majeur à l'utilisation exclusive de certaines techniques.

4.2.4. Synthèse des résultats

Ce test avait pour objectif de présenter l'exploitation des données provenant de l'hydroconversion catalytique d'une bio-huile à 250°C pendant 1 h sous une pression totale de 13 MPa. L'étude bibliographie (Chapitre I, partie 3.2) a démontré l'impact majeur des conditions opératoires choisies sur les bilans matière, la consommation en hydrogène et sur la conversion des produits (généralement jugé via la production en gaz). Ainsi, la comparaison avec ce cas de base se limitera aux travaux de thèse en réacteur fermé présentés par Wildshut^[180] et par Ardiyanti^[182] ainsi que lors de la thèse de Miguel Mercader^[204]. Pour cette dernière étude, un balayage de la température a été effectué entre 230°C et 340°C sous une pression de 29 MPa. Compte tenu de cette forte pression ainsi que de l'utilisation d'un catalyseur Ru/C, la consommation en hydrogène et la production observée sera peu comparable. Les travaux de Ardiyanti^[182] ont été effectués sous 200 bar pendant 4 h avec un catalyseur composé d'une phase sulfure CoMo supportée sur alumine à 350°C. Ces études se bornent à des

analyses macroscopiques des effluents liquides confirmant les difficultés de caractérisation à l'échelle moléculaire rencontrées lors de cette étude de cas.

	Bilan matière	Bilan carbone global	GC et GCxGC	SEC : masse moléculaire maximale
Phase gazeuse	5,3 (m/m%)	3,7 (m/m%)	• CO ₂ : 93,4 mol% • CO : 5,1 mol%	-
Phases liquides	83,9 (m/m%)	89,0 (m/m%)	37 espèces identifiées Masse moléculaire maximale : 196,2 g/mol Identification de seulement 4,45 m/m% du carbone contenu.	Aqueuse : 1000 g/mol éq. PS. Organique : >5000 g/mol éq. PS.
Résidus solides	-	-	-	-
Catalyseur	10,7 (m/m%)	4,9 (m/m%)	-	-

Le Tableau 33 reprend l'ensemble des analyses et observations présentées lors de ce paragraphe.

Tableau 33 : Synthèse des analyses provenant des effluents de conversion de l'hydroconversion catalytique d'une bio-huile de référence (250°C, 1 h, 13 MPa)

Premiers descripteurs des transformations, les bilans matière et carbone permettent de valider les opérations de récupérations par une limitation des pertes expérimentales. La charge contient ainsi 89,0 m/m% du carbone introduit (dont 90,9 m/m% est portée par la phase organique). Cette valeur correspond à l'ordre de grandeur annoncé par les thèses retenues (Chapitre I, partie 3.2).

Considérant la détection moléculaire, ce paragraphe a présenté l'analyse par GC et GCxGC. Alors que la GC permet d'identifier une grande variété des espèces présentes dans la bio-huile et dans ses effluents de conversion, le recours à la GCxGC/MS améliore la résolution obtenue (aromatiques, cétones-aldéhydes et acides). Cette variété de composés peut provenir de nombreuses voies réactionnelles dont il est actuellement impossible d'affirmer la nature. Cependant, avec moins de 5 m/m% du carbone caractérisé, l'identification moléculaire constitue un écueil. La quantification de ces composés dont les masses moléculaires ne dépassent pas 200 g/mol est à mettre en relief avec les analyses SEC en phase organique, indiquant l'existence de produits de très haute masse moléculaire non détectés et/ou identifiés par chromatographie gazeuse.

Ainsi, édifier une étude mécanistique en ne considérant que les produits quantifiés à l'échelle moléculaire par chromatographie implique une description partielle du procédé et justifie l'étude de molécules modèles ainsi que le développement d'une stratégie analytique multi-technique.

Conclusions

Ce chapitre a été dédié à la **description de la méthodologie expérimentale** développée au cours de cette thèse. Celle-ci s'appuie sur l'étude bibliographique et les techniques analytiques développées lors du Chapitre I.

Les mécanismes réactionnels ayant lieu lors de l'hydroconversion de bio-huile de pyrolyse étant peu compris, l'étude de molécules modèles sera le point de départ de cette thèse. En se référant à la littérature ainsi qu'aux analyses chimiques disponibles, quatre composés ont été choisis : l'acide acétique, le guaiacol, le D-glucose et le furfural. Dans un premier temps, la réactivité de chaque composé sera étudiée isolément. In-fine, la méthode de travail consistera à l'incrémentation de la complexité du mélange afin d'obtenir une pseudo bio-huile synthétique en utilisant les molécules modèles dans des proportions cohérentes avec les familles représentées dans les bio-huiles réelles (cf. Tableau 18). L'objectif des tests sera la description de l'effet de la température (200 à 300°C) et du temps (jusqu'à 5 h) mais aussi la détermination de voies réactionnelles catalytiques ou noncatalytiques. Par ailleurs, une attention particulière sera apportée à l'effet de la teneur en eau dans le mélange sur leur promotion ou inhibition. L'ensemble des tests expérimentaux sera effectué au sein d'un réacteur fermé de 500 mL dans les conditions similaires à un procédé d'hydroconversion. 150 g de charge seront introduits ainsi que 15 g de catalyseur NiMo/Alumine mis en contact avec une phase gazeuse (hydrogène) dont la pression totale est de 13 MPa. La nature et les conditions de séparation de chaque effluent étant très diverses, six tests de reproductibilité ont été présentés dans la partie 4 et seront discutés tout au long de cette étude. Selon les charges hydroconverties, la production de solide sera la limitation majeure du post-traitement entraînant jusqu'à 10 m/m% de pertes.

Ce travail progressif apportera non seulement des briques de connaissances concernant les mécanismes réactionnels de familles de composés mais permettra aussi le développement d'une stratégie analytique. Au centre de cette stratégie, la caractérisation des phases liquides couvrira aussi bien une description à l'échelle macroscopique (bilans carbone globaux) que moléculaire.

Le test d'hydroconversion catalytique d'une bio-huile de pyrolyse clôturant ce chapitre avait pour objectif de présenter l'application du protocole expérimental pour l'édification de bilans matière et la caractérisation des effluents. Premiers descripteurs des transformations, les bilans matière et carbone montrent une séparation et une récupération des effluents permettant de limiter les pertes expérimentales. Ces prérequis permettent la considération d'analyses quantitatives telle que la chromatographie gazeuse des phases liquides. La GC permet la quantification d'une grande variété des espèces présentes dans la bio-huile et dans ses effluents de conversion. Le recours à la GCxGC/MS améliore la résolution obtenue par la GC 1D et accroit l'identification de nombreux composés possédant des fonctions chimiques oxygénées très diverses (aromatiques, cétones-aldéhydes, acides et sucres). **Cependant, avec** moins de 5 m/m% du carbone caractérisé, l'identification moléculaire constitue un écueil. Cette variété de composés peut provenir de nombreuses voies réactionnelles dont il est actuellement impossible d'affirmer la nature. Cette technique très généralement utilisée dans la littérature n'a pas permis l'identification de composés dont la masse moléculaire dépasse 196,2 g/mol.

Par ailleurs, les analyses SEC, et notamment celles de la phase organique, indiquent l'existence de produits de très haute masse moléculaire non identifiés par chromatographie gazeuse. Ainsi, édifier une étude mécanistique en ne considérant que les produits quantifiés à l'échelle moléculaire par chromatographie implique une description partielle de la bio-huile convertie.

Ces observations confirment la complexité des bio-huiles nécessitant à des fins de compréhension le recours à des molécules modèles dont les effluents seront caractérisés par une stratégie analytique multi-technique. Le Chapitre III sera donc dédié à la construction de schémas réactionnels à partir des molécules modèles choisies et converties dans des conditions opératoires similaires. Cette méthodologie mettra notamment l'accent sur la caractérisation d'espèces de haute masse moléculaire et de leur production en fonction des paramètres opératoires.

Par la suite, le Chapitre IV sera axé sur la complexification de la charge en considérant l'hydroconversion catalytique de systèmes à deux et trois molécules pour, in-fine, considérer le « mélange A ».

Le Chapitre V aura pour objectif d'effectuer le parallèle entre les schémas réactionnels et les tendances provenant de l'hydroconversion catalytique des mélanges de molécules modèles et l'étude des bio-huiles détaillée au Chapitre VI.

Chapitre III : Etude de la conversion de molécules modèles individuelles

Table des matières

Introducti	on	
1. Etude	de la conversion du D-glucose	
1.1. Etu	de en condition d'hydroconversion catalytique	
1.1.1.	Bilans matière	
1.1.2.	Schéma réactionnel	
1.1.3.	Evolution au cours du temps	
1.1.4.	Evolution avec la température	
1.2. Mo	olécules de haute masse moléculaire	
1.2.1.	Observations selon les conditions opératoires	
1.2.2.	Fractionnement par SEC et analyse d'une phase liquide par FTICR/MS	
1.2.3.	Proposition de structures	136
1.3. Ide	ntification des réactions sans catalyseur hétérogène	
1.3.1.	Effet de la nature du gaz et de la présence du catalyseur hétérogène	
1.3.2.	Sélectivités selon le temps et la température	
1.4. An	alyse du catalyseur	
1.4.1.	Analyses texturales	142
1.4.2.	Analyse de la phase métallique	143
1.5. Col	nclusions intermédiaires	145
2. Etude	de la conversion du furfural	
2.1. Etu	de en condition d'hydroconversion catalytique	147
2.1.1.	Bilans matière	147
2.1.2.	Ecriture du schéma réactionnel	
2.1.3.	Evolution au cours du temps	
2.1.4.	Evolution avec la température	150
2.2. Eff	et de la nature du gaz et de la présence du catalyseur hétérogène	152
2.3. Мо	olécules de haute masse moléculaire	153
2.4. An	alyse du catalyseur	155
2.4.1.	Analyses texturales	
2.4.2.	Analyse des phases métalliques	
2.5. Col	nclusions intermédiaires	156
3. Etude	de la conversion du guaiacol	
3.1. Etu	de en condition d'hydroconversion catalytique	
3.1.1.	Bilans matière	
3.1.2.	Schéma réactionnel	
3.1.3.	Evolution au cours du temps	158
3.1.4.	Evolution avec la température	
3.2. Eff	et de la nature du gaz et de la présxence du catalyseur hétérogène	
3.3. Ma	plécules de haute masse moléculaire	
3.4. An	alyse du catalyseur	
3.4.1.	Analyses texturales	
312		
5.4.2.	Analyse des phases métalliques	

Chapitre III : Etude de la conversion de molécules modèles individuelles

4.	Effet de	e l'eau	
4	1. Etuc	le du D-glucose	167
	4.1.1.	Constatations macroscopiques : Bilans matière et carbone	167
	4.1.2.	Caractérisation des effluents	168
	4.1.3.	Analyse multi-technique, conclusions intermédiaires	
4	2. Etuc	le du furfural	
	4.2.1.	Constatations macroscopiques : Bilans matière et carbone	
	4.2.2.	Caractérisation des effluents	172
	4.2.3.	Analyse multi-technique, conclusion intermédiaire	
4	3. Com	nparaison des mécanismes réactionnels entre le furfural et le D-glucose	175
4	.4. Etuc	le du guaiacol	176
	4.4.1.	Constatations macroscopiques : Bilans matière et carbone	
	4.4.2.	Caractérisation des effluents	
Cor	clusion	S	

Introduction

Les mécanismes réactionnels mentionnés au cours du Chapitre I concernaient le D-glucose, le furfural, le guaiacol et l'acide acétique. La conversion de l'acide acétique étant plus souvent rapportée dans la littérature, elle sera reportée en Annexe 2 avec des mentions au cours des Chapitres IV et V de ce manuscrit. La conversion des trois autres molécules sera étudiée en fonction de la température, du temps et de la présence ou non du catalyseur.

En s'appuyant sur les mécanismes proposés dans la littérature ainsi que sur nos analyses, ces tests expérimentaux donneront lieu à des discussions à l'échelle macroscopique à travers les bilans matière et carbone jusqu'à l'échelle moléculaire. L'édification de bilans considérant la teneur en carbone équivalent détectée par GC et LC permettra la mise en évidence d'espèces de haute masse moléculaire. Par la suite, leur caractérisation sera effectuée notamment par chromatographie d'exclusion stérique.

Cette méthodologie sera alors appliquée afin de décrire l'impact de la teneur en eau sur ces mécanismes. En représentant jusqu'à 30 m/m% d'une bio-huile brute, cette variable, peu étudiée dans la littérature, s'avèrera pourtant non négligeable.

A la fin de ce manuscrit (à partir de la page 322), le lecteur trouvera trois feuillets synthétisant les schémas réactionnels ainsi que les principales conclusions de ce Chapitre.

1. Etude de la conversion du Dglucose

Cette partie aura pour objectif la description de la conversion du D-glucose en condition d'hydroconversion catalytique notée HDC (partie 1.1) et sans catalyseur hétérogène (partie 1.3). Pour l'ensemble des tests présentés, 150 g de charge seront introduits dont 20 m/m% de D-glucose préalablement dissous dans de l'eau déminéralisée. Les résultats présenteront tout d'abord les bilans matière ainsi que les quantifications par GC et HPLC des produits identifiés. Par la suite, le rapprochement avec les bilans carbone sera effectué afin d'évaluer la représentativité de la détection moléculaire.

1.1. Etude en condition d'hydroconversion catalytique

Lors de cette partie, 7 points expérimentaux seront présentés pour trois températures et un temps de réaction allant jusqu'à 3 h (cf. Tableau 34). Ces tests seront effectués en présence de 15 g de catalyseur NiMo/Alumine sous une pression totale de 13 MPa.

T (°C)		200		25	50	30)0
t (h)	0	1	3	1	3	0	3
	Tableau 34	: Condition	ns opératoi	res de l'étu	de d'HDC d	u D-glucose	?

1.1.1. Bilans matière

Le protocole de séparation et de récupération des effluents décrit au Chapitre II (partie 2.3.2) permet la réalisation des bilans matière. Le temps et la température de réaction n'ont pas affecté significativement les bilans matière, ainsi, la Figure 75 reprend celui obtenu à 200°C pendant 1 h.



Figure 75: Bilan matière de l'HDC du D-glucose à 200°C pendant 1 h

Les phases liquides représentent en moyenne 88 m/m% des bilans et sont constituées d'une phase aqueuse brute (récupérée par gravité puis centrifugée) et d'une phase provenant du lavage du réacteur et du catalyseur. Le catalyseur usé voit en moyenne sa masse augmenter de 11 m/m%. Cette prise en masse est caractéristique d'un dépôt d'espèces carbonées et sera analysée par la suite. La production de phase gazeuse augmente au cours du temps pour atteindre 3,7 g (hors hydrogène) à partir de 1 h de réaction. Enfin, les pertes globales sont majoritairement inférieures à 10 m/m% de la charge initialement introduite ce qui est correct.

1.1.2. Schéma réactionnel

Malgré les limitations des techniques chromatographiques citées au Chapitre II, le recours aux techniques GC et HPLC est largement employé dans la littérature et constitue un premier moyen de caractérisation directe des produits de conversion. La chromatographie par HPLC permet le dosage du D-glucose résiduel en phase aqueuse et le calcul d'un taux de conversion pour chaque test. Outre le D-glucose, l'analyse HPLC permet le dosage du sorbitol et du glycérol. Avec l'analyse GC, 46 composés ont été quantifiés et représentés sur le schéma réactionnel suivant (ainsi que sur le feuillet en page 322).



Figure 76 : Schéma de l'HDC du D-glucose à partir des analyses moléculaires GC-FID/TCD et HPLC-RI

La Figure 76 présente donc trois familles majeures de réactions permettant la conversion du D-glucose en produits contenant jusqu'à 6 carbones.

- Les réactions de rétro-aldolisation sont fortement représentées car elles sont à l'origine des composés de faibles masses moléculaires détectés par GC. Ainsi, une coupe de molécules constituée de deux et quatre atomes de carbones est observée pour la formation d'alcools (éthanol, butanediol) mais aussi de carbonyles (2-hydroxybutanone ou glycolaldéhyde). L'érythrose est un composé pivot permettant un équilibre entre ces deux coupes.

Chapitre III : Etude de la conversion de molécules modèles individuelles

- Une coupe constituée de trois atomes de carbone est obtenue par rétro-aldolisation directe du D-glucose ou du sorbitol (obtenu par l'hydrogénation du pont éther du D-glucose). Cette coupe présente une grande diversité de fonctions chimiques car elle regroupe des alcools (notamment glycérols), des groupements carbonyles (dihydroxyacétone, glycéraldéhyde) et des acides (lactique ou acétique).

- Enfin, les réactions de déshydratation sont prépondérantes pour la formation d'espèces furaniques dont le premier intermédiaire détecté est le 5-HMF. Ce composé est obtenu par 3 réactions de déshydratation successives et est identifié dans la littérature comme étant un intermédiaire réactionnel prépondérant vers des espèces tels que le furfural et l'acide lévulinique. Par la suite, ces composés pourront former des espèces cyclisées à 5 ou 6 carbones.

1.1.3. Evolution au cours du temps

La conversion du D-glucose atteint 82,4 % dès la fin de la montée en température à 200°C. Ceci est attendu compte tenu du caractère thermosensible de ce composé observé dans la littérature dès 150°C. Malgré l'optimisation des paramètres de chauffe (Annexe 1.3), la mise en température du réacteur implique obligatoirement une période de 15 min.

Caractérisation de la phase gazeuse

Les phases gazeuses recueillies ont systématiquement été analysées par GC-FID/TCD. La Figure 77 présente les sélectivités molaires en composés organiques à 200°C.



Figure 77 : Analyse des phases gazeuses ex-HDC du D-glucose en fonction du temps à 200°C

Le CO_2 et le CH_4 représentent en moyenne 93 mol.% des produits quantifiés avec une variation respective de - 25 mol.% et + 75 mol.% entre t0 et 3 h. Les carbonyles et les acides en phase liquide (cf. Figure 76) sont susceptibles de produire respectivement du CO et du CO_2 . Ces composés gazeux sont alors en équilibre avec les réactions WGS (Eq. (1)) et de méthanation (Eq. (2) et (3)). Dans ces conditions opératoires, la méthanation du CO est totale contrairement à celle du CO_2 .

En revanche, l'hydrogène constitue en moyenne 98 mol.% de la phase gazeuse récupérée expérimentalement (Eq. (23)). La consommation d'H₂ augmente fortement lors de la première heure de test pour finalement atteindre 40 mol.% de l'H₂ introduit après 3 h de réaction et ceci malgré la conversion quasi-totale du D-glucose pendant la période de montée en température. Toutes ces variations sont donc principalement observées lors de la première heure du test.

Caractérisation de la phase liquide

Les phases liquides ont été analysées par GC et HPLC sans dilution préalable des échantillons. Les nombreux composés représentés sur le schéma réactionnel (Figure 76) sont comptabilisés sous la forme de coupes (composés possédant de deux à six atomes de carbones) ou par fonctions chimiques principales : acides carboxyliques, alcools, carbonyles/furaniques et hydrocarbures (cf. Figure 78).



Figure 78 : Analyse des phases liquides ex-HDC du D-glucose en fonction du temps à 200°C: Regroupement [A] par fonction chimique, [B] par coupes C2 à C6

Tout comme pour les analyses des phases gazeuses (Figure 77), la composition des fractions liquides évolue fortement au cours de la première heure d'hydroconversion. Ces transformations identifiées sont principalement assurées par des réactions de retro-aldolisation, d'hydrogénation et de décarboxylation. Le regroupement par fonction chimique (Figure 78 [A]) indique une diminution forte des carbonyles/furaniques (notamment du 5-HMF et des aldéhydes/cétones composés par 2 et 3 atomes de carbone) au profit d'alcools (1,2-propanediol et glycérol). Les réactions mettant en œuvre de l'eau (hydratation/déshydratation) ne sont pas négligeables car elles mènent notamment à la formation d'acide acétique représentant jusqu'à 80 mol.% des acides carboxyliques quantifés.

Les acides acétique et lactique provenant de la conversion de la dihydroxyacétone (coupe C3) contribuent à la production de CO_2 signalée par la Figure 77. Les phases aqueuses ont un pH compris entre 2 et 3 ce qui promeut aussi des réactions acido-catalysées en phase homogène correspondant à des conditions hydrothermales^[243]. Ainsi, les mécanismes de protonations peuvent favoriser des réactions d'addition et d'hydrolyse. Ce point sera particulièrement discuté en partie 4.1 de ce Chapitre.

1.1.4. Evolution avec la température

Trois tests d'hydroconversion du D-glucose pendant une heure de réaction sont ici considérés. Quelle que soit la température étudiée (200, 250 et 300°C), la conversion du D-glucose est totale.

Caractérisation de la phase gazeuse

Après une heure d'hydroconversion, la température a un impact sur la nature des produits organiques légers formés mais peu sur la consommation d'hydrogène (Figure 79).



Figure 79 : Analyse de phases gazeuses ex-HDC du D-glucose en fonction de la température pendant 1 h

La Figure 79 gauche indique l'augmentation de la production de CO_2 et de CO et la chute de CH_4 notamment à 300°C. En considérant les réactions de WGS (Eq. (1)) et de méthanation (Eq. (2) et (3)), ces variations sont attendues compte tenu de leur caractère exothermique. Cependant, au regard de la description moléculaire de la phase liquide, il apparaît difficile de relier quantitativement ces variations à un schéma réactionnel. En effet, les sources de productions de CO, CO_2 et CH_4 peuvent aussi provenir de réactions de décarbonylation/décarboxylation, d'hydrogénolyse.

Caractérisation de la phase liquide

La température a un impact significatif sur la sélectivité des produits quantifiés. La Figure 80 présente le regroupement des espèces quantifiées par fonctions chimiques [A] et par coupes [B].





Ainsi, à 250°C, les acides carboxyliques provenant de réactions de rétro-aldolisation et d'équilibres d'hydratation/déshydratation sont majoritaires. A cette température ainsi qu'à 300°C, les fonctions acides représentent l'essentiel des composés quantifiés et contribuent à la production accrue de CO_2 à

cette température. Parmi eux, l'acide formique correspond à 50 mol.% (à 250°C) et 70 mol.% (300°C) de la coupe C2. Ce produit provient de la conversion du 5-HMF par ailleurs non détecté significativement à ces températures. Ainsi, malgré la forte concentration en acide formique, la production d'espèces C5 détectées (composés furaniques ou cycles) reste faible.

La GC et la HPLC sont des techniques analytiques largement utilisées dans la littérature. Cependant, il est intéressant de rapprocher ces résultats des bilans carbone correspondants.

1.2. Molécules de haute masse moléculaire

1.2.1. Observations selon les conditions opératoires

Bilans carbone

Afin de connaitre la proportion d'espèces quantifiées pour chaque phase, il est nécessaire de considérer les bilans carbone présentés au Chapitre II (partie 2.3.3). Ainsi, l'introduction du D-glucose dans le réacteur apporte un équivalent carbone de 12 g. Cette contribution est distribuée au sein des quatre fractions séparées: le catalyseur, les deux phases liquides et la phase gazeuse.

La Figure 81 reporte la distribution de ces bilans pour l'analyse des phases issues de l'hydroconversion catalytique du D-glucose à 200°C pendant 3 h. Cette distribution est globalement représentative des trois tests expérimentaux considérés à cette température.



Figure 81 : Bilans carbone quantifié ex-HDC du D-glucose à 200°C pendant 3 h

Le premier bilan correspond au bilan carbone global reportant l'analyse élémentaire des phases liquides et des résidus déposés sur le catalyseur (analyse élémentaire). La part du carbone contenu en phase gazeuse est calculée par GC-FID/TCD. De manière attendue, 87,5 m/m% du carbone introduit est retrouvé dans les phases liquides (avec 3 m/m% de pertes globale) contre 4,1 et 5,1 m/m% respectivement pour la phase gazeuse et le catalyseur.

Cette distribution en phase liquide est drastiquement différente en considérant le carbone équivalent de l'ensemble des composés quantifiés par GC-FID et HPLC. Ainsi, la somme des espèces quantifiées ne représente que 50 m/m% du carbone introduit. Cette constatation est aussi valable à plus haute température (cf. Figure 82) où la part du carbone non quantifié atteint 59 m/m% à 250 et 300°C.



Figure 82 : Distribution du carbone quantifié ex-HDC du D-glucose selon la température pendant 3 h

Ainsi, à 250 et 300°C, la quantification du carbone est majoritairement apportée par la phase gazeuse (analyse GC) et par le dépôt de carbone sur le catalyseur (analyse élémentaire). Pour ces températures, la part en carbone équivalent quantifiée par GC et HPLC est respectivement de 18 m/m% et 15 m/m%. L'analyse moléculaire des phases liquides ainsi que les sélectivités considérées précédemment ne permettent donc pas la quantification de l'intégralité des produits de conversion du D-glucose.

Chromatographie d'exclusion stérique et premières conclusions

La chromatographie d'exclusion stérique est une technique non quantitative des profils de distributions des masses molaires (en équivalents polystyrène ou PS). Les profils reportés sur la Figure 83 présentent l'évolution des distributions de masses moléculaires à 200°C.



Figure 83 : Analyse SEC des phases liquides ex-HDC du D-glucose à 200°C [A] : Détection RI ; [B] Détection UV 254 nm

Le recours à un détecteur RI (Figure 83 [A]) permet la détection de l'ensemble des espèces éluées par la phase mobile THF. Quel que soit le temps de réaction, les profils forment un continuum de masses moléculaires jusqu'à 1 000 g/mol éq. PS. Cette observation est identique pour le détecteur UV 254 nm (Figure 83 [B]) sélectif des groupements aromatiques et carbonyles. Le composé identifié par la GC-MS ayant la masse moléculaire la plus importante est le 5-HMF (126 g/mol) détecté uniquement à t0. Un étalonnage (précisé au cours de la partie 3.3.2 du Chapitre II) a permis de fixer sa masse molaire équivalente PS à 117 g/mol (reporté sur la Figure 83). Pour les deux détecteurs, les profils à t0

présentent un pic pouvant contenir ce composé. Tout comme pour les analyses GC et HPLC (cf. Figure 78), les profils SEC n'évoluent plus à partir d'une heure de réaction. La Figure 84 présente les profils des phases liquides provenant de l'hydroconversion catalytique du D-glucose à 200 et 250°C pendant 1 h.



Figure 84 : Analyse SEC des phases liquides ex-HDC du D-glucose à 200 et 250°C pendant 1 h [A] : Détection RI ; [B] Détection UV 254 nm

Bien que les profils présentent des contributions jusqu'à 1 000 g/mol éq. PS, ces divergences de production apparaissent aussi pour les deux détecteurs utilisés. A 250°C, les intensités des profils détectés sont plus faibles mais ne correspondent pas nécessairement à une concentration relative.

Face aux limites de caractérisation des composés de haute masse moléculaire, nous avons mis en œuvre une HPLC préparative permettant de séparer physiquement les fractions puis de les caractériser par FTICR/MS.

1.2.2. Fractionnement par SEC et analyse d'une phase liquide par FTICR/MS

Pour ce travail, une première étape de purification par fractionnement par HPLC a été effectuée sur une recette ex-D-glucose hydroconvertie à 200°C pendant une heure. Neuf zones d'élution ont été choisies selon la présence de pics intenses détectés par UV 254 nm (cf. Figure 85 gauche). Cette chaine n'étant pas équipée d'un détecteur RI « universel », certaines espèces ont pu être discriminées lors de ce fractionnement. Cette étape a permis la concentration des échantillons puis une première identification par un spectromètre de masse simple quad (ionisation douce) afin d'obtenir le spectre de chaque fraction dont les rapports masse/charge (notés m/z) sont donnés avec une précision de $^+/.10^{-1}$ (cf. Figure 85 droite).



Figure 85 : A gauche : Chromatogramme HPLC-UV représentant les pics d'élutions collectés. A droite : spectromètre de masse (ionisation douce) d'une fraction.

Ces spectres généraux indiquent la présence de pics intenses entre 50 et 400 m/z. Ces pics furent complétés par un suivi d'ions spécifiques en FT-ICR/MS (ionisation par ESI positif). L'utilisation du spectromètre permet la détection d'environ 20 000 pics (m/z) dont les valeurs sont comprises entre 50 et 500 et données avec une précision de $^+$ /.10⁻⁴. Une telle précision permet le calcul de formules brutes théoriques de type C_xH_yO_z. Sur l'ensemble des neuf fractions analysées, 591 formules brutes ont été calculées. Des molécules contenant jusqu'à 26 atomes de carbone et 11 atomes d'oxygène ont été détectés. Afin de représenter cette diversité, ces formules sont réparties sur le diagramme de Van Krevelen présenté par la Figure 86.



Figure 86 : Diagramme de Van Krevelen de produits détectés par FT-ICR/MS pour une recette provenant de l'HDC de D-glucose (à 200°C pendant 1 h)

Cette très grande diversité est aussi caractérisée par la distribution des masses moléculaires des formules brutes présentées par la Figure 87 [A].



Figure 87 : Distribution [A] en nombre des masses moléculaires, [B] des produits détectés par FT-ICR/MS pour une recette provenant de l'HDC de D-glucose (à 200°C pendant 1 h)

Ainsi, on constate que 93 % des composés détectés ont une masse moléculaire supérieure au 5-HMF (126,1 g/mol), composé le plus lourd identifiée par GC-MS. Comme le montre le calcul des « Double Bond Equivalent ou DBE » présenté par la Figure 87 [B], ces composés présentent des insaturations d'autant plus importantes que le nombre de carbones contenus dans la molécule est grand. Ceci est donc cohérent avec les bilans carbone présentés au cours des parties 1.1.3 et 1.1.4 ainsi qu'avec les profils présentés par SEC (cf. Figure 83). Cependant, de par les limitations apportées par le détecteur UV ayant servi au fractionnement HPLC, seules ces informations qualitatives peuvent être apportées.

1.2.3. Proposition de structures

Au vu de la quantité importante de données obtenues par FT-ICR/MS, la méthodologie de reconstruction a consisté à faire coïncider les ions moléculaires (non fractionnés) détectés par HPLC-MS avec les ions détectés en FT-ICR/MS permettant l'obtention de leurs formules brutes. Une formule brute sera constituée de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et de sodium. Ce dernier élément est présent sous forme d'adduits et provient de l'eau utilisée pour la phase mobile lors de l'élution. Le travail de reconstruction passe ensuite par des hypothèses de structures probables provenant, soit de la littérature, soit des composés légers détectés lors de l'étape de compréhension des schémas réactionnels. Pour les hypothèses de structures, 12 composés aptes à effectuer une condensation aldolique ont été retenus. Les calculs ont aussi pris en compte la polymérisation potentielle de D-glucose sur lui-même pour former des oligomères de sucres. Compte tenu du nombre important de formules brutes calculées par l'analyse FT-ICR/MS, nous ne présenterons ici que la structure élucidée la plus intéressante.

Pic FT-ICR/MS (m/z)	Formule brute via FT-ICR/MS	Formule exacte	Masse molaire exacte (g/mol)
293,2256	C ₁₂ H ₁₄ O ₇ Na	$C_{12}H_{14}O_7$	270,2358
Tableau 35 : Fra	ction ex-D-aluco	se - exemple de 1	reconstruction

Le Tableau 35 reprend un pic majoritairement détecté en HPLC-UV/MS et FT-ICR/MS. Un travail de comparaison avec les 12 composés retenus a permis la proposition de deux structures probables. L'une mettant en jeu une condensation aldolique (structure A sur la Figure 88) et l'autre une addition nucléophile (structure B sur la Figure 88) à partir de DHH ou de 1,2,5-benzènetriol.



Figure 88 : Proposition de structures de précurseurs de macromolécules

Ces structures corroborent non seulement les hypothèses mais indiquent aussi le rôle de l'eau en tant que réactif dont la concentration peut déplacer certains équilibres. Ce dernier point sera abordé dans la partie 4.

1.3. Identification des réactions sans catalyseur hétérogène

Au cours du paragraphe précédent, un schéma réactionnel (cf. Figure 76) partiel a été proposé impliquant majoritairement des réactions de rétro-aldolisation, d'hydrogénation/hydrogénolyse, de déshydratation/hydratation. Grâce aux analyses moléculaires couplées aux bilans carbone ainsi qu'aux analyses SEC, des tendances ont été discutées. Lors de l'étude présentée en condition d'hydroconversion catalytique (partie 1.1), le temps a un impact important sur les sélectivités des voies réactionnelles et des bilans carbone lors de la première heure de test (cf. Figure 78 et Figure 81) tout comme la température (cf. Figure 80 et Figure 82).

Pour aller plus loin dans la caractérisation des réactions, des essais ont été effectués afin d'identifier les réactions faisant intervenir le catalyseur hétérogène. Pour ce faire, deux paramètres ont été considérés : la nature du gaz introduit (hydrogène ou azote) et la présence ou non du catalyseur. Dans ce dernier cas, le catalyseur sera remplacé par 30 g de billes de verre d'un diamètre de 2 mm permettant d'occuper le même volume que le catalyseur. Les conditions sans catalyseur et sous azote seront par la suite désignées sous le terme « conditions hydrothermales ». Le Tableau 36 indique les conditions de réaction fixées pour cette étude (13 MPa).

T (°C)	t (h)	H ₂ /Avec catalyseur	H ₂ /Sans catalyseur	N ₂ /Avec catalyseur	N ₂ /Sans catalyseur
200	0	Х	Х		Х
200	3	Х	Х	Х	Х
200	0	Х	Х		Х
300	3	Х	Х		Х

Tableau 36 : Points expérimentaux de l'étude de conversion du D-glucose

1.3.1. Effet de la nature du gaz et de la présence du catalyseur hétérogène

Bilans matière

Dans un premier temps, l'effet de la nature du gaz et du catalyseur hétérogène sera discuté pour la conversion du D-glucose (20 m/m% dans l'eau) à 200°C pendant 3 h sous une pression totale de 13 MPa. Pour l'ensemble des tests, la conversion en D-glucose est totale. Les bilans matière correspondant aux tests dans ces conditions sont reportés sur la Figure 89. Seront dissociées la masse de catalyseur (ou de billes de verre) et la masse de résidus solides déposés sur les parois du réacteur.



Figure 89: Bilans matière de la conversion du D-glucose à 200°C pendant 3 h selon la nature du gaz et la présence de catalyseur

Le test noté « H_2 – Avec catalyseur » correspond aux conditions d'hydroconversion catalytique présentées au cours de la partie 1.1. Ainsi, en comparant ce test à celui sans catalyseur (« H_2 – Sans catalyseur »), on remarque la production intense de résidus solides représentant 6,1 m/m% du bilan. Cette matière solide qui est insoluble dans l'acétone (ainsi que dans le dichlorométhane, le THF ou le DMSO), est déposée aussi bien sur les billes de verre que sur le panier catalytique et l'agitateur. Cette production de solides est accompagnée de la diminution des fractions liquides qui ne représentent plus que 68,7 m/m% du bilan.

La production de résidus est observée pour les deux tests sous azote avec un accroîssement en l'absence de catalyseur. Au vu de ces deux bilans, la présence du catalyseur hétérogène limite donc la production des résidus (- 33 m/m%).

Enfin, de manière générale, la production de gaz varie inversement à la production de résidus solides.

Caractérisation de la phase gazeuse

Les sélectivités des produits organiques quantifiés en phases gazeuses sont reportées par la Figure 90.



Figure 90 : Analyse des phases gazeuses ex-conversion du D-glucose à 200°C pendant 3 h en fonction de la nature du gaz et de la présence du catalyseur

Simultanément aux réactions présentées en phase liquide, l'étude de la variation de la température en condition d'hydroconversion catalytique a permis l'observation de réactions de méthanation du CO et du CO₂. Ces réactions, nécessitant un catalyseur hétérogène, ne peuvent donc être considérées pour le test noté « H_2 – Sans catalyseur ». Pour ce test, l'augmentation des sélectivités pour la production de CO et CO₂ confirme l'absence de méthanation (de même que la réaction de WGS).

Concernant les tests sous azote, l'analyse indique une présence non négligeable d'hydrogène en mélange avec CO et CO₂. En se rapportant aux travaux d'Huber et Dumesic^[247], cette production peut être assurée par des réactions de reformage (Chapitre I – Eq. (8)) et de WGS (Chapitre I – Eq. (1)) concourant à la réaction globale d'Aqueous Phase Processing (Chapitre I – Eq. (9)) rappelées ci-après. La décomposition du D-glucose est une réaction totale produisant un mélange composé de H₂, de CO₂ et de CO. Ce dernier composé peut être converti via la réaction équilibrée par WGS en présence d'un catalyseur hétérogène. Cette dernière peut donc être considérée dans le cadre du test noté « N₂ – Avec catalyseur » pour lequel une sélectivité de 4 mol. % est observée pour l'hydrogène contre 1,7 mol. % pour le CO.

-	Décompositon des sucres : $C_6O_6H_{14} \rightarrow 6CO + 7H_2$	Eq. (32)
---	---	----------

- Réaction de Water-gas-Shift : $CO + H_2O \iff CO_2 + H_2$ $\Delta_R H^\circ = -41,3 \text{ kJ/mol}$
- Réaction bilan (APR) : $C_6O_6H_{14} + 6H_2O \Leftrightarrow 6CO_2 + 13H_2 \quad \Delta_RH^\circ > 0$ Eq. (33)

Sous Azote et sans catalyseur, seule la réaction de décomposition est possible et la production de CO augmente à 4,7 mol.% pour une production en hydrogène chutant à 1,1 mol.%. Ces tests confirment la production d'hydrogène in-situ dont la sélectivité est maximisée en présence de catalyseur. Malgré cette production, le CO₂ reste le composé majoritairement produit. Le milieu homogène empêchant la réaction WGS confirme l'existence de réactions de décarboxylation ne nécessitant pas d'hydrogène telle la conversion d'acides possédant une fonction cétone (acide lévulinique). Cependant, l'utilisation d'un réacteur fermé n'est pas l'outil idéal pour observer ces réactions cinétiquement très rapides.

Caractérisation de la phase liquide

En phase liquide, la nature du gaz et la présence de catalyseur impactent fortement les sélectivités. La Figure 91 présente les sélectivités des produits quantifiés en phase liquide par fonctions chimiques [A] et par coupes [B].



Figure 91 : Analyse des phases liquides ex-conversion du D-glucose à 200°C pendant 3 h en fonction de la nature du gaz et de la présence du catalyseur
[A] : Regroupement par fonction chimique, [B] : Regroupement par coupes C2 à C6

De manière globale, la Figure 91 [A] met en évidence la production majeure de groupements carbonyles/furaniques et acides carboxyliques au détriment des alcools majoritaires dans les conditions d'hydroconversion catalytique. Malgré la présence d'hydrogène, l'absence de catalyseur induit une production orientée vers les coupes C5/C6 et notamment l'acide lévulinique (48 mol% de la production des acides quantifiés) et le 5-HMF (40 mol% de la production de carbonyles/furaniques quantifiée). Grâce aux caractérisations développées, cette voie réactionnelle a été identifiée comme étant la source de précurseurs de macromolécules. Ainsi, cette sélectivité est cohérente avec la production majeure de résidus détectés pour ces conditions (cf. Figure 89) en milieu hydrothermal (sous azote, sans catalyseur).

Ces observations sont similaires à celles du test « N_2 – avec catalyseur » pour lequel la production des coupes C2 et C3 via les acides acétique et lactique représentent 87 mol% des acides quantifiés. Ces coupes nécessitent des réactions d'hydrogénation intermédiaires coïncidant avec la production observée d'hydrogène in-situ (Figure 90).

Bilans carbone et conclusions

Ces observations à l'échelle moléculaire sont rapportées aux bilans carbone présentés sur la Figure 92. La partie 1.2.1 a permis de valider l'intérêt du bilan carbone tenant compte des analyses moléculaires par GC et HPLC. Afin de simplifier le graphique, les teneurs en carbone contenues dans les résidus et dans les catalyseurs seront rassemblées.



Figure 92 : Distribution du carbone quantifié ex-conversion du D-glucose à 200°C pendant 3 h en fonction de la nature du gaz et de la présence du catalyseur

La production des résidus formés présente un impact significatif sur le bilan carbone. Cependant, l'analyse élémentaire de ces résidus indiquent qu'ils sont consitutés en moyenne 66 m/m% de carbone, 28 m/m% d'oxygène et 6 m/m% d'hydrogène. Cette distribution est donc proportionnelle à la quantité de résidus récupérés (cf. Figure 89). La production importante de résidus solides ainsi que les sélectivités des coupes C5 et C6 induisent une faible quantification des espèces par GC et HPLC. Ces observations suggèrent que la production de molécules précurseurs de macromolécules provient d'une voie réactionnelle unique dépendante des conditions opératoires. La présence de catalyseur est un élément fondamental quant à la limitation de la production de résidus et promeut la production d'hydrogène in-situ. Logiquement, en l'absence de catalyseur, les réactions d'hydrogénation et d'hydrogénolyse sont quasi-inexistantes.

1.3.2. Sélectivités selon le temps et la température

Dans cette partie nous comparerons l'effet du temps de résidence et de la température en conditions d'hydroconversion catalytique et hydrothermales (sous azote, sans catalyseur). Les bilans carbone s'imposent comme l'outil incontournable permettant de juger de la pertinence des mécanismes réactionnels proposés et de la formation d'espèces de haute masse moléculaire.



Figure 93 : Distribution du carbone quantifié ex-conversion du D-glucose en fonction de la nature du gaz et de la présence du catalyseur

La Figure 93 présente la comparaison entre la distribution du carbone obtenue après des tests d'hydroconversion catalytique et des tests correspondant sous N_2 sans catalyseur. Elle regroupe des tests à 200 et 300°C pour des temps t0 et 3 h. La conversion du D-glucose est de 100 % sauf pour les tests de montée en température (t0) à 200°C (précisée sur la Figure 93). Pour ces distributions, le carbone porté par du D-glucose non converti est dosé par HPLC.

A 200°C, l'absence de catalyseur et d'hydrogène n'entraine pas la production de résidus solides pendant la montée en température alors que le D-glucose est converti à 40,8 %. Le carbone est majoritairement porté par le D-glucose non converti à hauteur de 59 m/m% du bilan carbone global (soit 90 m/m% du carbone quantifié en phase liquide). La phase gazeuse ne contenant que peu de carbone, la teneur en carbone non quantifiée est de 34,2 m/m%. Au cours de la réaction, le taux de conversion du D-glucose augmente pour atteindre 100 % à 3 h de réaction. En parallèle, la distribution évolue notamment vers la production de résidus solides qui représentent 47 m/m% du carbone introduit. Pour ces conditions favorisant la production de molécules condensées de hautes masses moléculaire, la teneur carbone non quantifiée reste élevée à 38 m/m%.

A 300°C en l'absence de catalyseur et d'hydrogène, on observe à t0 la production de résidus solides représentant 9 m/m% du carbone introduit. Cette production est similaire à celle observée à l'issue du test similaire avec un catalyseur sous H₂. Toutefois, au bout de 3 h de réaction, les solides deviennent majoritaires (73 m/m% de résidus) contrairement à l'hydroconversion catalytique qui conduit à une majorité de liquide. Par ailleurs, en condition hydrothermale, la production de carbone en phase gaz représente plus de 25 m/m% du bilan carbone. On peut donc déduire de ces expériences, que l'absence de catalyseur favorise grandement la formation de solides et de gaz, notamment à plus haute température.

1.4. Analyse du catalyseur

Les paragraphes précédents ont apporté un éclaircissement sur les mécanismes réactionnels se produisant lors de l'hydroconversion du D-glucose en fonction du temps et de la température. Nous nous attacherons ici à déterminer l'évolution de la phase active et des propriétés texturales des catalyseurs usés à 200 et 300°C.

1.4.1. Analyses texturales

La porosité d'un catalyseur hétérogène est un paramètre essentiel qui contrôle l'accessibilité des réactifs et des produits. La Figure 94 (gauche) présente la répartition des volumes de pores en fonction des conditions opératoires. Pour chaque test, les analyses élémentaires du carbone déposé sur ces catalyseurs sont reportées par la Figure 94 (droite).

Chapitre III : Etude de la conversion de molécules modèles individuelles



■ Volume microporeux (mL/g) ■ Volume mesoporeux (mL/g) ■ Volume macromoreux (mL/g) ■ m/m% de C

Figure 94 : Volumes poreux et dépôts de carbone mesurés sur des catalyseurs usés ex-HDC du D-glucose en fonction de la température et du temps

Le dépôt de carbone mesuré par analyse élémentaire augmente avec la température dès la période de montée en température. Ainsi, 3,8 m/m% de carbone sont en moyenne déposés à 200°C contre 6,1 m/m% à 300°C. Les analyses texturales correspondantes montrent le dépôt sur les volumes mésoporeux (diamètre de pores compris entre 2 et 50 nm). Ce phénomène rapide entraine ainsi dès la mise en température une perte du volume mésoporeux comparé au catalyseur neuf de 30,3 % à 200°C et de 45,4 % à 300°C.

La surface BET subit les mêmes variations en fonction de la température d'hydroconversion. Alors que le catalyseur frais présente une surface de 132 m²/g, les catalyseurs usés après 3 h ont une surface de 123 et 118 m²/g à 200 et 300°C respectivement.

1.4.2. Analyse de la phase métallique

La Figure 95 reporte les analyses en microscopie STEM-HAADF effectuées sur le catalyseur neuf réduit (Figure 95 [A]) ainsi que sur le catalyseur après hydroconversion catalytique du D-glucose à 250°C pendant 1 h (Figure 95 [B] et [C]).


Figure 95 : Clichés STEM-HAADF du catalyseur neuf réduit [A] et d'un catalyseur usé ex-HDC du D-glucose à 250°C pendant 1 h [B] et [C]

Le catalyseur neuf (Figure 95 [A]) présente ainsi une dispersion élevée de la phase métallique avec des particules dont le diamètre en nombre est inférieur à 10 nm. Cette observation est partagée généralement par le catalyseur usé (Figure 95 [B]). Cependant, la Figure 95 [C] présente ponctuellement des agrégats de nickel dont le diamètre peut dépasser 200 nm. Ces particules de grandes tailles sont détectées par ailleurs par les analyses DRX suivantes montrant une évolution notable de la phase métallique du catalyseur (cf. Figure 96) entre 200 et 300°C.



Figure 96 : Diffractogrammes DRX de catalyseurs usés ex-HDC du D-glucose (solution aqueuse à 20 m/m%) selon la température et du temps

Initialement réduit et conformément aux clichés STEM-HAADF (cf. Figure 95), Ni⁰ est présent sous forme de cristallites dont la taille ne dépasse pas 50 Å. Cette taille approche la limite de détection de l'analyse DRX reportée sur la Figure 96. Pour le catalyseur après hydroconversion à 300°C-3 h, la loi de Scherrer a permis d'estimer une taille de cristallite de Ni⁰ comprise entre 250 et 300 Å (diamètre en volume) qui confirme un phénomène de frittage (augmentation de la taille des cristallites) de la phase Ni⁰. Cette croissance montre une réorganisation de microdomaines vers la formation de domaines organisés de plus grande taille (cf. Figure 97).





Comparée au catalyseur neuf, la phase alumine n'est pas modifiée. Cet état est conforme aux observations de l'équipe de Sievers^[172] qui a étudié le comportement de différents supports de catalyseur en contact d'alcools (éthylène glycol, propanediol, glycérol) en conditions hydrothermales. Ainsi, les auteurs n'observent pas la formation de boehmite, le support alumine étant probablement protégé de l'hydratation par le dépôt carboné.

1.5. Conclusions intermédiaires

Le Tableau 37 synthétise les résultats présentés lors de l'étude de la conversion du D-glucose.

	Hydroconversion catalytique	Sans catalyseur hétérogène
Bilan matière	Stabilité des bilans matière. Formation majoritaire d'une phase liquide aqueuse. Prise en masse du catalyseur avec la température.	Forte production de résidus sur le catalyseur (en présence d'azote) ou déposés dans le réacteur. Faible production d'hydrogène in- situ.
Bilan carbone global	Faible effet du temps de séjour. Détection de 50 m/m% du carbone introduit par GC/HPLC à 200°C contre 15 m/m% à 300°C	Diminution des pertes par la formation des résidus solides composés en moyenne à 66 m/m% de carbone.
Détection moléculaire	46 composés quantifiés (majoritairement aux coupes C2 et C3)	Chute de la détection par GC. Formation intense d'acides carboxyliques et de furaniques.
SEC	Présence de composés dont la masse moléculaire peut aller jusqu'à 700 g/mol éq. PS. Détection de ces espèces en RI et en UV 254 nm.	Diminution des signaux. Précipitation des macromolécules solubles.
	Tableau 27, Cunthèse de l'étude de l	la conversion du D alucese

Tableau 37 : Synthèse de l'étude de la conversion du D-glucose

L'étude de l'hydroconversion catalytique du D-glucose a révélé un schéma réactionnel complexe, riche en produits quantifiés grâce à des analyses moléculaires GC et LC. Ainsi, 46 composés répartis sur 6 coupes ont été présentés sur un schéma réactionnel (Figure 76). Cette base a permis la description de voies réactionnelles prépondérantes selon le temps et la température. Cependant, les bilans carbone réalisés montrent que la caractérisation est incomplète. En parallèle, les analyses par SEC ont mis en évidence la présence de composés de haute masse moléculaire (jusqu'à 700 g/mol éq. PS) ou macromolécules solubilisées au sein des phases liquides.



Figure 98 : Schéma simplifié de l'HDC du D-glucose à partir des analyses moléculaires GC-FID/TCD, HPLC-RI et FT-ICR/MS

Ces composés, qui sont produits dès la période de chauffe du réacteur, ont fait l'objet d'une étude analytique spécifique. Ainsi nous avons abouti à des hypothèses de structures mettant en jeu une production d'espèces furaniques et aromatiques (coupes C5/C6) par déshydratation du D-glucose suivie par des réactions d'aldolisation. Ces composés, détectés par FT-ICR/MS, s'avèrent fortement oxygénés et ont une masse molaire moyenne dépassant la limite de quantification des analyses GC et LC.

En conditions hydrothermales, un accroissement de ces voies réactionnelles menant à ce type de composés lourds est observé. Cette production implique une précipitation de ces espèces en résidus conduisant l'observation du transfert du carbone non détecté depuis les effluents liquides vers la phase solide. Ces conditions ont aussi permis la détection d'hydrogène formé in-situ provenant du reformage du D-glucose (favorisé à haute température) en équilibre avec des réactions de WGS (favorisée à basse température).

Ces voies réactionnelles mettent en exergue le rôle de l'eau, non seulement en tant que solvant, mais aussi en tant que réactif permettant le déplacement de réactions équilibrées. Ce point sera largement discuté dans la partie 4 de ce Chapitre.

2. Etude de la conversion du furfural

De manière analogue à l'étude de la conversion du D-glucose, les tests expérimentaux seront déclinés en considérant tout d'abord les bilans matière suivis des analyses à l'échelle moléculaire permettant l'édification de schémas réactionnels. A ces schémas connus seront confrontés les bilans carbone correspondants.

Pour l'ensemble des tests présentés lors de cette partie, 150 g de charge seront introduits dont 13 m/m% de furfural, 30 m/m% d'eau déminéralisée et 57 m/m% de n-hexadécane. Ces tests en conditions d'hydroconversion catalytique seront effectués sous une pression totale de 13.0 MPa en présence de 15 g de catalyseur NiMo/Alumine. Afin de couvrir le domaine expérimental, les conditions de temps et température étudiées sont reportées au Tableau 38.

T (°C)	20)0		250		3	00
t (h)	1	3	0	1	3	1	3

Tableau 38 : Points expérimentaux en condition d'HDC du furfural

2.1. Etude en condition d'hydroconversion catalytique

2.1.1. Bilans matière

Les bilans matière ont été assurés par le protocole de séparation et de récupération des phases décrit au Chapitre II (partie 2.3.2.). Les conditions de temps et température ne les affectant pas significativement, seul le bilan matière obtenu à l'issu de l'hydroconversion catalytique à 250°C pendant 1 h sera présenté par la Figure 99.



Figure 99: Bilan matière de l'HDC du furfural à 250°C pendant 1 h

La conversion du furfural a entrainé une production de résidus solides observable uniquement via la prise en masse du catalyseur (en moyenne de 10 m/m%). Les effluents liquides (en moyenne 88 m/m% des bilans) sont constitués par une phase aqueuse, une phase organique majoritairement composée de n-hexadécane ainsi que d'une phase provenant du lavage du réacteur. Pour l'ensemble des tests expérimentaux, les pertes globales ne dépassent pas 5 m/m%.

2.1.2. Ecriture du schéma réactionnel

Les schémas de l'hydroconversion catalytique du furfural sont plus développés dans la littérature que pour le D-glucose. Grâce aux analyses moléculaires effectuées, 35 composés en phase liquide ont été quantifiés par GC-FID/MS et 16 composés en phase gazeuse par GC-FID/TCD. L'identification de ces composés a permis d'établir un mécanisme réactionnel reporté sur la Figure 100 (cf. feuillet page 322).



Figure 100 : Schéma de l'HDC du furfural à partir des analyses moléculaires GC-FID/TCD

Le schéma sur la Figure 100 présente trois familles principales de réactions permettant la conversion par les voies [A] et [B].

- Les réactions d'hydrogénation du furfural (voie [A]). Le furfural produit alors de l'alcool furfurylique. Ce composé pivot est converti, soit par réaction d'hydrogénation vers le 2-méthyl THF et le 2-méthyl furane, soit par réaction d'hydrogénolyse vers des alcools linéaires.

- Les réactions de décarbonylation du furfural constituent la voie réactionnelle [B] produisant du furane. Ce composé peut être par la suite hydrogéné/hydrogénolysé vers la production d'alcools à 4 atomes de carbone eux-mêmes convertis en hydrocarbures par hydrodeoxygénation.

- Les réactions d'hydratation forment de l'acide lévulinique ou des cycles à 5 atomes de carbone à partir d'alcool furfurylique. Ces réactions peuvent aussi intervenir à partir du furane pour produire une lactone ou un alcool à 4 atomes de carbone.

La caractérisation à l'échelle moléculaire en phase liquide sera donc présentée selon la nature des fonctions chimiques portées par les composés et selon l'importance des voies réactionnelles [A] et [B].

2.1.3. Evolution au cours du temps

Dans un premier temps, la conversion du furfural sera étudiée à 250°C. Ce composé, moins thermosensible que le D-glucose est cependant converti à 53% lors de la période de montée en température puis intégralement lors de la première heure de test.

Caractérisation de la phase gazeuse

La Figure 101 présente, d'une part la production en composés organiques et d'autre part, la proportion en hydrogène consommé pour les tests d'hydroconversion à 250°C.



Figure 101 : Analyse des phases gazeuses issues de l'HDC du furfural en fonction du temps à 250°C

Lors de la montée en température, la phase gazeuse produite (hors hydrogène) est constituée à 73 mol.% de CO_2 et à 18 mol% de CO. Ce dernier composé est converti au cours de la première heure de réaction laissant une phase gazeuse constituée à 61 mol.% de CO_2 et à 30 mol.% de CH_4 .

En se référant au schéma réactionnel présenté sur la Figure 100, la réaction de décarbonylation (voie [B]) est la seule réaction identifiée produisant du CO. Ainsi, la production de CO₂ dès t0 est probablement le résultat de la réaction de WGS et/ou de la décarboxylation de l'acide lévulinique. Par la suite, la formation importante de méthane au détriment du CO et CO₂ observée à 1 h suggère des réactions de méthanation consommatrices d'hydrogène. Ainsi, cette tendance est observée avec une augmentation de la proportion en hydrogène consommé passant de 30 à 46 % lors de la première heure.

Caractérisation des phases liquides

La caractérisation des phases liquides permet le suivi de 35 composés regroupés sur la Figure 102 par fonction chimique (Figure 102 [A]) et par voies réactionnelles (Figure 102 [B]) de la conversion primaire du furfural (cf. Figure 100). On constate dans un premier temps que la voie réactionnelle [A] est majoritaire vis-à-vis de la voie [B]. Compte tenu du nombre de composés et des faibles quantités produites des dérivés furaniques, ces espèces seront incluses dans la famille « furaniques et carbonyles » (cf. feuillet correspondant page 322). Cette méthode permet ainsi de dissocier clairement la production d'alcools et d'hydrocarbures.



Figure 102 : Analyse des phases liquides issues de l'HDC du furfural en fonction du temps à 250°C. Regroupement par [A] : fonction chimique, [B] : voie réactionnelle

A t0, les alcools représentent 50 mol.% des produits identifiés dont 86 mol.% de cyclopentanol (dont les intermédiaires réactionnels n'ont pas été détectés). Les composés « furaniques et carbonyles » représentent 46 mol.% des produits quantifiés, notamment via des composés à 4 atomes de carbone de type furane. Après 3 h de réaction, les alcools formés par la voie [A] restent les produits majoritaires. Cependant, on observe leur légère diminution en fonction du temps alors que les produits désoxygénés (notés hydrocarbures) apparaissent progressivement pour atteindre 10 mol%.

La dissociation des produits provenant des voies d'hydrogénation et de décarbonylation du furfural est présentée plus précisément sur la Figure [B]. A cette température, la voie d'hydrogénation du furfural (voie [A] sur la Figure 100) est ainsi majoritaire vis-à-vis de la décarbonylation du furfural (voie [B] sur la Figure 100) et croît avec le temps.

2.1.4. Evolution avec la température

La conversion du furfural a été étudiée à 200, 250 et 300°C à 1 et 3 h. Cependant, les résultats étant peu dépendants du temps de séjour (cf. partie 2.1.3), seuls les résultats à 3 h de réaction seront présentés. Pour l'ensemble des tests, la conversion du furfural est totale.

Caractérisation de la phase gazeuse

La Figure 103 présente, d'une part la production en composés organiques et d'autre part, la proportion en hydrogène consommé en fonction de la température.



Tout comme pour le D-glucose (Figure 79), la température a un effet significatif sur la sélectivité des produits formés en phase gazeuse. On constate ainsi une augmentation de la production de CO et CO_2 entre 200 et 300°C. Sur cet intervalle de température, la sélectivité en CH_4 chute de 42 mol.%. Le caractère exothermique des réactions de méthanation semble limiter la conversion de CO et CO_2 à 300°C. Concernant la consommation d'hydrogène, la température a un effet positif permettant à 300°C une consommation de 60 % de la quantité introduite ce qui laisse supposer une évolution de la composition des phases liquides.

Caractérisation de la phase liquide

Les phases liquides ont été analysées sans dilution préalable. La température a un effet significatif sur les sélectivités des produits quantifiés. La Figure 104 présente le regroupement des espèces quantifiées par fonction chimique [A] et par voie réactionnelle [B].



Figure 104 : Analyse des phases liquides issues de l'HDC du furfural en fonction du temps à 250°C. Regroupement par [A] : fonction chimique, [B] : voie réactionnelle

Conformément aux observations présentées concernant la phase gazeuse, la température est un paramètre clé sur la sélectivité des produits en phases liquides. Ainsi, à 200°C, la production d'alcools à 5 carbones provenant de l'hydrogénation du furfural est majoritaire et représente près de 80 mol.%

de la production quantifiée. A cette température, cette voie de conversion est majoritaire et produit, entre autres, des « furaniques et carbonyles » (de type 2-méthyl furane) et des hydrocarbures (de type cyclopentène et pentane). L'augmentation de la température voit une inversion des sélectivités entre la production de composés venant de l'hydrogénation (voie [A] sur la Figure 100) et de la décarbonylation (voie [B] sur la Figure 100) du furfural. Cette dernière voie permet une forte production de furane et de THF mais aussi, dans une moindre mesure, d'alcools à 4 atomes de carbone. Ce changement de sélectivité est cohérent avec l'augmentation de la production en CO et en CO_2 observée en phase gazeuse (cf. Figure 103).

Ces observations sont conformes avec les résultats de Sitthisa^[266] qui compare les réactions de décarbonylation du furfural, d'hydrogénation et d'ouverture de cycle furanique. En effet, l'hydrogénation du pont êther est favorisée à basse température vers la production de pentanediol et pentane mais remplacée à haute température par la production de furane, butanol et cyclopentanol, issus de la voie de décarbonylation.

2.2. Effet de la nature du gaz et de la présence du catalyseur hétérogène

Un test sous azote sans catalyseur pendant 1 h conduit à une conversion de 93,4 % du furfural. Les bilans matière étant similaires aux tests précédents, ils ne seront pas détaillés ici. La Figure 105 présente les sélectivités en gaz en conditions d'hydroconversion catalytique et en conditions hydrothermales sous N_2 .



Figure 105 : Analyse de phases gazeuses issues de la conversion du furfural sous hydrogène et azote à 300°C pendant 1 h

On constate alors une forte augmentation de la production de CO et de CO_2 qui sont les seuls gaz formés, contrairement à l'hydroconversion permettant d'obtenir des hydrocarbures et du méthane.

Comparée aux tests d'hydroconversion catalytique, la phase liquide obtenue lors de la conversion hydrothermale présente également une modification importante des sélectivités (cf. Figure 106).



Figure 106 : Analyse des phases liquides issues de la conversion du furfural à 300°C pendant 1 h : impact de l'hydrogène et du catalyseur. Regroupement par [A] : fonction chimique, [B] : par voie réactionnelle

Contrairement au test d'hydroconversion catalytique, la présence d'azote semble permettre une production majoritaire de furane par voie de décarbonylation du furfural (inclus dans le groupe des carbonyles) en milieu homogène. La formation majoritaire de CO_2 présentée en Figure 105 est donc inatendue compte tenu de l'absence des réactions de WGS et de décarboxylation de l'acide lévulinique (non dosé). Le prochain paragraphe présentera donc plus précisément l'analyse des phases liquides en considérant les bilans carbone.

2.3. Molécules de haute masse moléculaire

Lors de l'étude du D-glucose (partie 1.2), la présence de molécules de haute masse moléculaire a été confirmée par l'analyse croisée de profils SEC et des bilans carbone relatifs aux espèces quantifiées en phases liquides par GC-FID et HPLC-RI. Les tests en conditions hydrothermales ont montré la plus forte production de molécules lourdes, soit solubilisées en phases liquides (aqueuses et organiques), soit précipitées sous la forme de résidus. Cette même démarche a été adoptée dans le cadre de l'étude du furfural. Ainsi, pour le test sous azote sans catalyseur, la Figure 107 présente la distribution du carbone par phase. Les bilans carbone présentés ici ne tiennent pas compte de l'apport en carbone par le n-hexadécane introduit comme solvant non réactif.



Figure 107 : Distribution du carbone quantifié ex-conversion hydrothermale du furfural à 300°C pendant 1 h

Le dépôt de carbone sur les billes de verre ainsi que la production de gaz représentent 13,2 m/mC% introduit dans le milieu (12,5 g). La teneur restante en carbone est donc contenue dans la phase liquide dont la somme des espèces quantifiées par GC-FID ne correspond qu'à 11,5 m/mC% du bilan. De plus cette détection en phase liquide est consitutée par 51 m/mC% de furfural non converti. La quantité de

carbone non quantifiée représente 75,2 m/mC% du bilan ce qui indique le caractère partiel du schéma de la conversion du furfural (cf. Figure 100) et peut expliquer la présence de CO_2 imprévue en condition hydrothermales (cf. Figure 106). Ceci est aussi valable pour les tests d'hydroconversion catalytique présentés sur la Figure 108.



Figure 108 : Distribution du carbone quantifié issue de l'HDC du furfural en fonction [A] du temps à 250°C, [B] de la température à 3 h de réaction

La Figure 108 [A] indique une augmentation de la teneur globale en carbone non détectée au cours du temps et en parallèle une diminution du carbone détecté dans les phases liquides. La teneur en carbone quantifiée en phase gazeuse et sur le catalyseur est stable et ne permet pas de boucler le bilan carbone. Ceci est aussi vérifié pour le test à t0 où le furfural non converti apporte 76,8 m/mC% détectés en phase liquide. En considérant la Figure 108 [B], la température a un effet tout aussi néfaste sur l'identification de molécules solubles avec une diminution importante de la détection du carbone en phase liquide entre 200 et 300°C. Cette dernière observation est cohérente avec les analyses SEC-RI présentées par la Figure 109.



Figure 109 : SEC-RI des produits ex-HDC du furfural à 3 h de réaction

Ainsi, la conversion du furfural induit la formation d'espèces de masse moléculaire dont l'équivalent PS peut atteindre 400 g/mol. Malgré le défaut de détection de l'analyse GC-FID/MS, les analyses SEC-RI sont en accord avec l'effet de la température sur la masse moléculaire des produits formés. Ainsi, à 200°C, l'analyse moléculaire permet la détection de 47,5 m/mC% (cf. Figure 108 [B]) du carbone introduit et le profil SEC correspondant présente deux pics intenses dont la masse moléculaire ne dépasse pas 200 g/mol. En parallèle, les deux profils SEC à 250 et 300°C évoluent vers la production de composés de plus haute masse moléculaire.

L'étude du D-glucose présentée en 1.1.2 a montré la production d'espèces furaniques à 6 et 5 atomes de carbone dont le furfural. Ces espèces sont des précurseurs de macromolécules solubles non quantifiées par les analyses GC-FID et HPLC. Ainsi, les analyses SEC du D-glucose montrent la présence d'espèces de plus haute masse moléculaire qui, dans les mêmes conditions opératoires, correspondent à 49 m/mC% du bilan carbone contre 44,8 m/mC% pour le furfural.

2.4. Analyse du catalyseur

2.4.1. Analyses texturales

Le Tableau 39 suivant présente l'évolution des volumes mésoporeux et macroporeux pour trois catalyseurs usés sélectionnés. Contrairement au D-glucose (cf. Figure 94), les conditions expérimentales n'impactent pas significativement la texture des catalyseurs usés avec une surface BET moyenne de 110 m²/g. Ceci est en cohérence avec le dépôt de carbone plus faible sur le catalyseur compris entre 4,6 et 5,9 m/m%.

	Catalyseur frais	250°C-1 h	250°C-3 h	300°C-3 h
Volume mésoporeux (ml/g)	0,29	0,21	0,19	0,19
Volume macroporeux (ml/g)	0,12	0,1	0,1	0,1
Tableau 20, Evolution t	ovturalo du catalu	sour solon T/t	av UDC du fu	rfural

Tableau 39 : Evolution texturale du catalyseur selon T/t ex-HDC du furfural

2.4.2. Analyse des phases métalliques

L'analyse ci-après correspond aux diffractogrammes DRX de trois catalyseurs usés après hydroconversion à 250 et 300°C à des temps de réactions entre 1 et 3 h. Entre 250 et 300°C, la formation de Ni⁰ est peu sensible. Par contre, l'intensité de la bande caractéristique de Ni⁰ est plus importante pour le catalyseur ayant subi les conditions T /t de « 250°C/3 h » ce qui corrobore les observations déjà présentées lors de l'étude du D-glucose (cf. Figure 96). Dans ces conditions, une analyse de Scherrer a permis d'estimer des tailles de cristallites de Ni⁰ comprises entre 200 et 250 Å.



température et le temps

Les cercles jaunes sur la Figure 110 indiquent la formation de boehmite pour le test à 250°C / 3 h. L'hydratation de l'alumine provient de la formation d'une couche d'eau chimisorbée et n'a pas été observée dans le cas de l'hydroconversion du D-glucose. L'hypothèse de protection du support par

adsorption d'alcools ou par « cokage » (travaux de l'équipe de Sievers^[172]) est moins observable compte tenu de la teneur en résidus solides déposée sur le catalyseur plus faible que dans le cas du D-glucose ainsi que de la plus faible production d'alcools par le furfural.

2.5. Conclusions intermédiaires

Les schémas de l'hydroconversion catalytique du furfural sont plus fréquemment reportés dans la littérature que pour le D-glucose. Grâce aux analyses moléculaires effectuées, 35 composés en phase liquide ont été quantifiés par GC-FID/MS et 16 composés en phase gazeuse par GC-FID/TCD. Dans le domaine expérimental étudié, deux voies de conversion du furfural sont en concurrence : l'hydrogénation de la fonction aldéhyde menant à la formation d'alcool furfurylique et la décarbonylation produisant du furane. Les produits issus de la première voie réactionnelle, majoritairement quantifiés à basse température, sont progressivement supplantés par des composés à 4 atomes de carbones caractéristiques de la décarbonylation primaire du furfural.

Cependant, tout comme le D-glucose, les bilans carbone ont mis en évidence la formation d'espèces solubles en phases liquides non quantifiées par GC-FID. Ce manque de caractérisation confirme les voies de conversion du D-glucose producteur d'espèces furaniques précurseurs de macromolécules solubles.

	Hydroconversion catalytique	Sans catalyseur hétérogène
Bilan matière	Stabilité des bilans matière. Formation majoritaire d'une phase liquide aqueuse.	Forte production de résidus sur le catalyseur (en présence d'azote).
Bilan carbone global	Augmentation progressive avec le temps et la température du carbone non quantifié par GC en phase liquide.	Augmentation du carbone non quantifié.
Détection moléculaire	35 composés quantifiés sur deux voies réactionnelles principales : hydrogénation du pont éther (majoritaire) et décarbonylation.	Chute de la détection par GC. Mise en évidence du manque de caractérisation en phase liquide.
SEC	Présence de composés dont la masse moléculaire peut aller jusqu'à 400 g/mol éq. PS. Détection de ces espèces en RI et en UV 254 nm.	Augmentation des intensités dans le domaine des macromolécules.

Le Tableau 40 synthétise les résultats présentés lors de l'étude de la conversion du furfural.

Tableau 40 : Synthèse de l'étude de la conversion du furfural

3. Etude de la conversion du guaiacol

Les mécanismes de conversion du guaiacol sont largement discutés dans la littérature. Contrairement au D-glucose et au furfural précédemment étudiés, ce réactif est connu pour sa stabilité en dessous de 300°C. L'étude en condition d'hydroconversion catalytique maximisera les points expérimentaux à cette température (Tableau 41).

T (°C)	200	250		3	00	
t (h)	3	3	0	1	3	5
1.1						1 .

Tableau 41 : Points expérimentaux en condition d'HDC du guaiacol

Pour l'ensemble des tests présentés dans cette partie, 150 g de charge seront introduits dont 30 m/m% de guaiacol, 30 m/m% d'eau déminéralisée et 40 m/m% de n-hexadécane. Ces tests seront effectués sous une pression d'hydrogène ($P_{tot} = 13.0$ MPa) en présence de 15 g de catalyseur NiMo/Al₂O₃ préalablement réduit.

3.1. Etude en condition d'hydroconversion catalytique

3.1.1. Bilans matière

Nous avons constaté que le temps et la température de réaction n'affectent pas significativement les bilans matière, ainsi, la Figure 111 reporte le bilan matière obtenu à 300°C pendant 1 h.



Figure 111 : Bilan matière de l'HDC du guaiacol à 300°C pendant 1 h

La conversion du guaiacol n'a pas entraîné une production de résidus solides dans le réacteur (désignés par « résidus solides » sur la Figure 111). Comme indiqué par cette même figure, le catalyseur voit sa masse augmenter en moyenne de 5 m/m%. Contrairement aux deux composés précédemment étudiés, la phase gazeuse (hors H_2) ne dépasse pas 0,5 m/m%. Ainsi, les phases liquides (aqueuse, organique, n-C16) représentent 90 m/m% des effluents. Pour l'ensemble des tests expérimentaux, les pertes globales ne dépassent pas 5 m/m%.

3.1.2. Schéma réactionnel

La détection par chromatographie a permis le suivi respectif de 28 composés en phase liquide et 16 composés en phase gazeuse. Pour les phases liquides, l'ensemble des effluents séparés et récupérés ont été analysés sans dilution préalable. Ces composés identifiés sont reportés sur le schéma réactionnel sur la Figure 112.



Figure 112 : Schéma de l'HDC du guaiacol à partir des analyses moléculaires GC-FID/TCD

L'analyse moléculaire a permis d'identifier deux voies de conversion primaire du guaiacol mettant en jeu des réactions d'hydrogénolyse. La première (Figure 112 voie [A]) correspond à une étape de déméthylation et permet l'obtention de 1,2-benzènediol suivie d'une déhydroxylation vers le phénol. La seconde voie (Figure 112 voie [B]) correspond à une déméthoxylation directe du guaiacol vers le phénol. Le phénol issu de ces deux voies est, par la suite, sujet à des réactions d'hydrogénation du cycle aromatique. L'hydrogénation directe des cycles aromatiques ou l'obtention de produits complètements désoxygénés n'a pas été observée en phase liquide.

3.1.3. Evolution au cours du temps

L'HDC du guaiacol sera étudiée à 300°C pour un temps de réaction allant jusqu'à 5 h.

Conversion du guaiacol

La Figure 113 présente la conversion du guaiacol pour ces conditions opératoires.



Figure 113 : Conversion du guaiacol en fonction du temps à 300°C

En accord avec les études de la littérature présentée au Chapitre 1, le guaiacol est plus réfractaire que les deux autres molécules modèles. A 300°C, la conversion du guaiacol atteint 10 % dès la montée en

température. Entre 1 et 5 h de réaction, elle passe de 28 à 39 % avec une vitesse de consommation de 0,01 mol/h (1,24 g/h).

Caractérisation en phases gazeuses

La caractérisation de la phase gazeuse révèle la présence de CH_4 , CO_2 et CO ainsi que des alcanes légers. La Figure 114 reporte les sélectivités obtenues ainsi que la consommation d' H_2 en fonction du temps de réaction.



Figure 114 : Analyse des phases gazeuses issues de l'HDC du guaiacol en fonction du temps à 300°C

Ainsi, au cours de la première heure, la production en méthane représente 80 à 90 mol.% des produits carbonés quantifiés. En se rapportant au schéma réactionnel présenté par la Figure 112 (voie [A]), ce composé est produit principalement par la réaction de déméthylation produisant du 1,2-benzènediol (ou catéchol). Par la suite, la production de CO_2 augmente pour atteindre 36,6 mol.% à 5 h. Cette production est caractéristique du vaporeformage du méthanol (Eq. (34)) qui fait suite à la conversion du guaiacol en phénol par hydrogénolyse. La conversion du méthanol est favorisée à cette température en présence d'une quantité importante d'eau et permet la formation d'hydrogène in-situ. Cette formation peut expliquer la faible consommation d'hydrogène rapportée à la quantité en hydrogène introduit.

$$CH_3-OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 3H_2$$

Eq. (34)

Le CO_2 produit est en équilibre avec CH_4 via la réaction de méthanation (Eq. (2)). A cette température élevée et au vu de la diminution de ce dernier composé, cette réaction ne semble pas être prépondérante à cette température élevée. La caractérisation de la phase gazeuse ne permet pas de conclure sur l'importance des voies conduisant à la formation de 1,2-benzènediol ou de phénol en fonction du temps.

Caractérisation des phases liquides

La Figure 115 regroupe les analyses moléculaires des phases liquides par composés majoritaires [A] et classées selon la nature des réactions nécessaires à leur obtention [B] : produits d'hydrogénolyse ou produit d'hydrogénation menant à la saturation du cycle aromatique.



Figure 115 : Analyse des phases liquides ex-HDC du guaiacol en fonction du temps à 300°C. Regroupement par [A] : composés majoritaires, [B] : voie réactionnelle

Compte tenu de l'analyse de la phase gazeuse présentée par la Figure 114, la production majoritaire de méthane rapportée sur la Figure 115 [A] relève l'hydrogénolyse du guaiacol produisant du méthanol (35 mol%) et du phénol (5,6 mol.%). Au-delà d'une heure, la production du méthanol chute pour se stabiliser à une sélectivité de 34,6 mol.% ce qui est cohérent avec l'augmentation simultanée en CO₂ observée en phase gazeuse (cf. Figure 114). En parallèle à la production de CH₄ observée sur la Figure 114, la formation de 1,2-benzènediol augmente pour atteindre 32,0 mol.% à 1 h de réaction. Les conditions opératoires favorisent donc majoritairement les réactions d'hydrogénolyse face aux réactions d'hydrogénation du cycle aromatique (cf. Figure 115 [B]). Compte tenu du nombre important de voies réactionnelles compétitives, il apparaît difficile d'identifier l'origine des produits de conversions secondaires. Par exemple, le cyclohexanol peut émaner soit du 1,2-benzènediol, soit du phénol (cf. Figure 112).

3.1.4. Evolution avec la température

Conversion du guaiacol

La Figure 116 indique le taux de conversion du guaiacol en fonction de la température.



Figure 116 : Conversion du guaiacol en fonction de la température à 1 h

Ainsi, une augmentation de 33 % de la conversion en guaiacol est observée entre une réaction à 250°C et 300°C.



Caractérisation en phases gazeuses

L'analyse des phases gazeuses en fonction de la température est indiquée par la Figure 117.

Figure 117 : Analyse des phases gazeuses ex-HDC du guaiacol en fonction de la température à 1 h

La composition des phases gazeuses obtenues est fortement dépendante de la température. A 200°C la phase gazeuse est majoritairement constituée de méthane. Avec près de 40 mol.%, la sélectivité molaire du groupement C2 à C6 est particulièrement importante dans ce cas mais biaisé par la présence de méthanol inclus dans cette famille. De manière analogue à l'étude de l'effet du temps de séjour, le CH₄ prouve la conversion du guaiacol en 1,2-benzènediol. Cette formation est consommatrice d'hydrogène qui passe de 17,3 à 21,7 mol.% de la quantité initialement introduite. A 300°C, la production majoritaire de méthane observée à 250°C chute au profit du CO₂ qui représente alors 13,4 mol.%. Cette production suggère un accroissement des réactions de reformage du méthanol (Eq. (34)) et, en moindre mesure à 300°C, de WGS (Eq. (1)). Cette observation est cohérente avec la chute de la consommation en hydrogène rapportée à sa quantité introduite pour ce test.

Caractérisation en phases liquides

La Figure 118 reporte la composition des phases liquides obtenues aux trois températures considérées par composés majoritaires.



Figure 118 : Analyse des phases liquides ex-HDC du guaiacol en fonction de la température à 1 h de réaction [A] : Regroupement par composés majoritaires, [B] : Regroupement par voie réactionnelle

La sélectivité en produits à 200°C est orientée principalement vers la formation de méthylcyclohexanediol (37,5 mol.%) obtenu par hydrogénation du cycle aromatique du méthyl-benzènediol. La présence majoritaire de ce composé est en accord avec les observations de la littérature signalant l'importance des réactions d'hydrogénation à basse température au détriment des réactions d'hydrogénolyse favorisée à plus haute température.

Les produits quantifiés sont alors principalement le phénol (8,1 mol.% à 300°C) et le 1,2-benzènediol (35,7 mol.% à 300°C). Ainsi, à 250°C, un comportement intermédiaire est observé avec la présence non négligeable de cyclohexanediol provenant de l'hydrogénation du cycle aromatique du 1,2-benzènediol. Ces observations sont en adéquation avec les références bibliographiques citées précédemment. On retiendra notamment l'étude de l'équipe de Bykova^{[287][288]} (catalyseur NiCu/ZrO₂-SiO₂-La₂O₃) signalant la diminution de l'hydrogénation du cycle aromatique au profit de la désoxygénation avec la température.

3.2. Effet de la nature du gaz et de la présence du catalyseur hétérogène

De manière analogue aux études de l'hydroconversion du D-glucose et du furfural, le guaiacol a été soumis à un test sous azote en absence de catalyseur à 300°C pendant 1 h. Ce test a permis d'obtenir une conversion de 33,6 % (similaire au test d'HDC) et suggère l'existence de réactions en milieu homogène. La Figure 119 présente les sélectivités molaires en phase gazeuse [A] et en phase liquide [B].



Figure 119 : Analyses des phases gazeuses [A] et liquides [B]. Comparaison des sélectivités molaires ex-HDC et ex-conversion sous azote et sans catalyseur du guaiacol à 300°C pendant 1 h

Sans catalyseur, la teneur en méthane est toujours majoritaire et représente 74,2 mol.% des produits quantifiés en phase gazeuse (Figure 119 [A]). Ceci confirme donc que le méthane produit provient des réactions de déméthylation et non pas de méthanation. Par ailleurs, la Figure 119 [B] révèle la formation principale de 3-méthyl-1,2-benzènediol provenant soit du guaiacol par réarangement, soit de l'addition d'un groupement méthyl sur du 1,2-benzènediol ce qui est cohérent avec les observations de Laurent et Delmon^{[283][284]}. Cependant, la matière quantifiée par GC-FID pour le sans catalyseur ne représente que 0,13 mol.% de la détection par rapport au test en condition de l'hydroconversion catalytique.

3.3. Molécules de haute masse moléculaire

La méthodologie présentée lors de l'étude de la conversion du D-glucose et du furfural a été appliquée pour la conversion du guaiacol. Ce composé apporte au milieu un équivalent carbone de 30,48 g.



Figure 120 : Distribution du carbone en fonction du temps à 300°C

La Figure 120 précise l'évolution des bilans carbone au cours du temps. De manière analogue au bilan matière présenté dans la partie 3.1.1, la phase gazeuse représente moins de 1 m/mC% de la quantité initialement introduite. Le catalyseur est coké en moyenne à 1,5 m/m% indépendamment du temps de séjour suggérant l'existence de réactions de condensation rapides ayant lieu dès la période de montée en température de la réaction. Enfin, la teneur équivalente en carbone contenu dans les phases liquides

représente entre 91,6 m/m% à t0 et 82,8 m/m% du bilan à 5 h. Cette diminution sensible coïncide avec une augmentation de la conversion en guaiacol ce qui pourrait indiquer la production d'espèces non quantifiées par GC-FID/MS. Cependant, aucune variation n'est observée pour les tests d'hydroconversion catalytique à plus basse température (cf. Figure 121 [A]) pour lesquels la conversion en guaiacol ne dépasse pas 20 %. Ainsi, le test à 200°C permet la détection de 83,8 % du carbone introduit.



Figure 121 : [A] Distribution du carbone en fonction de la température pendant 1 h, [B] profils SEC-RI en fonction de la température pendant 3 h. Ex-HDC du guaiacol

La Figure 121 [B] reporte un agrandissement des profils SEC-RI des phases organiques issues de l'hydroconversion du guaiacol à 200 et 300°C pendant 3 h. Contrairement au D-glucose et au furfural, la présence de molécules de masse moléculaire élevée ne forme pas un continuum de produits mais un pic de faible intensité à 383 g/mol éq. PS. Ces deux données permettent de négliger la perte de carbone liée à la formation majoritaire de composés de haute masse moléculaire non-détectés à l'échelle moléculaire. Enfin, le test sans catalyseur présente un accroissement de 36,3 mol. % de la perte de carbone constatée malgré un taux de conversion en guaiacol similaire. Cette perte est la plus importante constatée pour ce composé et suggère la formation plus importante de macromolécules non quantifiées par GC-FID.



Figure 122 : Distribution du carbone ex-HDC et ex-conversion sous azote et sans catalyseur du guaiacol à 300°C pendant 1 h

3.4. Analyse du catalyseur

Contrairement aux tests d'hydroconversion catalytique du D-glucose et du furfural, les bilans carbone obtenus lors de l'étude de guaiacol n'ont pas révélé une teneur importante de carbone déposée sur les catalyseurs et comprise entre 1 et 2 m/m%.

3.4.1. Analyses texturales

Concernant la localisation des espèces carbonées sur le catalyseur, les mesures texturales présentées par le Tableau 42 indiquent un cokage plus faible comparé aux autres composés modèles étudiés. De manière analogue au D-glucose et au furfural, le temps de séjours n'affecte pas la texture du catalyseur. La température a un effet légèrement dégradant avec une perte de 10,7 % du volume mésoporeux entre 200 et 300°C à 3 h de réaction. Cette remarque est similaire pour les surfaces BET du catalyseur comprises entre 130 et 140 m²/g (contre 135 m²/g pour le catalyseur frais).

		Neuf	t=3 h -	t=3 h -	t=0h -	t=1 h -	t=3 h -	t=5h -
		réduit	T=200°C	T=250°C	Т=300°С	Т=300°С	Т=300°С	Т=300°С
Volume	ml/g	0,29	0,28	0,27	0,26	0,26	0,26	0,25
mésoporeux								
Volume	ml/g	0,12	0,11	0,12	0,11	0,11	0,1	0,11
macroporeux								

Tableau 42 : Evolution texturale des catalyseurs issus de l'HDC du guaiacol avec le temps et la température

3.4.2. Analyse des phases métalliques

La Figure 123 présente l'analyse DRX de plusieurs catalyseurs à 250 et 300°C. A iso-temps de séjour, les diamètres de cristallites de Ni⁰ n'évoluent pas sensiblement entre les deux températures. Par contre, l'augmentation du temps de séjour (isotherme à 250°C) entraîne un frittage important. Une analyse de Scherrer a permis d'estimer une taille de cristallites de Ni⁰ comprise entre 130 et 170 Å contre moins de 50 Å (limite de détection) pour le catalyseur frais.



Figure 123 : Diagramme DRX de catalyseur ex-hydroconversion du guaiacol selon le temps et la température

Comparée au catalyseur neuf, l'alumine n'est pas modifiée. Cette stabilisation a été signalée par Jongerius^[22] lors de la conversion du guaiacol en présence d'alumine. La formation de composés polycondensés favorisée sur les sites acides de l'alumine a ainsi permis une protection de celle-ci face à l'eau. On pourra remarquer que la formation de boéhmite ne peut pas être reliée uniquement au taux de coke mais aux interactions spécifiques des réactifs avec la surface.

3.5. Conclusion intermédiaire

Contrairement au D-glucose et au furfural, le guaiacol est un composé thermiquement stable dans le domaine expérimental de cette thèse. Le Tableau 43 synthétise les résultats présentés lors de l'étude de la conversion du guaiacol.

	Hydroconversion catalytique	Sans catalyseur hétérogène
Bilan matière	Stabilité des bilans matière. Formation majoritaire d'une phase liquide organique.	Stabilité des bilans matière. Formation majoritaire d'une phase liquide organique.
Bilan carbone global	Augmentation du carbone non quantifié par GC en phase liquide avec le temps et la température.	Augmentation de la quantité en carbone non quantifié.
Détection moléculaire	16 composés quantifiés. Conversion partielle du guaiacol augmentant avec le temps et la température (38,7 % dans les conditions les plus drastiques : 300°C pendant 5h). Aucun produit complètement désoxygéné. Production majoritaire de phénol et 1,2-benzenèdiol.	Chute de la quantifiion par GC. Mise en évidence du manque de caractérisation en phase liquide.
SEC	Présence majoritaire de composés dont la masse moléculaire est inférieure à 200 g/mol éq. PS. Faibles intensités entre 300 et 400 g/mol éq. PS. Détection de ces espèces en RI et en UV 254 nm.	Pas de variation significative avec le test en condition d'hydroconversion catalytique dans les mêmes conditions opératoires.

Tableau 43 : Synthèse de l'étude de la conversion du guaiacol

Malgré une température de 300°C, ce composé n'est pas converti au-delà de 40 %. Deux voies réactionnelles prépondérantes ont été identifiées pour la première étape de conversion : la déméthylation et la déméthoxylation. La déméthylation est une rupture $C_{aliphatique}$ -O du groupe méthoxy (produisant du 1,2-benzènediol) alors que la déméthoxylation est une rupture $C_{aromatique}$ -O (produisant du phénol). Compte tenu de la stabilisation par le cycle aromatique, cette dernière réaction est défavorisée et explique la faible quantité de phénol quantifiée. Par la suite, ces composés s'avèrent peu convertis et réfractaires à une désoxygénation totale ou à une hydrogènation du cycle aromatique à 300°C.

Suivant la méthodologie développée pour le D-glucose et le furfural, les bilans matière et carbone montrent une bonne caractérisation des effluents liquides permettant la quantification, en moyenne, d'au moins 80 m/m% du carbone initialement introduit. Cette observation a été confirmée par les analyses SEC-RI ne présentant pas un continuum intense pour les composés de haute masse moléculaire contrairement au D-glucose et au furfural. En dessous de 300°C, les voies d'hydrogénation du cycle aromatique sont prépondérantes et sont en concurrence avec le reformage du méthanol en équilibre avec la réaction de WGS produisant de l'hydrogène in-situ. Ce sujet sera abordé dans la prochaine partie traitant de l'effet de la teneur en eau introduite dans le milieu sur les voies réactionnelles citées.

4. Effet de l'eau

Cette partie a pour objectif de discuter de l'effet de l'eau sur les sélectivités des réactions en reprenant les systèmes déclinés au cours du Chapitre 2 partie 1.2.1.. Ainsi, les proportions en eau varieront tout en maintenant constante une masse de charge liquide introduite de 150 g. Ces tests seront effectués sous une pression totale de 13.0 MPa en présence de 15 g de catalyseur NiMo/Alumine. Afin de limiter les variables opératoires, la température et le temps seront respectivement fixés à 250°C et 1 h. La présentation s'appuiera notamment sur les bilans matière, les bilans carbone et les chromatographies d'exclusion stérique systématiquement discutés en parallèle.

Cette partie conservera l'ordre chronologique adopté pour ce chapitre en présentant l'effet de la teneur en eau sur l'hydroconversion catalytique du D-glucose, puis sur le furfural et enfin le guaiacol.

4.1. Etude du D-glucose

Pour l'ensemble des tests, la teneur en D-glucose introduit a été maintenue à 20 m/m%.

4.1.1. Constatations macroscopiques : Bilans matière et carbone

La Figure 124 suivante regroupe l'ensemble des bilans matière effectués aux teneurs en eau suivantes : 30, 37.5, 45, 60 et 80 m/m%. Cette dernière teneur correspondant à celle étudiée lors de la partie 1 de ce Chapitre.



Figure 124 : Bilan matière ex-HDC du D-glucose en fonction de la teneur en eau $(250^{\circ}C - 1 h)$

Les phases liquides et solides présentent les plus fortes variations. Ainsi, la diminution de la teneur en eau augmente la production de solides et a un effet néfaste sur le maintien en solution des espèces carbonées. Ce phénomène correspond à une large part du bilan matière, notamment à 30 m/m% d'eau où la phase solide s'élève à 7,7 m/m% du bilan matière. Cette formation est accompagnée par une chute de la masse d'effluents liquides (- 35,5 m/m%) lors de la diminution de 80 à 30 % de la teneur en eau introduite. Il est important de noter les difficultés expérimentales induites par la formation massive de résidus solides lors de l'étape de purification et séparation des effluents. Afin d'identifier

au mieux la source de ces pertes, deux essais de répétabilité ont été mis en œuvre. Ces tests ont mis en évidence l'étape d'évaporation de l'acétone (abondamment utilisée lors du lavage des solides et du réacteur) entrainant une partie des composés légers initialement présents en phase liquide.

La Figure 125 présente l'évolution des bilans carbone dont l'analyse de la phase liquide correspond à la détection moléculaire par GC-FID/MS et HPLC-RI. Cette dernière technique a permis de déterminer la conversion totale de ce composé pour chacun des tests.



Figure 125 : Distribution du carbone quantifié ex-HDC du D-glucose en fonction de la teneur en eau (250°C – 1 h)

Le test à 80 m/m% d'eau conduit à la plus forte quantification à l'échelle moléculaire (10 m/mC% de la teneur en carbone introduit) en phase liquide mais présente aussi une perte au bilan carbone global très importante. Avec une teneur en carbone moyenne de 69,2 m/m%, la formation massive de résidus a une importance capitale sur les bilans carbone. Pour le test avec 30 m/m% d'eau, les solides représentent jusqu'à 60 m/mC%.

4.1.2. Caractérisation des effluents

Les solides n'ont pas révélé de différences significatives de compositions déterminées par ¹³C RMN (cf. Figure 126).



Avec 47 mol.% de carbones aromatiques, ces résultats corroborent les hypothèses de structures de macromolécules solubles proposées au cours de ce Chapitre. Ces hypothèses impliquent des réactions de déshydratation du D-glucose favorisées à basse teneur en eau. Les bilans carbone présentés sur la

Figure 125 ainsi que l'analyse ¹³C RMN (Figure 126) suggèrent une précipitation de ces macromolécules initialement solubilisées.



Figure 127 : Analyse de phases gazeuses ex-HDC du D-glucose en fonction de la teneur en eau (250°C – 1 h), sélectivités molaires et consommation d'hydrogène

De manière analogue aux bilans carbone reportés sur la Figure 125, les analyses des phases gazeuses ne font pas apparaitre de variations significatives de leurs compositions en fonction de la teneur en eau. Par ailleurs, la consommation maximale d'H₂ à 80 m/m% d'eau introduite, chute de manière concomitante avec le cokage du catalyseur reporté sur la Figure 124.



Figure 128 : Analyse des phases liquides ex-HDC du D-glucose en fonction de la teneur en eau (250°C – 1 h)

Concernant l'analyse moléculaire, la Figure 128 révèle une stabilité générale des coupes C2, C4 et C6. Les acides carboxyliques, représentés en moyenne à 56 mol.% par l'acide acétique sont les espèces majoritairement détectées. La production de la coupe C3 augmente légèrement avec la teneur en eau. Cette coupe provenant de réactions de rétro-aldolisation, est favorisée en présence d'eau. En revanche la production de la coupe C5, promotrice de macromolécules solubles, décroît avec la teneur en eau.

Au regard des bilans carbone présentés par la Figure 125, il apparaît indispensable d'opter pour une technique analytique globale telle que la chromatographie d'exclusion stérique. La Figure 129 présente les profils de masses moléculaires par une détection RI (Figure 129 [A]) et une détection UV254 nm (Figure 129 [B]). Alors que le premier détecteur est dit « universel », l'UV 254 nm permet une détection spécifique des groupements aromatiques et carbonyles (telles les fonctions acides, aldéhydes et cétones).



Figure 129 : Analyse SEC-RI [A] et UV-254 nm [B] des effluents aqueux ex-HDC du Dglucose en fonction de la teneur en eau (250°C – 1 h)

Les deux détections présentent des profils dont l'enchaînement de pics est similaire. Cette similitude permet de supposer la formation de macromolécules solubles dont la nature ne dépend pas de la quantité d'eau. De plus, cette hypothèse s'appuie sur la stabilité des compositions des solides produits déterminées par ¹³C RMN (cf. Figure 126). Bien que la SEC ne soit pas quantitative, les différences d'intensité relatives pour chaque pic (et donc pour chaque groupement de molécules) sont liées à leur concentration. Ainsi, en considérant les intensités, deux régimes apparaissent clairement selon la teneur en eau introduite. Le passage d'une teneur en eau introduite de 80 à 45 m/m% présente une chute de l'intensité relative pour l'ensemble du continuum à partir de 100 g/mol éq. PS. En dessous de 45 m/m% d'eau dans le milieu, la teneur en composés de haute masse moléculaire augmente à nouveau.

4.1.3. Analyse multi-technique, conclusions intermédiaires

Les variations décrites en SEC peuvent être liées avec la production de résidus solides. Ainsi, entre 80 et 45 m/m% d'eau, la production de résidus augmente ce qui suggère une migration des précurseurs depuis la phase liquide. En dessous de 45 m/m% d'eau introduite, la diminution d'espèces moléculaires détectées, indiquée par les bilans carbone (cf. Figure 125), suggère la conversion du D-glucose vers ces macromolécules solubles impliquant ainsi une augmentation de intensités en signal SEC et la production de résidus solides.

Par ailleurs, quelle que soit la teneur en eau, la masse moléculaire maximale des molécules solubles ne dépasse pas 700 g/mol éq. PS, ce qui semble constituer une limite de solubilité de ces composés en phase aqueuse. Ceci peut être causé par l'atteinte d'une limite de concentration mais aussi par le caractère faiblement polaire des résidus solides produits. En effet, les résidus formés possèdent en moyenne 69,2 m/m% de carbone pour 5,3 m/m% d'hydrogène et 25,5 m/m% d'oxygène (soit les ratios atomiques H/C et O/C respectivement de 0,92 et 0,28). En se rapportant au diagramme de Van

Krevelen présenté au Chapitre I partie 2.4 (Figure 19), cette composition élémentaire se rapproche fortement de celle d'un charbon. Ceci est confirmé par l'analyse de la structure de ces solides par ¹³C RMN (cf. Figure 126) démontrant leur forte aromaticité dont les précurseurs sont faiblement solubles en phase aqueuse.

Le Tableau 44 synthétise les résultats présentés lors de la diminution de la teneur en eau introduite.

•	*			
Bilans matière	Augmentation de la production de résidus solides.			
Bilans carbone	Diminution des pertes par la formation des résidus solides composés en moyenne			
global	à 66 m/m% de carbone.			
Détection moléculaire	Chute de la détection par GC. Formation intense d'acides carboxyliques.			
SEC	Diminution des signaux. Précipitation des macromolécules solubles.			
Tableau 44 :	Tableau 44 : Effets de la diminution de la teneur en eau sur l'HDC du D-glucose			

Le paragraphe suivant sera dédié à l'étude de l'effet de l'eau sur la conversion du furfural.

4.2. Etude du furfural

Pour l'ensemble des tests, la teneur en furfural introduit a été maintenue à 13 m/m%. Les sept essais ont été réalisés pour des teneurs en eau variant de 0 à 87 m/m%.

4.2.1. Constatations macroscopiques : Bilans matière et carbone

L'étude du furfural présentée dans la partie 2 a permis d'observer une relative stabilité de la distribution des effluents quelles que soient les conditions opératoires considérées. L'étude spécifique de la teneur en eau lors de l'hydroconversion catalytique du furfural révèle un comportement similaire pour les sept teneurs en eau testées entre 0 et 87 m/m%. La distribution des effluents pour ces deux points extrêmes est reportée sur la Figure 130.



Figure 130 : Bilans matière de l'HDC du furfural selon la teneur en eau (250°C pendant 1 h)

Les phases liquides représentent en moyenne 88 m/m% des bilans matière et sont constituées d'une phase aqueuse brute, d'une phase organique riche en n-C16 et de deux phases issues du lavage du réacteur. Le catalyseur usé voit en moyenne sa masse augmenter de 7,6 m/m%. Enfin, l'absence de résidus permet de limiter les pertes globales inférieures à 2 m/m% du bilan matière global.

La Figure 131 présente l'évolution des bilans carbone dont l'analyse de la phase liquide correspond à la détection moléculaire par GC-FID/MS. Pour l'ensemble des tests, le dosage du furfural a permis de déterminer la conversion totale de ce composé.



Figure 131 : Bilans carbone de l'HDC du furfural selon la teneur en eau (250°C pendant 1 h)

Ainsi, la détection du carbone au sein de la phase liquide présente les plus fortes variations. La détection des espèces par GC-FID/MS est stabilisée en moyenne à 37,5 m/mC% introduits à partir de 15 m/m% d'eau. Ce plateau suggère une évolution de la production d'espèces non détectables par GC entre 0 et 15 m/m% d'eau. En milieu anhydre, seuls 22,5 m/mC% restent non identifiés.

Le point expérimental à 1,3 m/m% d'eau correspond à la quantité nécessaire pour le remplissage total (ajout de +20 m/m% à la valeur théorique) du volume poreux d'une alumine^[301]. Ce point intermédiaire permettra de juger au cours de la partie 4.2.2 du maintien d'une quelconque activité catalytique pour un mouillage total du catalyseur.

4.2.2. Caractérisation des effluents

La différence de comportement selon la teneur en eau peut aussi être observée à l'échelle moléculaire et notamment à travers les analyses des gaz (Figure 132).



Figure 132 : Analyse de phases gazeuses ex-HDC du furfural en fonction de la teneur en eau $(250^{\circ}C - 1 h)$

La Figure 132 montre la présence simultanée de CO, CO_2 et CH_4 quelle que soit la teneur en eau dans le milieu. L'étude présentée au cours de la partie 2 de ce Chapitre a permis d'identifier la voie de

décarbonylation à l'origine de la production de CO en équilibre avec CO_2 par la réaction réversible de WGS (Eq. (1)). Par ailleurs, CO et CO_2 sont en équilibre avec CH_4 par des réactions de méthanation irréversibles (Eq. (2) et Eq. (3)). Ainsi, en absence d'eau, la réaction de WGS est négligeable et la production de CO_2 est inexistante. Le CH_4 est alors majoritaire et représente 97,1 mol% de la phase gazeuse (hors H_2) provenant probablement de la réaction de méthanation du CO.

Avec l'augmentation de la teneur en eau, la réaction de WGS produit progressivement du CO₂ pour une libération maximale à 30 m/m% d'eau. Cette production contribue à la diminution de la réaction de méthanation du CO majoritaire en milieu anhydre mais moins rapide dès lors que de l'eau est présent. Il est intéressant de noter la diminution globale de la production de ces trois composés témoins d'une modification de sélectivités entre les réactions d'hydrogénation du furfural (Figure 100 [A]) et de décarbonylation (Figure 100 [B]) du furfural.

Cette évolution est confirmée par l'analyse moléculaire des phases liquides présentées par la Figure 133.



Figure 133 : Analyse des phases liquides ex-HDC du furfural en fonction de la teneur en eau (250°C – 1 h). [A] : Regroupement par voie réactionnelle, [B] : Regroupement par composés majoritaires

La Figure 133 [A] qui regroupe les espèces quantifiées pour ces deux voies réactionnelles (hydrogénation et décarbonylation) de conversion du furfural, présente la prédominance des réactions d'hydrogénation dès 8 m/m% d'eau. Ces analyses corroborent la chute globale des espèces carbonées, dont le CO, en phase gazeuse (cf. Figure 132).

Les espèces majoritaires provenant des deux voies de conversion du furfural sont reportées sur la Figure 133 [B]. Ainsi, en milieu anhydre, le 2-méthyl THF et l'alcool furfurylique sont les deux composés principaux et représentent respectivement 45,2 mol.% et 29,1 mol.% des produits quantifiés. Malgré une diminution de 12 mol.% de ces deux composés et au regard du maintien de la consommation en hydrogène dans le réacteur (cf. Figure 132), l'activité catalytique n'est pas perturbée par le mouillage total du catalyseur. L'alcool furfurylique est un composé pouvant subir une hydratation menant à des composés de plus haute masse moléculaire tels que le 2-(2-furylmethyl)-5-methylfurane ou le 2-methylfurane. Ce dernier rejoint un pic de formation à 15 m/m% d'eau tandis que la production en 2-methyl THF chute. Ceci suggère une formation en 2-methyl THF principalement à travers l'hydrogénation du 2-methylfurane.



Cette évolution est aussi soulignée par les profils de SEC suivants :

Figure 134 : Profils SEC-RI des phases liquides ex-HDC du furfural (250°C – 1 h). Teneur en eau de [A]: 1,3 à 15 m/m%, [B]: 30 à 87 m/m%

La Figure 135 [A] reporte les profils des phases aqueuses détectées par RI pour les points expérimentaux dont les teneurs en eau initiales sont comprises entre 1,3 m/m% à 15 m/m%. Le point réalisé en condition anhydre ne sera pas présenté ici de par la forte concentration en n-C16. Bien que cette analyse soit qualitative, la similitude des profils autorise une comparaison relative des intensités de pics à chaque masse moléculaire. Ainsi, l'augmentation de la teneur en eau provoque une croissance de l'intensité du signal localisée entre 100 et 200 g/mol éq. PS.

La Figure 135 [B] indique une chute importante de l'intensité du massif comprise entre 100 et 200 g/mol éq. PS à partir de 30 m/m% d'eau. Ceci suggère une variation de la concentration de composés de faible masse moléculaire au sein de cette gamme de teneurs en eau. L'augmentation du signal au delà de 200 g/mol éq. PS est tout autant remarquable à partir de 8 m/m% d'eau. Cette zone atteint une stabilité à partir de 30 m/m%.

4.2.3. Analyse multi-technique, conclusion intermédiaire

Les analyses macroscopiques et moléculaires présentées aux cours des parties 4.2.1 et 4.2.2 ont montré successivement le fort impact de l'eau sur les voies réactionnelles privilégiées à partir du furfural en condition d'hydroconversion catalytique. Le tableau suivant synthétise les résultats présentés lors de la diminution de la teneur en eau introduite dans le milieu.

Bilans matière	Récupération d'une phase liquide majoritaire. Pas de production de résidus.		
Bilans carbone global	Diminution de la détection moléculaire.		
Détection	Chute de la détection par GC. Voie d'hydrogénation du furfural privilégiée.		
moléculaire	Formation d'espèces carbonyles substituant les alcools.		
SEC	Augmentation des espèces de haute masse moléculaire.		
Tableau 45 : Effets de la diminution de la teneur en eau sur l'HDC du furfural			

D'un point de vue macroscopique, les bilans carbone (cf. Figure 131) ont démontré une insuffisance de caractérisation de la phase liquide entre 1,3 et 8 m/m% suggérant un changement de comportement drastique dans ce domaine. Comme l'indique la Figure 135, cette zone correspond au passage entre

une quantité molaire d'eau en déficit (1,3 m/m%) et en excès (8 m/m%) suggérant le rôle réactif de l'eau sur la formation d'espèces non détectées en GC-FID/MS.



Figure 135 : Détection en phase liquide selon le ratio molaire eau/furfural (HDC à 250° C pendant 1 h)

Cette observation macroscopique coïncide avec les analyses SEC (cf. Figure 134) démontrant l'augmentation de la production d'espèces de haute masse moléculaire à partir de 8 m/m% d'eau. Cette tendance a aussi été observée à l'échelle moléculaire en phase liquide à travers la formation de composés à 5 carbones (alcools ou carbonyles).

Ces espèces possèdent une structure similaire à celles regroupées au sein de la coupe C5 présentée lors de l'étude de l'hydroconversion catalytique du D-Glucose.

4.3. Comparaison des mécanismes réactionnels entre le furfural et le D-glucose

Au cours de ce paragraphe, une attention particulière a été apportée sur la caractérisation des macromolécules solubles en phase liquide et sur l'impact de l'eau libre. Une étude spécifique sur une recette ex- D-glucose a permis d'émettre des hypothèses de structures de macromolécules solubilisées faisant intervenir des espèces dérivées furaniques. Ces produits ont été attribués à des voies réactionnelles de déshydratation favorisées en absence de catalyseur hétérogène. Des tests présentés dans la partie 4.1 ont montré que la diminution de la teneur en eau dans la charge provoque une production importante de résidus. L'eau limite les réactions de déshydratation (entourées en rouge sur la Figure 136). La formation d'oligomères par polymérisation de D-glucose, seconde voie de formation des « humines » citée dans la littérature, n'a pas été identifiée.



Figure 136 : Promotion de voies réactionnelles par l'eau lors de l'HDC du D-Glucose et du furfural

Le furfural a montré un comportement antagoniste. En présence d'eau, les bilans carbone chutent par rapport à une matrice n-hexadécane. Ainsi, la formation de précurseurs de produits lourds est attribuée à des réactions d'hydrolyse (cf. Figure 135) favorisée en présence d'eau. Cette étude présente une originalité par rapport à la littérature car elle permet de lier les paramètres du procédé à la formation de macromolécules. Le couplage de bilans (expérimentaux et carbone) avec l'analyse par chromatographie d'exclusion stérique permet une quantification des macromolécules solubles précurseurs « d'humines » et sera développé dans la suite de cette thèse.

4.4. Etude du guaiacol

Pour l'ensemble des tests suivants, la teneur en guaiacol introduit a été maintenue à 30 m/m%. Six tests de variation de la teneur en eau seront présentés au cours de cette partie permettant de couvrir une teneur en eau introduite de 0 à 70 m/m%. Les essais d'hydroconversion catalytique ont été effectués à 250°C pendant 1 h.

4.4.1. Constatations macroscopiques : Bilans matière et carbone

L'étude de l'hydroconversion catalytique du guaiacol a montré la stabilité des bilans matière et carbone quelles que soient les conditions de température et temps. De manière analogue, l'étude de l'effet de l'eau n'a pas montré de variations significatives sur la distribution des effluents présentée dans la partie 3.1.1 et reportée par la Figure 137 pour les deux tests extrêmes.





Par ailleurs, la distribution du carbone se trouve peu affectée par la teneur en eau (cf. Figure 138) avec au minimum 83 m/mC% initialement introduit dosé par GC-FID en phase liquide.



Figure 138 : Bilan carbone de l'HDC du guaiacol en fonction de la teneur en eau à 250°C pendant 1 h

4.4.2. Caractérisation des effluents

Ainsi, la caractérisation des phases liquides par GC-FID a permis de déterminer le taux de conversion en guaiacol en fonction de la teneur en eau initialement introduite.



Figure 139 : Taux de conversion du guaiacol en condition d'HDC en fonction de la teneur en eau à 250°C pendant 1 h

La Figure 139 présente la forte variation du taux de conversion en guaiacol en fonction de la teneur en eau injectée. En milieu anhydre, le taux de conversion atteint 94 % correspondant au maximum observé lors de cette thèse. De manière analogue à l'étude effectuée pour le furfural (partie 4.2), une teneur en eau introduite suffisante pour hydrater l'alumine (soit 1,3 m/m%) ne limite pas l'activité catalytique au vu du maintien du taux de conversion supérieur à 90 %. Par la suite, l'introduction d'une teneur en eau supérieure à 20 m/m% permet l'observation d'un plateau de conversion.



Figure 140 : Consommation d'hydrogène lors de la conversion du guaiacol en condition d'HDC en fonction de la teneur en eau à 250°C pendant 1 h

Comme l'indique la Figure 140, cette chute de conversion est concomitante avec la chute brutale de consommation d'hydrogène entre 0 m/m% et 20 m/m% d'eau introduite dans le réacteur. Ainsi, entre 0 et 1,3 m/m% d'eau, la consommation d'hydrogène chute de 55,3 puis de 46,7 % entre 1,3 et 20 m/m% d'eau introduite. Cette variation est par ailleurs confirmée par les analyses en phase gazeuse Figure 141 [A] et en phase liquide Figure 141 [B]. L'augmentation de la teneur en eau dans le milieu n'impactant plus les productions, ces graphiques ne dépassent volontairement pas les 30 m/m% d'eau introduits dans le milieu.



Figure 141 : Production en phase gazeuse [A] et liquide [B] lors de la conversion du guaiacol en condition d'HDC en fonction de la teneur en eau à 250°C pendant 1 h

En milieu anhydre, on observe des composés majoritaires tels que le cyclohexane ou le cyclohexanol par ailleurs faiblement produit au-delà de 20 m/m% d'eau introduite. Ces composés saturés proviennent de l'hydrogénation du phénol et du benzènediol comme l'indiquent respectivement la présence non négligeable de méthanol (Figure 141 [B]) et de CH₄ (Figure 141 [A]) à ces mêmes teneurs en eau. La production de composés saturés à basse teneur en eau consomme 3 fois plus

d'hydrogène que les réactions d'hydrogénolyse formant le phénol et le benzènediol favorisés à haute teneur en eau.

Au vu des résultats expérimentaux, la consommation en hydrogène semble être un paramètre clé dans la compréhension de ce système. Afin d'aller plus loin, le logiciel PROII avec le modèle thermodynamique prédictif « Predictive Soave-Redlich-Kwong » a été utilisé afin de calculer les solubilités du guaiacol et de l'hydrogène en fonction de la teneur en eau introduite. Ces équilibres thermodynamiques ont été résolus par la simulation d'un conteneur flash à 250°C sous une pression totale de 13 MPa.

Afin de représenter au mieux l'équilibre, la teneur en guaiacol a été maintenue à 30 m/m% (soit 2 mol introduits). La variation de la teneur en eau est en lien avec la quantité en n-C16. A noter que ces simulations ne prennent pas en compte un effet potentiel des produits formés sur les équilibres. Cette hypothèse peut être considérée comme raisonnable, compte tenu des faibles taux de conversion en guaiacol observés et des produits formés lors des tests expérimentaux.

Quelle que soit la teneur en eau introduite, le système calculé est triphasique avec 2 phases liquides et une phase gazeuse. A des fins de simplification, seules les phases liquides seront abordées ici. Les modèles présentés n'étant pas vérifiés expérimentalement, nous nous bornerons à des constatations relatives entre chaque cas. De plus, ce modèle ne prévoit pas l'existence d'un système à trois phases liquides démixées comme c'est le cas à pression et température ambiantes.



Figure 142 : [A] Distribution en guaiacol et en hydrogène, [B] rapport guaiacol/hydrogène selon la teneur en eau, Ptot = 13,0 MPa, T = 250°C, logiciel PROII (version 9,2), modèle thermodynamique : PSRK

La Figure 142 présente respectivement la distribution du guaiacol [A] et de l'hydrogène [B] entre les phases légères et lourdes.

 En milieu anhydre : le guaiacol est partagé entre la phase lourde (riche en guaiacol) et la phase dite « légère » riche en n-C16. En parallèle, l'hydrogène dissous est solubilisé à 85,5 mol% en phase lourde. Ainsi, comme le montre la Figure 142 [B] le cas du milieu anhydre présente le ratio guaiacol/hydrogène le plus favorable pour les réactions d'hydrogénation/hydrogénolyse.
- Ajout d'eau : le guaiacol reste largement solubilisé en phase légère n-C16 (Figure 142 [A]) mais la solubilité de l'hydrogène dans cette phase chute fortement (Figure 142 [B]). La phase lourde est constituée d'eau.

Ce calcul permet d'observer une solubilisation de l'hydrogène accrue par le n-C16. Conformément aux tests expérimentaux, le milieu anhydre est celui présentant la plus forte solubilisation commune de l'hydrogène et du guaiacol. Pour ce système, la maximisation du taux de conversion en guaiacol et de la saturation des produits formés sont concordants. De plus, l'augmentation du taux de conversion en guaiacol par l'ajout d'un solvant a été récemment soulignée par Otromke et *al.* ^[293] qui observent l'augmentation de la consommation d'hydrogène par le reformage de méthanol introduit. L'effet de la pression partielle en hydrogène sur la conversion du D-glucose et du guaiacol a été étudié (Annexe 1.5) de même que la solubilisation de l'hydrogène pour des systèmes furfural/eau/n-C16 (Annexe 4).

Conclusions

Ce Chapitre a été dédié à l'étude de trois des quatre molécules modèles constitutives du « mélange A » choisi (Acide acétique présenté en Annexe 2). Ces molécules ont présenté des comportements très diversifiés, tant en termes de cinétique de conversion que de nature des réactions mises en œuvre.

La conversion D-glucose est sans doute la plus complexe à décrire de par la formation rapide et intense de macromolécules. En effet, la mise en œuvre d'une stratégie analytique par SEC et par FT-ICR/MS a permis l'identification de composés dont les masses moléculaires dépassent très largement le domaine de détection de la GC et la HPLC. Ces composés (cf. exemple Figure 143), produits très rapidement dès la période de chauffe du réacteur, sont constitués d'espèces aromatiques et furaniques (coupes C5/C6) provenant de la déshydratation du D-glucose suivie par des réactions d'aldolisation.



Figure 143 : Précurseurs de macromolécules retenues via l'analyse FT-ICR/MS

La conversion du furfural a montré une complexité tout aussi importante. Dans le domaine expérimental étudié, la conversion totale du furfural mène à deux voies réactionnelles cinétiquement rapides en concurrence : l'hydrogénation de la fonction aldéhyde du furfural menant à la formation d'alcool furfurylique et la décarbonylation du furfural produisant du furane. Les produits issus de la première voie réactionnelle, majoritairement quantifiés à basse température, sont progressivement supplantés par des composés à 4 atomes de carbones caractéristiques de la décarbonylation primaire du furfural. Cependant, tout comme le D-glucose, l'hydroconversion catalytique du furfural a mis en évidence la formation d'espèces solubles en phases liquides et non quantifiées par GC. Ce manque de caractérisation confirme l'étude préalable du D-glucose qui a permis d'identifier les espèces furaniques comme des précurseurs de macromolécules solubles en phase liquide.

Ces voies réactionnelles mettent en exergue le rôle de l'eau, non seulement en tant que solvant mais aussi en tant que réactif permettant le déplacement de réactions équilibrées. Des tests présentés dans la partie 4.1 ont montré que la diminution de la teneur en eau dans la charge provoque une production importante de résidus. La diminution de la teneur en eau est donc supposée défavoriser les réactions de déshydratation lors de la conversion du D-glucose. Le furfural a démontré un comportement antagoniste. En absence d'eau, les bilans carbone chutent par rapport à une matrice n-hexadécane. Ainsi, la formation de précurseurs de produits lourds est attribuée à des réactions d'hydrolyse favorisées en présence d'eau.

Contrairement au D-glucose et au furfural, le **guaiacol est un composé thermiquement stable dans le domaine expérimental de cette thèse**. Malgré une température de 300°C, ce composé est converti à moins de 40 % principalement via deux voies réactionnelles prépondérantes : la déméthylation et la déméthoxylation. Ces deux réactions d'hydrogénolyse ont lieu sur le groupement méthoxyl permettant la formation respective de 1,2-benzènediol et de phénol. Ces composés s'avèrent peu convertis et réfractaires à une désoxygénation totale ou à une hydrogénation du cycle aromatique à 300°C. Suivant la méthodologie développée dans le cadre de l'étude du D-glucose et du furfural, les bilans matière et carbone démontrent une bonne caractérisation des effluents liquides permettant une moyenne supérieure à 80 m/mC% initialement introduit. Cette observation a été confirmée par les analyses SEC ne présentant pas un continuum intense pour les composés de haute masse moléculaire. Enfin, les tests de variation de la teneur en eau lors de l'hydroconversion catalytique du guaiacol ont montré l'impact néfaste de l'eau sur la solubilisation de l'hydrogène. Cette limitation est concomitante avec la conversion du guaiacol et la saturation des produits formés.

La méthodologie analytique basée sur le croisement des techniques sera d'autant plus nécessaire lors de l'étude de mélanges de molécules modèles. Cette complexification sera abordée tout au long du Chapitre IV.

Chapitre IV : Etude de l'hydroconversion de mélanges de molécules modèles

Table des matières

Introduction
1. Etude de mélanges binaires
1.1. Mélanges binaires de composés précurseurs de macromolécules186
1.1.1. Bilans matière et carbone
1.1.2. Réactivité et caractérisations moléculaires des phases liquides et gazeuses
1.2. Mélanges binaires contenant du guaiacol192
1.2.1. Bilans matière et carbone
1.2.2. Réactivité et caractérisations moléculaires des phases liquides et gazeuses
1.3. Mélanges binaires : conclusion intermédiaire197
2. Etude de mélanges ternaires et quaternaire
1.1. Mélanges ternaires et mélange A
1.1.1. Bilans matière et carbone198
1.1.2. Réactivité et caractérisations moléculaires des phases liquides et gazeuses
1.2. Mélanges ternaires et final : conclusion intermédiaire
3. Effet de la teneur en eau204
3.1. Bilans matière et carbone204
3.2. Réactivité et caractérisation moléculaire des phases liquides et gazeuses
3.2.1. Caractérisation des macromolécules
3.2.2. Analyses moléculaires
Conclusions

Introduction

L'étude de la conversion individuelle de molécules modèles représentatives de fonctions chimiques de bio-huiles de pyrolyse a été développée au cours du précédent chapitre. Les mécanismes de conversion du D-glucose, du furfural et du guaiacol ont été présentés en recourant à une stratégie analytique multi-technique. Deux niveaux de description ont été adoptés afin de caractériser les transformations à l'échelle macroscopique (bilans matière et carbone) et à l'échelle moléculaire. Cette dernière a ainsi permis l'observation de macromolécules favorisées en conditions non hydrogénantes dans le cas du D-glucose et du furfural. Grâce à la considération des bilans carbone et des analyses SEC, ces structures ont été caractérisées et quantifiées.

Ce chapitre dédié à l'étude de la conversion de mélanges de molécules aura pour objectif de présenter la transition entre l'étude fondamentale du Chapitre III et l'étude de la conversion du « mélange A » à cinq composés présentée au Chapitre V. Ainsi, dans cette partie, nous ferons varier la composition de la charge dans une réaction d'hydroconversion catalytique effectuée à 250°C pendant 1 h. Cette méthode aura ainsi pour objectif la compréhension des mécanismes croisés de manière rigoureuse grâce à l'application systématique de la stratégie analytique présentée au Chapitre III.

Dans un premier temps, les tests décrits seront classés par nombre de molécules modèles introduites (deux à quatre composés). Pour ces tests, la teneur en eau sera systématiquement égale à 30 m/m%. Dans un second temps, des tests seront effectués afin de déterminer l'effet de la proportion en eau au sein des mélanges.

1. Etude de mélanges binaires

Pour l'ensemble des tests présentés dans cette partie (cf. Tableau 36), 150 g de charge seront introduits ainsi que 15 g de catalyseur NiMo/Alumine réduit. Les réactions d'hydroconversion catalytiques ont toutes été effectuées à 250°C pendant 1 h sous 13 MPa.

	Eau	D-glucose	Guaiacol	Furfural	Acide acétique	n-C16
Massa	30	20	0	0	7	43
Mélanges binaires en (m/m%)	30	20	30	0	0	20
	30	20	0	13	0	37
	30	0	30	13	0	27
	30	0	0	13	7	50

Tableau 46 : Compositions des mélanges binaires étudiés en condition d'HDC

Dans un premier temps, la conversion des mélanges binaires ne contenant pas de guaiacol sera présentée.

1.1. Mélanges binaires de composés précurseurs de macromolécules

Ce paragraphe portera tout d'abord les bilans matière et carbone des tests expérimentaux pour finalement présenter la caractérisation à l'échelle moléculaire des phases liquides et gazeuses. Trois mélanges binaires seront discutés lors de ce paragraphe :

- furfural/acide acétique noté Fur/AA
- D-glucose/acide acétique noté Glu/AA
- D-glucose/furfural noté Glu/Fur

1.1.1. Bilans matière et carbone

Les bilans matière de ces trois systèmes sont présentés par la Figure 144.



Figure 144 : Bilans matière des tests d'HDC Fur/AA, Glu/AA et Glu/Fur

L'absence du guaiacol dans la charge initiale permet la récupération d'un effluent liquide bi-phasique constitué d'une phase aqueuse (produits de la réaction) et d'une phase contenant en moyenne 98

m/m% du n-hexadécane introduit. Ce solvant incorporé à la charge afin de limiter à 30 m/m% la teneur en eau, a par ailleurs été identifié et quantifié sur les résidus solides produits.

Les deux premiers tests présentés (furfural/acide acétique et D-glucose/acide acétique) présentent 85,9 m/m% de phase liquide avec des pertes s'élevant à 11 m/m%. De manière analogue à l'hydroconversion catalytique de composés isolés, la présence de furfural ne semble pas provoquer la formation massive de résidus solides même en présence d'acide acétique. Par contre, pour les deux mélanges binaires incluant le D-glucose, une quantité élevée de résidus solides est récupérée. Le cas extrême est observé pour le mélange D-glucose/furfural qui conduit à 25 g de résidus solides répartis au sein du catalyseur ou dispersés dans le réacteur. Cette quantité abondante a nécessité l'emploi important d'acétone de lavage provoquant des pertes de matière (24,3 m/m% du bilan global) inévitables sous forme de composés légers entraînés lors de l'opération d'évaporation.

Le bilan carbone global doit tenir compte de l'introduction des réactifs mais aussi du solvant nhexadécane (cf. Figure 145).



Figure 145 : Contribution des réactifs et du n-C16 sur l'équivalent carbone introduit (mélanges Fur/AA, Glu/AA et Glu/Fur). Contributions notées en m/m% et en g de carbone équivalent

Avec un équivalent carbone de 85 m/m%, le n-hexadécane a un impact majeur sur le bilan carbone global. Non converti dans ces conditions réactionnelles, une perte minime de ce composé lors du processus de post-traitement aboutit à un impact majeur sur le bilan carbone global. Ainsi, les bilans carbone présentés dans ce chapitre ne tiendront compte que des réactifs introduits. Concernant les effluents, seuls seront considérés les bilans carbone relatifs aux espèces quantifiées en phase liquide (cf. Figure 146) par GC et HPLC. Ces analyses ont permis la quantification de 11 composés (pour le mélange binaire D-glucose/furfural) à un maximum de 14 composés (pour le mélange binaire D-glucose/furfural).



Figure 146 : Bilans carbone incluant l'équivalent carbone des produits quantifiés par GC et HPLC en phases liquides : mélanges Fur/AA, Glu/AA et Glu/Fur

Quelles que soient les charges étudiées, la proportion représentée par l'équivalent carbone des composés quantifiés à l'échelle moléculaire (GC-FID/TCD) en phase gazeuse et liquide ne représente pas plus de 31,9 m/m% du carbone introduit.

Le cas le plus pénalisant pour la description moléculaire correspond donc à la conversion du mélange binaire D-glucose/furfural pour lequel, malgré une perte au bilan matière de 24,3 m/m% (Figure 144), 70,5 m/m% du carbone introduit sont retrouvés, soit déposés sur le catalyseur, soit sous la forme de résidus solides. Les mélanges D-glucose/acide acétique et furfural/acide acétique, qui ont accusé des pertes comparables, présentent une meilleure détection à l'échelle moléculaire (phases gaz et liquides).

1.1.2. Réactivité et caractérisations moléculaires des phases liquides et gazeuses

Caractérisation des macromolécules

Ces bilans carbone sont à mettre en perspective des profils obtenus par SEC-RI et UV 254 nm présentés par la Figure 147.



Figure 147 : Profils chromatographiques [A] SEC-RI et [B] UV 254 nm de mélanges binaires Fur/AA, Glu/AA et Glu/Fur

Les profils SEC-RI présentés par la Figure 147 [A] indiquent la présence de macromolécules contenues dans les phases aqueuses. Il est ainsi remarquable d'observer la similitude avec le spectre obtenu lors du traitement du D-glucose seul (Figure 83 au Chapitre III) avec la présence d'un pic majoritaire à 250 g/mol éq. PS. Il est intéressant de noter la limite de solubilité de ces macromolécules en phase aqueuse à 300 g/mol éq. PS. Cette analogie est retrouvée en détection UV 254 nm (Figure 147 [B]) caractéristique des espèces aromatiques et carbonyles. Cette similitude suggère l'importance du D-glucose sur la production de macromolécules.

La contribution des groupements aromatiques et carbonyles dans la production de macromolécules précurseurs de résidus solides est confirmée par l'analyse ¹³C RMN des résidus (Figure 148).



Figure 148 : Analyse ¹³C RMN des résidus solides produits à partir du D-glucose seul et des mélanges binaires Glu/AA et Glu/Fur

Ces analyses, corrigées de la teneur résiduelle en n-hexadécane, démontrent la similitude de composition du résidu solide provenant de l'HDC du D-glucose seul et des mélanges. Ainsi, entre 49 et 66 at.%, des carbones sont de nature aromatiques, validant les voies réactionnelles proposées et identifiées lors du Chapitre III partie 1.1.

Analyses moléculaires

De manière attendue au regard de la forte production de résidus solides et des macromolécules identifiées, la conversion du D-glucose et du furfural est totale. Alors que la conversion individuelle de l'acide acétique est de 41,6 %, elle n'est plus que de 16,4 % et de 27,5 % pour les charges F/AA, G/AA.



Figure 149 : Consommation d'hydrogène des molécules isolées et binaires Fur/AA, Glu/AA et Glu/Fur hydroconverties à 250°C pendant 1h

La Figure 149 reporte la consommation relative en hydrogène des mélanges binaires. Lorsque le Dglucose est introduit, on remarque alors une similitude de consommation en hydrogène ne dépassant pas 20 mol% de la quantité en H_2 introduite. Le mélange furfural/acide acétique présente une consommation accrue dépassant 40 mol.% de la quantité introduite similaire à celle observée lors de l'hydroconversion du furfural seul.

Ces constatations sont identiques au regard des sélectivités molaires des produits détectés en phase gazeuse (cf. Figure 150).



Figure 150 : Sélectivités molaires des produits en phase gazeuse ex-hydroconversion de molécules isolées et binaires Fur/AA, Glu/AA et Glu/Fur à 250°C pendant 1h

Avec 90 mol.% de CO₂, les phases gaz issues de la conversion des mélanges contenant du D-glucose présentent donc une composition analogue à celle de ce composé isolé. Ainsi la consommation d'H₂ et l'analyse des gaz montrent que les mélanges contenant du D-Glucose ont le même comportement que le D-Glucose converti individuellement (Chapitre III, partie 1.1.4). La phase gazeuse issue de la conversion du mélange furfural/acide acétique présente une composition similaire à celle issue du furfural (Chapitre III, partie 2.1.3) avec cependant une absence de CO visiblement méthané.

Les analyses GC-FID et HPLC des phases liquides sont en adéquation avec ces observations. Cependant, elles n'ont pas permis l'identification de molécules résultant de réactions croisées issues de deux molécules modèles. Par exemple aucun ester provenant de l'acide acétique n'a été détecté ce qui indique l'instabilité de ces composés. La Figure 151 [A] reporte les sélectivités molaires des produits par fonction chimique. Par souci de simplicité, les fonctions ester, furaniques, aldéhyde et cétone ont été regroupées au sein de la famille appelée « carbonyles ». La détection de ces composés a ainsi permis le calcul des proportions représentées par chaque type de réaction (cf. Figure 151 [B]) : hydratation, déshydratation, hydrogénation, hydrogénolyse, rétro-aldolisation, estérification et décarbonylation.



Figure 151 : [A] Sélectivités molaires; [B] Occurrence des réactions Analyses des phases liquides ex-hydroconversion de molécules isolées et binaires Fur/AA, Glu/AA et Glu/Fur à 250°C pendant 1h

Afin de maintenir un lien avec les sélectivités en produits présentés au cours du Chapitre III, ces représentations indiqueront systématiquement les résultats pour les produits quantifiés suite à l'hydroconversion catalytique des molécules isolées dans ces mêmes conditions opératoires.

Ainsi, l'analyse du mélange furfural/acide acétique a permis la quantification majoritairement d'acide lévulinique et de cyclopentanone (classifiés au sein des carbonyles). Contrairement à l'hydroconversion catalytique du furfural seul, l'analyse GC révèle une diminution des réactions d'hydrogénolyse et de décarbonylation par l'absence notable d'espèces à 4 carbones. Malgré un taux de conversion en acide acétique de 16,4 %, ses produits de conversion (l'éthanol et l'éthane) ne représentent que 1,4 mol% de la détection totale. Conformément à la consommation d'hydrogène présentée par la Figure 149, l'ajout d'acide acétique au milieu diminue les réactions d'hydrogénation au profit des réactions d'hydratation (acido-catalysées y compris en milieu homogène) responsables de la formation massive de l'acide lévulinique et de la cyclopentanone.

L'effet négatif de l'acide acétique sur la conversion du D-glucose est tout autant remarquable. Avec une production importante de résidus solides, les espèces acides quantifiées diminuent avec plus de 50 mol.% de réactions de déshydratation/hydratation. Ces réactions ont été identifiées au cours du Chapitre III comme favorisant la formation de précurseurs de macromolécules. Avec une conversion de 27,5 %, l'acide acétique impacte peu la production quantifiée en phase liquide (1,7 mol% imputable à sa conversion). Ceci confirme son implication au sein de macromolécules ou de résidus comme le montre l'augmentation des carbones C-alkyls et carbonyles suivis par ¹³C RMN des résidus solides (cf. Figure 148).

Enfin le binaire D-glucose/furfural, dont plus de 70 m/m% du carbone introduit se trouve au sein des résidus solides, n'a produit que très peu d'espèces détectables en phase liquide. 86,3 mol.% de ces composés proviennent de la conversion du D-glucose tels les acides carboxyliques (lévulinique et propanoïque). Ainsi, malgré une orientation négative des voies réactionnelles de par la présence d'acide acétique, les réactions observées par GC et HPLC ne semblent pas plus impactées.

Analyse du catalyseur

Les analyses DRX des catalyseurs usés sont reportées sur la Figure 152.



Figure 152 : Analyses DRX des catalyseurs usés ex-hydroconversion de molécules isolées et binaires Fur/AA et Glu/AA à 250°C pendant 1h

L'hydroconversion catalytique de l'acide acétique dans ces conditions opératoires a un impact négatif sur le catalyseur dont l'analyse DRX démontre la présence de boehmite logiquement formée dans ces conditions hydrothermales acides^{[171][172]}. En revanche, les analyses des catalyseurs issus des systèmes binaires montrent un phénomène de protection du support par l'absence notable de boehmite. Par ailleurs, la formation de cristallites allant jusqu'à 450 Å (mais non détecté majoritairement en nombre par microscopie) est observée pour les mélanges.

Un autre facteur de désactivation est la formation de résidus solides néfaste pour l'activité catalytique (cf. Figure 94). Ainsi, pour le cas du cokage important du catalyseur usé provenant de la conversion du binaire D-glucose/furfural, une perte de 81,8 % des volumes mésoporeux (ainsi qu'une surface BET divisée par deux) est constatée. Cette chute drastique est imputable à la formation de résidus solides dont la contribution majeure vient du D-glucose. En effet, lors de la conversion de ce composé, le bouchage des volumes mésoporeux impliquait une perte de 57,6 contre 33,3 % provenant de la charge furfural. Par ailleurs, le dépôt de carbone microporeux multiplie par 15 le développement de ces volumes. Tout comme pour l'ensemble des analyses texturales effectuées, ce « cokage » n'affecte pas les volumes macroporeux.



Figure 153 : [A] Volumes poreux et [B] distribution poreuse (Méthode BJH à la désorption) des catalyseurs usés ex-HDC de molécules isolées et binaires Glu/Fur à 250°C pendant 1h

1.2. Mélanges binaires contenant du guaiacol

Ce paragraphe présentera les deux derniers mélanges binaires contenant du guaiacol :

- Guaiacol/D-glucose noté Gua/Glu
- Guaiacol/furfural noté Gua/Fur

1.2.1. Bilans matière et carbone

Les bilans matière de ces deux mélanges (ainsi que ceux des trois mélanges présentés lors de la partie 1.1.1 de ce Chapitre) sont reportés sur la Figure 154.



Avec 90 m/m% de phases liquides, les mélanges binaires contenant du guaiacol ne produisent pas de résidus solides. En comparaison avec le mélange D-glucose/furfural, cette absence entraîne une chute des pertes expérimentales alors inférieures à 4 m/m%. Ces phases liquides, en conditions ambiantes, sont triphasiques avec : une phase aqueuse, une phase riche en guaiacol (dite organique) et une phase riche en n-hexadécane (l'absence de résidus solides ayant permis un dosage intégral en retour de ce composé par GC-FID en phase liquide).

Par ailleurs, ces bilans sont à comparer avec les bilans carbone incluant l'équivalent carbone des produits quantifiés par GC et HPLC en phases liquides présentés par la Figure 155.



Figure 155 : Bilans carbone incluant l'équivalent carbone des produits quantifiés par GC et HPLC en phases liquides : mélanges binaires

Pour le mélange guaiacol/D-glucose, une nette diminution du carbone équivalent non détecté est observée (32,6 m/m%). Contrairement aux mélanges D-glucose/acide acétique et D-glucose/furfural, la production de gaz issue du mélange guaiacol/D-glucose est modérée (1,6 m/m% du carbone introduit). Enfin, on notera que seuls les binaires contenant du guaiacol ne forment pas de résidus solides.

1.2.2. Réactivité et caractérisations moléculaires des phases liquides et gazeuses



Figure 156 : Profils chromatographiques SEC-RI mélanges binaires contenant du guaiacol (Gu) [A] phases aqueuses, [B] phases organiques

Les profils présentés par la Figure 156 permettent d'observer la présence de macromolécules contenues dans les phases aqueuses [A] et organique [B]. L'étalonnage du guaiacol pur ayant permis la détection de ce composé à 85 g/mol équivalent PS, les profils reportés sur cette figure n'indiquent pas le pic de ce composé. Les phases aqueuses issues des mélanges furfural/guaiacol et D-glucose/guaiacol présentent des profils similaires à ceux issus respectivement de l'HDC du D-glucose (Figure 83 au Chapitre III) et du furfural (Figure 109 au Chapitre III). Pour ces deux cas, la masse moléculaire maximale ne dépasse pas 700 g/mol éq. PS.

En phases organiques, le profil D-glucose/guaiacol (Figure 156 [B] – axe de droite) présente un comportement atypique de par la présence d'espèces de haute masse moléculaire allant jusqu'à 6.000 g/mol équivalent PS. Ce phénomène est concomitant avec l'absence de résidus solides (cf. Figure 154) ainsi qu'avec la part significative de carbone non-détectée par GC-FID (cf. Figure 155). Concernant le système furfural/guaiacol (Figure 156 [B] – axe de gauche), la production d'espèces de haute masse moléculaire ne dépasse pas 1.000 g/mol équivalent PS ce qui est cohérent avec la faible production de macromolécules comparé à celle du D-glucose.

Analyses moléculaires

L'analyse moléculaire des effluents des mélanges furfural/guaiacol et D-glucose/guaiacol a indiqué une conversion totale du furfural et du D-glucose. La conversion du guaiacol seul dans ces conditions opératoires (250° C – 1 h) est de 20,4 % mais chute respectivement à 17,2 et 10,6 % en mélange avec le D-glucose et avec le furfural.

La Figure 157 reporte la consommation relative en hydrogène pour les mélanges binaires ainsi que les molécules modèles étudiées isolément dans ces conditions opératoires (valeurs reprises de l'étude du Chapitre III).



Figure 157 : Consommation d'hydrogène des molécules isolées et binaires Fur/AA, Gua/AA et Gua/Fur hydroconverties à 250°C pendant 1h

Aucun effet de synergie n'est observé en présence de guaiacol qui permet de maintenir la consommation d'hydrogène au niveau observé lors de la conversion du furfural et du D-glucose. Cependant, on observe une limitation de la prise en masse du catalyseur comme le confirment les analyses texturales présentées par la Figure 158. Cette protection est cohérente avec le faible dépôt de carbone quantifié par analyse CHONS (cf. Figure 155) et permet de conserver la surface BET du catalyseur (130 contre 137 m²/g pour la catalyseur frais).



Figure 158 : [A] Volumes poreux et [B] distribution poreuse (Méthode BJH à la désorption) des catalyseurs usés ex-HDC des mélanges Glu/Fur, Gua/Glu

La faible désactivation du catalyseur ainsi que l'augmentation de la consommation en hydrogène par rapport aux tests d'hydroconversion des molécules isolées sont accompagnées de la variation de la composition des phases gazeuses (cf. Figure 159) et liquides (cf. Figure 160).



hydroconversion de molécules isolées et binaires Glu/Fur, Gua/Glu et Gua/Fur à 250°C pendant 1h

Pour le mélange guaiacol/furfural, la composition gazeuse est orientée vers la production équimolaire de CH_4 et CO_2 probablement issus de réaction de décarbonylation du furfural ainsi que de déméthylation du guaiacol. Cependant, il est tout aussi nécessaire de rappeler l'existence de réactions de méthanation et de l'équilibre de WGS du CO discutés au Chapitre III (conversion totale du D-glucose et du furfural). Pour le binaire guaiacol/D-glucose, la phase gazeuse contient 85,2 mol% de CO_2 et montre une diminution de 71,5 % de la production du CH₄ par rapport au mélange binaire guaiacol/furfural. Ainsi la diminution de production de CH₄ suit la conversion du guaiacol pour ce mélange.

La Figure 160 reporte [A] les sélectivités molaires des produits par fonction chimique et [B] la proportion des réactions observées par GC. On rappelera ici que les conversions en D-glucose et en furfural sont totales. En phase liquide l'analyse GC permet d'observer 36 et 23 produits issus respectivement des mélanges guaiacol/D-glucose et guaiacol/furfural.



Figure 160 : [A] Sélectivités molaires; [B] Occurrence des réactions Analyses des phases liquides ex-hydroconversion de molécules isolées et binaires Glu/Fur, Gua/Glu et Gua/Fur à 250°C pendant 1h

Les produits de conversion du mélange guaiacol/D-glucose sont ainsi essentiellement constitués d'acides, de composés contenant une fonction carbonyle/furanique et d'alcools. Malgré une conversion en guaiacol de 17 %, seul le 1,2-benzènediol (7 mol.% des composés) est quantifié par GC. En rapprochant les sélectivités molaires présentées sur la Figure 160 [A] à celles obtenues pour

l'hydroconversion du D-glucose seul, l'ajout de guaiacol permet ainsi d'orienter la sélectivité vers la production d'alcools et de carbonyles (cétones à 4 carbones). Ces composés ont été identifiés comme produits de réaction d'hydrogénation et de rétro-aldolisation représentant 47,3 % des réactions observées (cf. Figure 160 [B]).

Cet effet est par ailleurs observé pour le mélange guaiacol/furfural pour lequel 99,4 mol.% des produits quantifiés en phase liquide proviennent du furfural via des réactions d'hydrogénation (cf. Figure 160 [B]). Pour ce mélange, les sélectivités molaires sont similaires à celles quantifiées lors de l'hydroconversion catalytique de ce composé isolé.

1.3. Mélanges binaires : conclusion intermédiaire

Les mélanges en l'absence de guaiacol sont constitués de molécules réactives identifiées comme étant précurseurs de macromolécules notamment sous azote et sans catalyseur. Ainsi, l'étude du mélange **D-glucose/furfural a démontré un effet de synergie exacerbant la production de résidus solides.** Cette production, qui consomme 70 m/m% de l'équivalent carbone introduit, démontre l'importance des réactions de déshydratation/hydratation de ces molécules.

Cependant, la description des mélanges contenant du guaiacol, et plus particulièrement le mélange guaiacol/D-glucose a permis d'observer l'absence de production de résidus. Ceci ne doit pas occulter la production d'une phase organique constituée de composés de très haute masse moléculaire dépassant la limite de détection de l'analyseur SEC. Grâce au détecteur UV 254 nm, ces produits sont manifestement composés d'espèces aromatiques et carbonyles. A ce stade de l'étude, le rôle du guaiacol ne peut être décrit avec certitude et fera l'objet d'une discussion au cours du Chapitre V.

2. Etude de mélanges ternaires et quaternaire

Cette partie est consacrée à l'étude des mélanges ternaires ainsi que du mélange quaternaire (mélange A) finalement retenus pour cette étude. Les charges considérées sont reportées par le Tableau 47. De manière analogue à l'étude présentée dans la partie 1, les réactions d'hydroconversion catalytiques ont toutes été effectuées à 250°C pendant 1 h sous 13 MPa.

	Eau (m/m%)	D-glucose (m/m%)	Guaiacol (m/m%)	Furfural (m/m%)	Acide acétique (m/m%)	n-C16 (m/m%)
	30	20	30	0	7	13
Mélanges	30	20	0	13	7	30
ternaires	30	20	30	13	0	7
	30	0	30	13	7	20
Mélange A	30	20	30	13	7	7

 Tableau 47 : Compositions des mélanges ternaires et MA étudiés en condition d'HDC

Ce paragraphe présentera les mélanges :

- D-glucose/guaiacol/furfural noté Glu/Gua/Fur
- D-glucose/furfural/acide acétique noté Glu/Fur/AA
- D-glucose/guaiacol/acide acétique noté Glu/Gua/AA
- guaiacol/furfural/acide acétique noté Gua/Fur/AA
- Ainsi le mélange quaternaire, « mélange A » sera noté MA.

1.1. Mélanges ternaires et mélange A

1.1.1. Bilans matière et carbone

Bilans matière

Afin de simplifier la lecture, la comparaison des bilans carbone présentés dans la Figure 161 ne reprendra que les résultats obtenus pour l'hydroconversion catalytique des molécules modèles ternaires et le mélange A.



Figure 161 : Bilans matière des tests d'HDC des mélanges ternaires et MA

Avec l'introduction du guaiacol, les effluents liquides forment, aux conditions standard de pression et température, trois phases immiscibles. Ces phases liquides représentent alors jusqu'à 90,0 m/m% des effluents récupérés dans le cas du système provenant de l'hydroconversion catalytique du mélange guaiacol/furfural/acide acétique. Ce cas favorable ne produit qu'une quantité négligeable de résidus solides. Une telle observation, est analogue à celles effectuées dans le cadre de l'étude des mélanges binaires de la partie 1 de ce chapitre. L'absence de résidus favorise le processus de récupération et la séparation des effluents permettant ainsi de limiter les pertes expérimentales à 3,7 m/m%.

Le bilan matière obtenu après l'hydroconversion catalytique du mélange D-glucose/furfural/acide acétique est cohérent avec celui des mélanges binaires ne contenant pas de guaiacol. Ainsi, avec une production de 30,2 g de résidus solides (au sein et à l'extérieur du catalyseur), ce cas représente la production en résidus la plus élevée. Le « mélange A » conduit à une production limitée de résidus solides. Ainsi, l'ajout de l'acide acétique au mélange tend à limiter l'effet positif remarqué avec le guaiacol. Ceci confirme une nouvelle fois le comportement promoteur de macromolécules de l'acide acétique notamment par hydrolyse des espèces furaniques.



Figure 162 : Bilans carbone des tests d'HDC des mélanges ternaires et MA

Les bilans carbone correspondants sont ainsi reportés sur la Figure 162. Concernant le test Dglucose/furfural/acide acétique, plus de 75 m/m% du carbone initialement introduit par les réactifs a ainsi été converti sous forme de résidus solides. Ces résidus, composés en moyenne de 70 m/m% de carbone ont donc une importance capitale pour le bilan carbone de ce test. La part restante alors distribuée entre la phase gazeuse (3,9 m/m%) et liquide par GC (13,7 m/m%) permet finalement de limiter la quantité de carbone non quantifiée.

Les tests expérimentaux contenant initialement du guaiacol ont une distribution différente. De par la faible production de résidus solides, la part du carbone non quantifiée s'élève entre 26,6 et 60,9 m/m%. Ce dernier cas correspondant au mélange ternaire initial D-glucose/furfural/guaiacol suggérant une production intense de composés de haute masse moléculaire solubles en phase liquide. Enfin, l'hydroconversion du « mélange A » conduit à une distribution intermédiaire avec une production de solide représentant 13,3 m/m% du carbone introduit et 35,8 m/m% de carbone non quantifié.

1.1.2. Réactivité et caractérisations moléculaires des phases liquides et gazeuses

Caractérisation des macromolécules

La production massive de macromolécules solubilisées en phases liquides est confirmée par les analyses SEC-RI présentées sur la Figure 163.



Figure 163 : Analyses SEC-RI des effluents aqueux [A] et organiques [B] ex-HDC des mélanges ternaires et MA

Les phases aqueuses ayant contenu initialement du D-glucose présentent toutes des profils similaires avec un pic intense à 250 g/mol eq. PS. et une masse molaire maximale de 700 g/mol éq. PS. Au regard des profils SEC-RI présentés lors de l'étude des molécules modèles individuelles (cf. Figure 83 et Figure 84 du Chapitre III), ce pic suggère un ensemble de composés issus de la conversion du D-glucose. Ces profils sont ainsi différents de celui présenté par la phase aqueuse recueillie après l'HDC du mélange guaiacol/furfural/acide acétique présentant des intensités plus faibles ainsi qu'une masse moléculaire maximale de 300 g/mol éq. PS.

De manière analogue aux phases organiques provenant de la conversion des mélanges binaires contenant du guaiacol, les phases organiques issues des mélanges ternaires présentent un continuum de molécules allant jusqu'aux limites de rétention du système de colonnes SEC. Les études préliminaires ont montré la forte tendance du furfural à produire des macromolécules solubles. Dans le cas du mélange guaiacol/furfural/acide acétique, les profils SEC indiquent une production de ces composés au-delà de 2.000 g/mol eq. PS confirmant le rôle du guaiacol.

Pour ce mélange, les analyses ¹³C RMN (cf. Figure 164) révèlent une similitude de structure des résidus comparés à ceux produits lors de l'hydroconversion catalytique du D-glucose seul. Avec en moyenne 60 % de carbones de type $C_{aromatiques}$, la présence de composés aromatiques inclus dans les précurseurs en phase liquide est donc attendue.



Figure 164 : Analyse ¹³C RMN des résidus solides produits de mélanges ternaires et MA – comparaison avec le D-glucose seul

Le guaiacol permet une nouvelle fois de limiter la production de résidus solides en maintenant en phase liquide des macromolécules. De manière analogue aux observations formulées au cours de la partie 1.2.2 de ce chapitre, ce phénomène préserve ainsi la texture du catalyseur (cf. Figure 165). Ainsi, l'ajout du guaiacol au système D-glucose/furfural/acide acétique (formant le mélange « MA ») permet de limiter la diminution des les volumes mésoporeux. On observe toutefois une baisse de la mésoporosité du catalyseur quel que soit le mélange testé.



Figure 165 : Volumes poreux de catalyseurs usés ex-HDC de mélanges ternaires et MA

Par ailleurs, l'absence de boehmite est confirmée par les analyses DRX de ces catalyseurs (non présentées ici).

Analyses moléculaires

Les analyses des mélanges ternaires ont montré une conversion totale du furfural et du D-glucose. La conversion de ces deux composés ont été totales pour les mélanges binaires et lors de l'étude du Chapitre III dans ces conditions opératoires (250° C - 1 h) De manière analogue aux mélanges binaires, la conversion du guaiacol varie de 10 à 44 % (cf. Figure 166).



Figure 166 : Conversions du guaiacol pour les mélanges ternaires et MA ex-HDC

Le rôle du guaiacol sera au centre de la discussion portée par le Chapitre V.



La consommation d'hydrogène et les sélectivités des produits sont reportées par la Figure 167.

Figure 167 : [A] Consommation d'hydrogène, [B] Sélectivités des produits de conversion des mélanges ternaires et MA

De manière analogue à l'étude des composés mélanges binaires, la présence de furfural et de Dglucose influence fortement les consommations en hydrogène. Ainsi, pour les mélanges contenant du guaiacol simultanément avec du furfural (mélanges Glu/Gua/Fur et Gua/Fur/AA), une consommation en hydrogène de plus de 40 mol% de la quantité introduite est observée. Ceci suggère l'importance des réactions d'hydrogénation du furfural. A l'inverse, la présence de D-glucose tend à faire chuter la quantité d'hydrogène consommée. Cette observation est similaire aux sélectivités des produits quantifiés en phase gazeuse (Figure 167 [B]).

En phase liquide, ces effets de mélanges sont tout aussi remarquables comme l'indique la Figure 168.



Figure 168 : Analyses des phases liquides ex-HDC des mélanges ternaires et MA [A] Sélectivités molaires; [B] Occurrence des réactions

Avec une production limitée en composés quantifiés par GC-FID, les produits du guaiacol (phénol, 1,2-benzènediol, méthanol ou encore cylohexane) ne représentent pas plus de 12,0 mol% dans le cas du mélange D-glucose/guaiacol/furfural. Conformément aux consommations en hydrogène (Figure 167 [A]), les mélanges D-glucose/guaiacol/furfural et guaiacol/furfural/acide acétique favorisent les réactions d'hydrogénation et d'hydrogénolyse (Figure 168 [B]). Ces réactions contribuent à la formation de composés de faibles masse moléculaire (Figure 168 [A] : acides, carbonyles/furaniques et alcools). Le mélange D-glucose/furfural/acide acétique produisant une quantité importante solide ne permet la détection que de 13,7 m/m% du carbone introduit. A travers seulement 15 composés en phase liquide, l'information moléculaire est limitée à la détection d'acides (acides acétique, lactique). Dans ce cas extrême, les informations présentés par la Figure 168 sont donc limitées.

Pour le « mélange A », 70,3 % des réactions identifiées sont des déshydratation/hydratation et des rétro-aldolisation (Figure 168 [B]) et 91,7 mol% des produits proviennent de la converison du D-glucose (Figure 168 [A]). Cependant, ces produits quantifiés par GC représentent moins de 40 m/m% du carbone introduit.

1.2. Mélanges ternaires et final : conclusion intermédiaire

L'étude des mélanges ternaire a permis d'observer à nouveau deux comportements majeurs selon la présence ou non de guaiacol dans la charge. A l'échelle macroscopique, son absence induit invariablement la production de résidus solides exacerbée en présence d'acide acétique. Cette production, synonyme de cokage intense du catalyseur, ne permet qu'une détection mineure de composés légers en phase liquide (moins de 12 m/m% de l'équivalent carbone introduit) et limite la compréhension des mécanismes réactionnels. Cependant, les analyses GC-FID ont montré l'importance du furfural et du D-glucose dans la formation de composés portant des fonctions carbonyles et alcools. Les mélanges ternaires ont confirmé le rôle positif du guaiacol par le maintien de composés de haute masse moléculaire en phase liquide, synonyme de protection du catalyseur.

3. Effet de la teneur en eau

La teneur en eau est un paramètre qui a été étudié précisément au cours du Chapitre III. Compte tenu de l'effet antagoniste de l'eau sur les voies réactionnelles favorisées lors de la conversion du D-glucose et du furfural, il était tout aussi nécessaire de juger son impact sur la conversion des mélanges. Ainsi, suivant les mélanges binaires et ternaires étudiés dans les parties 1 et 2 de ce Chapitre, quatre systèmes seront hydroconvertis à 250°C pendant 1 h. Ces quatre mélanges ont présenté les variations les plus révélatrices des propriétés intrinsèques de chaque molécule et sont représentatifs de l'ensemble des tests de variations de la teneur en eau effectués lors de cette étude.

	Eau (m/m%)	D-glucose (m/m%)	Guaiacol (m/m%)	Furfural (m/m%)	Acide acétique (m/m%)	n-C16 (m/m%)	Notation
	30	20	30	0	0	20	Gu/G (E/C16)
Mélanges	50	20	30	0	0	0	Gu/G (E)
binaires	30	20	0	13	0	37	G/F (E/C16)
	67	20	0	13	0	0	G/F (E)
Mélanges ternaires	30	20	30	13	0	7	Gu/G/F (E/C16)
	37	20	30	13	0	0	Gu/G/F (E)
	30	20	0	13	7	30	G/F/AA (E/C16)
	60	20	0	13	7	0	G/F/AA (E)

Tableau 48 : Compositions des mélanges testés avec et sans ajout de n-C16

Ainsi, l'HDC de chacun des mélanges contenant 30 m/m% d'eau (présentés dans les parties 1 et 2 de ce Chapitre) sera accompagnée de tests sans n-hexadécane correspondant à une teneur en eau plus élevée. Les mélanges considérés, dont les compositions sont présentées au Tableau 48, seront respectivement notés « E/C16 » et « E » lorsqu'ils contiennent 30 m/m% d'eau ou plus (sans n-C16).

3.1. Bilans matière et carbone

Les bilans matière obtenus pour l'ensemble des tests d'hydroconversion des mélanges sont reportés par la Figure 169. Pour les tests ne contenant pas de n-hexadécane, les effluents liquides sont constitués, soit d'une unique phase aqueuse (D-glucose/furfural et D-glucose/furfural/acide acétique), soit d'une phase aqueuse et organique (D-glucose/guaiacol et D-glucose/furfural/guaiacol).

Chapitre IV : Etude de l'hydroconversion de mélanges de molécules modèles



Figure 169 : Bilans matière. Effet de la teneur en eau sur la conversion de mélanges binaires et ternaires

Concernant les mélanges contenant du guaiacol, l'augmentation de la teneur en eau ne semble pas modifier significativement les distributions des effluents. Par ailleurs, les tests ne contenant pas de guaiacol produisent invariablement une quantité importante de résidus solides. Cette forte production, atteint un maximum pour le ternaire eau/D-glucose/eurfural/acide acétique représentant 22,7 m/m% des effluents récupérés. Compte tenu des difficultés expérimentales et des pertes occasionnées pour ces tests, il est impossible de conclure d'un effet significatif de la teneur en eau.

De manière analogue aux tests présentés au cours des parties 1 et 2 de ce Chapitre, la production de résidus a un impact majeur sur la distribution du carbone (cf. Figure 170). Cependant, ces bilans montrent une stabilité entre deux teneurs en eau testées. Ainsi, les tests sans guaiacol permettent d'établir un meilleur bilan carbone grâce à la formation massive de résidus. Ces résidus n'ont pas présenté d'analyses élémentaires significativement modifiées par la teneur en eau.



Figure 170 : Bilans carbone. Effet de la teneur en eau sur la conversion de mélanges binaires et ternaires

3.2. Réactivité et caractérisation moléculaire des phases liquides et gazeuses

14 14 Gu/G/F (E/C16) : organique G/F/ (E/C16) Gu/G/F (E/C16) : aqueuse G/F/ (E) 12 12 Gu/G/F (E): organique 10 SEC-RI normalisé 10 SEC-RI normalisé Gu/G/F (E) : aqueuse 8 8 6 6 4 4 2 2 0 0 100 1000 100 1000 10000 Masse molaire Masse molaire [A] [B] en g/mol équivalent polystyrène en g/mol équivalent polystyrène

3.2.1. Caractérisation des macromolécules

Cette observation est confirmée par les profils de chromatographie SEC reportés par la Figure 171.

Figure 171 : Analyses SEC-RI des effluents du binaire G/F [A] et G/F/Gu [B]. Effet de la teneur en eau sur la production de macromolécules

Les propriétés du guaiacol limitant la production de résidus solides déjà observées dans les parties 1 et 2 sont confirmées par les profils en phase organique de la Figure 171 [B]. Les mélanges binaires et ternaires présentent ainsi une forte similitude et témoignent de la formation de macromolécules solubles en phase organique dépassant la limite de rétention du système.

3.2.2. Analyses moléculaires

Cette similitude est par ailleurs confirmée par les différentes analyses moléculaires et notamment par la consommation d'hydrogène et les sélectivités molaires des phases gazeuses et liquides reportées respectivement par la Figure 172 et la Figure 173.



Figure 172 : [A] Consommation d'hydrogène, [B] Sélectivités des produits de conversion. Effet de la teneur en eau sur la conversion de mélanges binaires et ternaires



Figure 173 : [A] Sélectivités molaires; [B] Occurrence des réactions Effet de la teneur en eau sur la conversion de mélanges binaires et ternaires

Compte tenu des gammes de teneurs en eau testées, aucune variation significative n'est à signaler. Ceci est en adéquation avec l'étude du Chapitre III ayant démontré un effet de l'eau introduite pour des gammes resserrées comprises entre 0 et 20 m/m% pour le furfural et le guaiacol et dans un large domaine pour le D-glucose (entre 30 et 80 m/m%).

Conclusions

Ce Chapitre a permis d'exposer les mélanges de molécules modèles en suivant une stratégie analytique multi-technique rigoureuse.

L'étude de la conversion des mélanges binaires a permis d'observer des effets de mélanges divisés en deux catégories. Les mélanges sans guaiacol conduisent à la formation de précurseurs de macromolécules. Ainsi, l'étude de la conversion du mélange D-glucose/furfural a démontré un effet de synergie, indépendante de la teneur en eau, exacerbant la production de résidus solides. Cette production, consommant 70 m/m% de l'équivalent carbone introduit démontre que la présence du catalyseur et de l'hydrogène ne permet pas de limiter les réactions de déshydratation/hydratation de ces molécules.

La description des **mélanges contenant du guaiacol**, et plus particulièrement le mélange guaiacol/D-glucose a permis d'observer l'**absence de production de résidus**. Ceci ne doit cependant pas occulter la **production d'une phase organique constituée de composés de très haute masse moléculaire dépassant la limite de détection de l'analyseur SEC (6000 g/mol éq. PS)**. Le recours aux bilans carbone couplés aux analyses moléculaires par **GC-FID** a démontré la complexité du système et **n'a pas permis la détection** de composés résultant de réactions croisées entre plusieurs molécules modèles. Par ailleurs, cette complexité limite les corolaires formulés au cours du Chapitres III concernant la formation d'hydrogène in-situ.

Ces constatations, **indépendantes de la teneur en eau**, ont été renouvelées dans le cas de l'étude des mélanges ternaires. A travers une production massive de résidus solides, le ternaire D-glucose/furfural/acide acétique fait figure du cas le plus pénalisant envers les réactions d'hydroconversion catalytique. Cependant, ces mélanges ont confirmé le rôle positif du guaiacol par le maintien de composés de haute masse moléculaire en phase liquide, synonyme de protection du catalyseur. Malgré cette propriété favorable, le test incluant l'ensemble des molécules modèles a montré une légère production de résidus solides.

A l'issue de ce chapitre, **la compréhension du rôle du guaiacol ainsi que de la structure des macromolécules solubles doivent être améliorées**. Le Chapitre V de ce manuscrit s'attachera ainsi à analyser ces deux sujets en fonction des conditions opératoires (temps/température de réaction) lors de d'hydroconversion catalytique du mélange de molécules modèles final.

Chapitre V : Effet des conditions opératoires lors de l'hydroconversion du mélange de molécules modèles

Table des matières

Introduction
1. Effet du temps de réaction212
1.1. Bilans matière et carbone212
1.2. Réactivité et caractérisations moléculaires des phases liquides et gazeuses
1.2.1. Caractérisation des macromolécules
1.2.2. Suivi des réactifs et des produits
1.2.3. Suivi des produits par analyse moléculaire
1.2.4. Rôle du guaiacol
1.3. Conclusion intermédiaire221
2. Effet de la température
2.1. Bilans matière et carbone
2.2. Réactivité et caractérisation moléculaires des phases liquides et gazeuses
2.2.1. Caractérisation des macromolécules
2.2.2. Suivi des réactifs et des produits
2.2.3. Suivi des produits par analyse moléculaire
2.2.4. Rôle du guaiacol
2.3. Conclusion intermédiaire228
3. Distinction des voies d'hydrogénation catalytique
3.1. Bilans matière et carbone
3.2. Réactivité et caractérisation moléculaires des phases liquides et gazeuses
3.2.1. Caractérisation des macromolécules
3.2.2. Suivi des produits par analyse moléculaire
3.2.3. Rôle du guaiacol sous N ₂ 232
3.3. Conclusion intermédiaire233
Conclusions

Introduction

Lors du Chapitre IV, des mélanges composés de deux à quatre molécules modèles ont été étudiés en condition d'hydroconversion catalytique à 250°C pendant 1 h. Une formation importante de résidus solides a été observée pour les charges contenant du D-glucose en mélange avec le furfural et/ou avec l'acide acétique. Cependant, l'introduction du guaiacol dans le milieu a permis de limiter la production de résidus solides tout en formant une phase organique dont les analyses SEC ont montré la présence de macromolécules (> 5000 g/mol éq. PS).

Une discussion sera menée afin de préciser l'effet du temps et la température d'hydroconversion. Enfin, une comparaison entre les conditions d'HDC et hydrothermales sera présentée. Au cours de ce Chapitre, l'accent sera mis sur la compréhension des interactions guaiacol/macromolécules au sein du mélange à quatre composés modèles.

1. Effet du temps de réaction

L'étude de l'hydroconversion du mélange à quatre molécules au cours du temps de réactoin permettra d'améliorer la compréhension de la formation des macromolécules mais aussi du rôle du guaiacol. Le Tableau 49 rappelle la composition du mélange noté « MA » étudié lors de ce Chapitre à une température de 250°C pour un temps de réaction allant jusqu'à 180 min.

Eau	D-glucose	Guaiacol	Furfural	Acide acétique
30	20	30	13	7

Tableau 49 : Composition (m/m %) du MA étudié en condition d'HDC à 250°C

L'exploitation des tests sera présentée en suivant la stratégie analytique développée au Chapitre IV.

1.1. Bilans matière et carbone

L'hydroconversion catalytique du MA à 250°C a systématiquement donné lieu à la récupération d'un effluent liquide composé d'une phase aqueuse, d'une phase organique ainsi que d'une phase provenant du lavage du réacteur et des résidus solides (« phase de lavage » sur la Figure 174).



Figure 174 : Bilans matière des tests d'HDC du MA à 250°C en fonction du temps

La Figure 174 montre une évolution importante des distributions de phases au cours du temps de séjour. Avant 45 min de réaction, la production de solide ne représente que 3 m/m% du bilan et les pertes expérimentales sont limitées à 2,4 m/m%. Après 45 min, la production de solide déposé sur le catalyseur et en dehors passe de 0,2 à 15,1 g entraînant une chute de la production liquide et notamment de la phase organique. A 60 min de réaction, seuls 4,0 g de phase organique ont été récupérés pour 66,5 g de l'effluent de lavage. Cette tendance est accrue à 180 min, temps pour lequel aucune phase organique n'a pu être récupérée à l'opposé de l'effluent de lavage constituant 59,8 m/m% du bilan matière.

L'absence de n-C16 a permis d'estimer le bilan carbone global en recourant aux analyses élémentaires des phases liquides et solides récupérées (cf. Tableau 50).

Chapitre V : Effet des conditions opératoires lors de l'hydroconversion du mélange de molécules modèles

	Charge	Effluent récupéré					Dilan	
	Mixture A	Phase organique	Phase aqueuse	Phase liquide lavage	Phase gaz	Catalyseur	Résidus solides	carbone global
Masse de carbone équivalente (g)	58,9	2,2	4,9	34,9	1,2	7,0	7,8	- 0,9
Pourcentage de carbone équivalent dosé (m/m %)	-	3,7	8,3	59,3	2,0	12,0	13,3	- 1,5

Tableau 50 : Bilans carbone global du test d'HDC du MA à 250°C pendant 1 h

Ainsi, pour 58,9 g d'équivalent carbone introduit, la majorité du carbone récupéré est issue de la phase de lavage. Cette valeur est corrigée de l'équivalent carbone apporté par l'acétone résiduelle dans l'effluent de lavage. Avec 69,9 m/m% de carbone (25,5 m/m% de O et 4,6 m/m% de H), les résidus solides récupérés représentent 13,3 m/m% du bilan carbone. Compte tenu des pertes du bilan carbone global, il est possible de décomposer la teneur en carbone contenue en phase liquide entre les espèces détectables et non détectables par GC-FID (cf. Figure 175).



Figure 175 : Bilans carbone des tests d'HDC du MA à 250°C en fonction du temps

Les bilans carbone indiquent une faible détection moléculaire (par GC et HPLC) entre 15 et 45 min de réaction. Quel que soit le temps de réaction, la phase gazeuse ne contient pas plus de 2,3 m/m% du carbone initialement introduit. L'équivalent carbone issu des phases solides (catalyseur et résidus dans le réacteur) augmente sensiblement entre 45 et 60 min pour atteindre un pic à 180 min (35,5 m/m% du carbone introduit).

En phase liquide, près de 80 m/m% du carbone initialement introduit sont effectivement quantifiés à t0. Cependant, la détection du carbone en phases liquides chute dès 15 min de réaction pour augmenter à nouveau à partir de 60 min de réaction. Ce point sera discuté dans la suite de ce paragraphe.

Chapitre V : Effet des conditions opératoires lors de l'hydroconversion du mélange de molécules modèles

1.2. Réactivité et caractérisations moléculaires des phases liquides et gazeuses

1.2.1. Caractérisation des macromolécules

Au regard de la complexité des bilans carbone présentés par la Figure 175, la caractérisation des effluents par SEC est une première étape vers la compréhension du système au cours de l'hydroconversion catalytique. La Figure 176 reporte la détection SEC-RI pour les phases aqueuses et organiques récupérées.



Figure 176 : Analyses SEC-RI des effluents [A] aqueux et [B] organiques provenant de l'HDC du MA à 250°C en fonction du temps

Ainsi, dès l'étape de montée en température (introduction d'hydrogène afin d'obtenir une pression totale de 13 MPa puis refroidissement), la phase organique est constituée d'un continuum de composés de haute masse moléculaire. Un massif intense est observé entre 200 et 300 g/mol éq. PS : celui-ci a été attribué lors de l'étude des mélanges de molécules à une contribution des produits de conversion du D-glucose.

A partir de 15 min de réaction, la phase organique se charge en produits de haute masse moléculaire dépassant les limites de rétention de la colonne. On observe ainsi une croissance des intensités culminant entre 30 et 45 min. Pendant ce temps en phase aqueuse, on observe une diminution de l'intensité du massif à 230 g/mol éq. PS. Au sein de ces deux phases, un pic intense est observé à partir de 45 min à 180 g/mol éq. PS. Une opération de séparation a permis d'isoler ce massif puis une analyse par GCxGC/MS a révélé des produits de conversion du guaiacol tels que le 1,2-benzènediol et le phénol. Cette information sera par la suite discutée lors du suivi des analyses moléculaires des phases liquides.

A partir de 60 min, la phase organique présente un continuum dont la forme est similaire à celles des temps précédents mais dont l'intensité décroît à partir de 1000 g/mol éq. PS. Cette constatation est identique pour la phase aqueuse avec une chute du pic identifié comme provenant de la conversion du guaiacol (dont 1,2-benzènediol). Cette chute coïncide avec l'accroîssement significatif de production de résidus solides reporté par la Figure 174 et la Figure 175.

La Figure 177 présente les données issues du détecteur UV-254 nm, caractéristique des espèces aromatiques et carbonyles.



Figure 177 : Analyses SEC-UV 254nm des effluents [A] aqueux et [B] organiques provenant de l'HDC du MA à 250°C en fonction du temps

Cette longueur d'onde permet de confirmer la nature aromatique du pic à 180 g/mol éq. PS apparaissant significativement à partir de 60 min en phase aqueuse. Pour ces phases, les intensités des macromolécules dépassant 200 g/mol éq. PS n'évoluent pas à partir de 15 min de réaction. Par ailleurs, ces analyses ne permettent pas de distinguer un massif à 200 g/mol éq. PS signalé en SEC-RI (cf. Figure 176). En phase organique, la détection UV à 254 nm confirme la production de structures de haute masse moléculaire composées de groupements aromatiques et carbonyles dès la période de montée en température. Les profils présentent des continuums similaires entre 15 et 45 min de réaction suivant les tendances observées en SEC-RI (cf. Figure 176). A l'instar de cette détection, le profil UV à 254 nm de la phase organique à 60 min de réaction présente une diminution de l'intensité du continuum.

Ces produits de haute masse moléculaire sont progressivement précipités en phase solide (cf. Figure 174). Les résidus solides ont été analysés par ¹³C RMN dont les résultats sont reportés sur la Figure 178 à t0, 60 min et 180 min.



Figure 178 : Analyses ¹³C RMN des résidus provenant de l'HDC du MA à 250°C en fonction du temps

Ainsi, les carbones impliqués dans les résidus solides n'évoluent pas significativement au cours du temps ce qui indique que leurs précurseurs sont de même nature. Cette analyse précise que 62,0 at.% des carbones sont de type aromatique, ce qui est en accord avec l'analyse de leur précurseurs solubilisés (cf. Figure 177 [B]). Cependant on remarque une diminution des carbones Calkyl-O tout comme la teneur en oxygène dans les résidus passant de 36,0 à 28,0 m/m% entre t0 et 45 min puis à 22,6 m/m% à 180 min. Ce point sera discuté plus particulièrement lors de l'étude de l'effet de la température (partie 2.2.1).
Tout comme pour les études des composés isolés (D-glucose notamment) présentés au Chapitre III, ainsi que pour les mélanges du Chapitre IV, la prise en masse du catalyseur touche particulièrement la mésoporosité dont les évolutions sont présentées par la Figure 179.



l'HDC du MA à 250°C en fonction du temps

La rapidité de formation des macromolécules en solution liquide est donc accompagnée par une prise en masse du catalyseur (cf. Figure 174) et une perte de 67 % de la mésoporosité. Les analyses moléculaires présentées au cours du paragraphe suivant auront pour objectif de rapprocher ces différentes constatations.

1.2.2. Suivi des réactifs et des produits

Consommation en hydrogène

La consommation d'hydrogène observée est reportée par la Figure 180.



Figure 180 : Consommation de l'hydrogène en conditions d'HDC du MA à 250°C au cours du temps

La Figure 180 montre ainsi une stabilité de la consommation entre t0 et 60 min de réaction à hauteur de 12,7 mol% de la quantité en hydrogène introduit. Ceci reflète la limitation des réactions consommatrices d'hydrogène face à la production rapide de macromolécules solubles. Une singularité est observée à 180 min de réaction avec une augmentation de la consommation à hauteur de 34 mol% de la quantité en hydrogène introduit. Ainsi, malgré l'importante production de solide à 180 min, la consommation en hydrogène démontre l'existence de réactions catalysées.

Conversions des réactifs

La Figure 181 reporte la conversion des réactifs au cours du temps. Ces conversions sont le résultat de l'analyse de chacune des phases liquides récupérées par GC-FID (guaiacol, acide acétique, furfural) et par HPLC-RID (D-glucose).



Figure 181 : Conversion des réactifs ex-HDC du MA à 250°C au cours du temps

De manière attendue compte tenu de la production de macromolécules révélée par les analyses SEC (Figure 176 et Figure 177), la conversion du D-glucose s'avère totale dès la montée en température. Ce caractère thermosensible a été observé à de multiples reprises lors du Chapitre III pour ce composé et pour le furfural (un peu moins réactif). Cette conversion rapide témoigne d'une sélectivité accrue vers la production de composés de haute masse moléculaire. Alors que la conversion en guaiacol est nulle à t0, sa conversion est de 47,6 % a 15 min. Ce taux est inattendu car il n'a pas été observé lors de l'étude de ce composé seul (Chapitre III partie 3.1) y compris à 300°C pendant 5 h. Cette conversion augmente à 45 min jusqu'à 56,9 %, correspondant au maximum observé pour finalement diminuer significativement jusqu'à 30,2 % à 3 h de réaction. Ceci suggère l'existence de réactions successives entraînant une consommation du guaiacol puis sa libération en phase liquide.

1.2.3. Suivi des produits par analyse moléculaire



De manière attendue, compte tenu des consommations des réactifs, la phase gazeuse présente jusqu'à 2,3 m/m% du carbone introduit (Figure 182).

Figure 182 : Sélectivités molaires en phases gazeuses des produits de l'HDC du MA à 250°C au cours du temps

Ainsi, de manière analogue à l'étude des mélanges binaires et ternaires présentés au Chapitre IV, le CO_2 est le composé majoritairement détecté en phase gazeuse. Avec 90,9 mol.% à 60 min de réaction, cette sélectivité correspond à celles observées lors de la conversion du D-glucose (isolé ou en mélange) à 250°C. La sélectivité en CO_2 est stable au cours de la première heure de l'hydroconversion catalytique. Par ailleurs, cette observation est similaire pour le CO qui contribue en moyenne à 8 mol.% de la composition des phases gazeuses. A 180 min de réaction, on observe une modification des sélectivités avec une forte augmentation de la quantité en méthane produit (multiplié par 20 entre 60 et 180 min).

En phases liquides, les sélectivités molaires des produits classés par fonction chimique (détection GC-FID) ainsi que par réactions de production correspondantes sont respectivement reportées par la Figure 183 [A] et [B].



Figure 183 : Analyses des phases liquides ex-hydroconversion du MA à 250°C au cours du temps [A] Sélectivités molaires; [B] Occurrence des réactions

L'analyse moléculaire par GC-FID des phases liquides a permis le suivi de l'évolution de 22 composés dont uniquement 2 sont attribuables à la conversion du guaiacol (1,2-benzènediol et phénol). Cette faible proportion sera plus particulièrement discutée au paragraphe 1.2.4. Comme les sélectivités observées lors de l'étude des Chapitres III et IV, la Figure 183 démontre la prédominance des réactions de déshydratation menant à la production d'espèces furaniques et acides. Par la suite, les réactions de retro-aldolisation (produits ex-D-glucose) produisant des carbonyles/dérivés furaniques (67,6 mol.% à 30 min) prennent une part plus importantes.

Globalement, la détection des produits issus du D-glucose n'évolue plus après 60 min contrairement à ceux issus du guaiacol (production de 1,2-benzènediol et de phénol). Ainsi entre 60 et 180 min, la production de ces deux composés obtenus par hydrogénolyse est multipliée par 3,3 ce qui est cohérent avec l'augmentation de la consommation d'hydrogène et de la production en méthane observées respectivement sur la Figure 180 et la Figure 182. Le prochain paragraphe sera dédié à la compréhension du rôle du guaiacol tant à l'échelle macroscopique que moléculaire.

1.2.4. Rôle du guaiacol

Suivi des produits de conversion du guaiacol

La conversion du guaiacol a conduit à la formation de 1,2-benzènediol et phénol quantifié par GC. Cette voie, détaillée au cours du Chapitre III partie 3.1, a montré la formation simultanée de méthanol. Ce composé est aussi produit par le D-glucose et ne peut donc être attribué préférentiellement à la conversion d'un de ces réactifs.



La Figure 184 reporte la conversion du guaiacol et le suivi de ses deux produits quantifiés par GC-FID exprimés en équivalent carbone. Ainsi, avant 45 min de réaction, la conversion du guaiacol produit 17,3 g d'équivalent carbone. Cependant, seul 0,054 g (dont 91,0 m/m% de 1,2-benzènediol) est quantifié. Après 45 min de réaction, alors que le taux de conversion diminue (cf. Figure 181), la production des composés détectables par GC-FID augmente pour représenter 5,0 m/m% du carbone équivalent libéré. Ce résultat soulève un défaut de détection des produits provenant de la conversion

Identification des voies de conversion du guaiacol

du guaiacol.

Les voies de conversion probables du guaiacol lors de l'hydroconversion catalytique du MA sont présentées par la Figure 185.



Figure 185 : Voies réactionnelles de conversion du guaiacol lors de l'HDC du MA

Ainsi, trois voies réactionnelles peuvent être discriminées :

• Le guaiacol peut être converti en espèces de faible masse moléculaire. Ces composés, décrits lors de l'étude de l'hydroconversion catalytique du guaiacol au Chapitre III partie 3.1 sont identifiés. Cette voie correspond à la voie notée [A] par la Figure 185. Ainsi, pour une conversion fixée, la quantité de carbone porté par les produits devrait être similaire.

• Le guaiacol peut ne pas se convertir et avoir un rôle de solvant physique. Pour ce cas correspondant à la voie [C], les macromolécules sont par exemple stabilisées par des liaisons hydrogène ou de Van Der Waals.

• Enfin, le guaiacol peut être converti en espèces non détectables par GC. La limite de détection de cette analyse a été discutée à de nombreuses reprises au cours des Chapitres III et IV via l'observation des SEC-RI/UV et les bilans carbone. Dans ce cas, le guaiacol (voie [B]) ou ses produits de conversion détectables par GC-FID (voie [B']) forment des liaisons avec des précurseurs de macromolécules. Ces deux voies ne pourront donc être discriminées par l'usage unique de la GC-FID et de la SEC-RI/UV. Cette production donne lieu à la disparition du guaiacol et à la formation de produits non détectés par GC-FID. Ainsi, l'hypothèse de structure proposée par la Figure 185 met en jeu une hémi-acétalisation du groupement hydroxyl du guaiacol sur un précurseur des macromolécules identifié au Chapitre III du D-glucose.

• La condensation du guaiacol sur lui-même n'a pas été considérée. En se rapportant à l'étude bibliographe (partie 4.2.3, Chapitre I), ces voies réactionnelles nécessitent tout d'abord des réactions de craquage suivies de réactions d'aromatisation observées qu'après 300°C^[294]. Par ailleurs, les essais expérimentaux à 250°C (partie 3.1.4, Chapitre III) n'ont pas indiqué la formation de ces structures au vu des bilans carbones et des analyses SEC.

Ces voies réactionnelles doivent être discutées selon les résultats expérimentaux présentés.

Rôle du guaiacol au cours du temps lors de l'hydroconversion catalytique du « mélange A » En se reportant à la Figure 184, les analyses à faibles temps ne permettent pas la détection des produits de conversion du guaiacol. Ainsi, à 45 min, seul 0,31 m/m% du carbone converti est effectivement quantifié par GC-FID. Cette observation, ainsi que les bilans matière (cf. Figure 174) et analyses SEC-RI/UV (Figure 176 et Figure 177), suggèrent que le comportement adopté par le guaiacol en début de réaction correspond à la voie [B] du schéma présenté par la Figure 185. Compte tenu de la faible teneur en CH₄ produite en parallèle (cf. Figure 182), la voie [B'] peut être jusqu'alors négligée. Ainsi, avant 45 min de réaction, les précurseurs de macromolécules produites du furfural et du D-glucose forment des liaisons avec le guaiacol participant à sa conversion. Ces structures sont solubles en phases organiques et limitent la formation de résidus solides (cf. Figure 174).

Après 45 min de réaction, on observe une augmentation du guaiacol dosé dans les effluents liquides (chute de la conversion). Cette variation est concomitante avec l'augmentation de la production de 1,2benzènediol (cf. Figure 184) entraînant une augmentation de la consommation en hydrogène (cf. Figure 180) et de méthane produit (cf. Figure 182). Par ailleurs, une production significative de résidus solides est observée (cf. Figure 174). Ces variations suggèrent une dégradation progressive des structures préalablement obtenues permettant la libération du guaiacol et sa conversion en composés détectables par GC-FID (passage de la voie [B] vers [A] sur la Figure 185). L'augmentation de la production de résidus observés (cf. Figure 174) suggère que les macromolécules, privées de liaisons avec le guaiacol, ne sont alors plus solubles en phases organiques et précipitent.

Diminution de la teneur en guaiacol dans le mélange

Afin de confirmer le rôle du guaiacol, le mélange B, dont 15 m/m% de guaiacol ont été remplacés par du n-C16 a été hydroconverti à 250°C pendant 1 h. Ainsi, ce mélange a produit une quantité massive de résidus (24,0 g soit 40,8 m/m % du carbone introduit hors n-C16). Ces résidus analysés en ¹³C RMN présentent la diminution des carbones aromatiques en passant de 65,4 at.% (mélange A) à 55,9 at.% (mélange B).



Figure 186 : Analyses ¹³C RMN des résidus formés provenant de l'HDC des mélanges A et B à 250°C pendant 1 h

Ceci est confirmé par le suivi de la conversion en guaiacol et des produits de conversions quantifiés par GC-FID/MS (cf. Figure 187).



Figure 187 : Conversion du guaiacol et produits quantifiés par GC-FID au sein des mélanges A et B à 250°C pendant 1 h

Ainsi, avec une conversion de 27,5 %, le guaiacol introduit dans le mélange B est largement converti en 1,2-benzènediol (30,9 m/m% du carbone converti). Ceci n'est pas observé pour le « mélange A », et confirme le changement de voies réactionnelles adopté par le guaiacol (voie [A] par la Figure 185).

1.3. Conclusion intermédiaire

L'hydroconversion catalytique du mélange à quatre composés a été étudiée à 250°C pour des temps de réaction allant jusqu'à 180 min. Quels que soient les temps de réaction, une démixtion est observée entre une phase organique contenant des molécules de haute masse moléculaire, et une phase aqueuse. Le suivi des bilans matière et carbone a montré de fortes variations tout au long de la première heure avec une production majoritaire de phase liquide visqueuse à faibles temps suivie par la formation significative de résidus solides après 45 min. Le suivi analytique des phases liquides a permis la détection de 21 composés majoritairement attribués à la conversion du D-glucose et du furfural.

De manière analogue aux résultats présentés au cours des Chapitres III et IV, la conversion de ces deux produits est surtout responsable de la production de composés de haute masse moléculaire retrouvés en phase organique à faible temps de séjour. Avec l'avancement des réactions, une précipitation intense en résidus solides est observée. Ce phénomène semble impliquer les mêmes composés provenant d'une unique voie réactionnelle au vu de la stabilité des fonctions carbonées quantifiées par ¹³C RMN. Avec en moyenne 64 at.% de C_{aromatiques}, ces résidus confirment l'implication des composés aromatiques détectés par SEC-UV 254 nm.

Le guaiacol, dont l'action limitatrice dans la production de résidus solides a été signalée au Chapitre IV, a fait l'objet d'une étude spécifique. Une première observation a consisté en un suivi de la conversion atypique du guaiacol passant par un maximum à 45 min de réaction pour décroitre par la suite. Dans les conditions réactionnelles de l'étude, la conversion en guaiacol au sein du mélange de molécules modèles permet quasi exclusivement la détection de 1,2-benzènediol et phénol par GC. Le dosage de ces produits a ainsi permis la détection de seulement 5 m/m% du carbone issu de la conversion du guaiacol. Ces constatations ont permis de conclure sur le rôle du guaiacol comme réagissant avec les précurseurs de macromolécules limitant leur précipitation. Cette action est efficace jusqu'à 45 min de réaction, temps à partir duquel la production de solides augmente fortement, de même que la production en 1,2-benzènediol.

2. Effet de la température

L'effet de la température sur l'hydroconversion catalytique du « mélange A » sera discuté au cours de cette partie. Suite aux études présentées au Chapitre III, trois points expérimentaux ont été considérés à 200, 250 et 300°C à 1 h de réaction.

2.1. Bilans matière et carbone

La Figure 188 reporte l'évolution du bilan matière et carbone des effluents aux trois températures.



Les bilans matière présentés par la Figure 188 [A] montrent la présence systématique de résidus solides (et prise en masse du catalyseur) représentant 0,9 m/m% du bilan matière à 200°C et 6,4 m/m% à 300°C. En parallèle, cette production non négligeable dès 250°C est causée par l'augmentation de la part en liquide de lavage. Par ailleurs, l'augmentation de la température entraîne un accroissement de la production de gaz (multiplié par 4,6 entre 200 et 300°C). Cependant, cette production ne représente que 3,4 m/m% du carbone introduit dans le réacteur (Figure 188 [B]). A 200°C, le catalyseur porte 1,1 m/m% du carbone introduit : cette faible quantité n'est pour autant pas contrebalancée par la détection en phase liquide suggérant la présence de composés de haute masse moléculaire. Pour le test à 300°C, l'analyse élémentaire des résidus solides a permis la détection de 4,0 m/m% du carbone introduit contre 13,3 m/m% à 250°C.

2.2. Réactivité et caractérisation moléculaires des phases liquides et gazeuses

2.2.1. Caractérisation des macromolécules

La Figure 189 présente les distributions des masses moléculaires des effluents récupérés selon les trois températures considérées.



Figure 189 : Analyses SEC-RI des effluents aqueux [A] et organiques [B] provenant de l'HDC du MA à 1 h en fonction de la température

Pour les trois phases aqueuses (cf. Figure 189 [A]), les profils se décomposent en deux domaines distincts avec le pic centré à 180 g/mol éq. PS et le pic à 248 g/mol éq. PS. Ces deux domaines ont été précédemment observés (cf. Figure 163) et correspondent respectivement à des produits de conversion du guaiacol et du D-glucose (non analysé par ailleurs). Pour le pic à 180 g/mol éq. PS, une forte intensité de signal RI avait été corrélée avec le dosage de 1,2-benzènediol par GC-FID. La formation de ce produit semble prépondérante à 300°C aussi bien en phase aqueuse qu'organique. Ces dernières présentent une similitude en termes de gamme de masses moléculaires détectées. Les intensités des continuums semblent inversement proportionnelles à la quantité de solides produits lors des tests (cf. Figure 188).



Figure 190 : Analyses SEC-UV 254 nm des effluents aqueux [A] et organiques [B] provenant de l'HDC du MA à 1 h en fonction de la température

L'analyse SEC-UV 254 nm de ces phases aqueuses (Figure 190 [A]) permet la détection du même pic majoritaire à 180 g/mol é.q. PS identifié comme étant du 1,2-benzènediol. Ce point sera particulièrement détaillé au cours de la prochaine partie 2.2.2.. En phase organique, la contribution importante des composés possédant un groupement aromatique et/ou carbonyle est confirmée pour les trois températures de réaction. Cependant, de manière attendue au vu des différences des profils SEC-RI/UV des phases organiques (cf. Figure 189 [B] et Figure 190 [B]), la température a un effet significatif sur la composition des résidus solides (cf. Figure 191).



Figure 191 : Analyses ¹³C RMN des résidus formés provenant de l'HDC du MA à 1 h en fonction de la température

Ainsi, avec une composition de 57 at.% de carbones $C_{aromatiques}$, les résidus produits à 300°C comportent moins d'espèces aromatiques et s'approchent plus de la structure des résidus provenant de l'hydroconversion catalytique du D-glucose seul (cf. Chapitre III, partie 1.2). La diminution de polarité des précurseurs de macromolécules est confirmée par l'analyses élémentaire des résidus dont la teneur en oxygène passe de 40,5 m/m% à 250°C à 33,5 m/m% à 300°C. Ceci est en accord avec les études effectuées dans le cadre de la caractérisation des composés oxygénés (préasphaltène) présents dans les charbons^[302] indiquant que l'augmentation de la quantité en hétéroatomes augmentait leur polarité.

2.2.2. Suivi des réactifs et des produits

La consommation en hydrogène chute de 58,7 % entre 200 et 250°C. Cette température intermédiaire semble la plus pénalisante pour la consommation d'hydrogène comparée à 300°C pour laquelle la consommation s'élève à 33,5 mol.% d'hydrogène par rapport à la quantité introduite.

De manière attendue, les conversions du D-glucose et du furfural sont totales pour l'ensemble des tests. Le guaiacol, réactif particulièrement discuté lors de l'étude de l'effet du temps, n'a pas présenté de conversion significativement dépendante de la température. Ainsi, avec une conversion de 39,6 % à 200°C, elle est de 35,6 % à 300°C. Par comparaison avec l'étude de l'hydroconversion catalytique du guaiacol seul présentée au Chapitre III, le passage de 200 à 300°C avait permis d'observer une augmentation de la conversion du guaiacol de 18 à 30 %.

2.2.3. Suivi des produits par analyse moléculaire

Les sélectivités molaires (cf. Figure 192) calculées en phase gazeuse sont aussi dépendantes de la température.



« mélange A » à 1 h en fonction de la température

A basse température, 0,7 g de carbone équivalent est récupéré en phase gazeuse, dont la composition est partagée entre 78,8 mol% de CO_2 , 12,7 mol.% de CO et 7,3 mol.% de CH₄. Comme indiqué par la Figure 188 [B], la température a un effet sur la gazéification du système avec une production de 2 g puis 3,4 g de carbone équivalent respectivement à 250 et 300°C. Cependant, à 250°C, la production de CH₄ est négligeable et ne représente plus que 0,5 mol.% alors que la production de CO₂ augmente à hauteur de 91,1 mol.%. A 300°C, la composition de la phase gazeuse retrouve le niveau de celle produite à 200°C. Bien que l'analyse seule de la phase gazeuse ne permette pas de conclure sur les mécanismes réactionnels mis en jeu, la chute de production en CH₄ à 250°C est concomitante avec la diminution de la consommation en hydrogène constatée pour ce point.

En phase liquide, la température a un effet sur la détection moléculaire avec 26 composés quantifiés à 200°C contre 17 à 250°C et 28 à 300°C. Cette fluctuation est cohérente avec la quantification du carbone observée par la Figure 188 [B]. Pour aller plus loin dans la compréhension moléculaire, la Figure 193 présente les sélectivités molaires selon les fonctions chimiques dosées et selon les réactions observées les produisant.



Figure 193 : Analyses des phases liquides ex-hydroconversion du MA à 1 h en fonction de la température [A] Sélectivités molaires; [B] Occurrence des réactions

Ainsi, l'augmentation de la température a un effet significatif sur la sélectivité des produits. A 200°C, on forme majoritairement des espèces carbonylées provenant du D-glucose (par réactions de rétroaldolisation et de déshydratation) et du furfural (par des réactions d'hydrogénation et d'hydratation).

Compte tenu de la production de macromolécules et de résidus solides à 300°C, les fonctions carbonyles, dérivés furaniques et acides qui les forment sont moins quantifiées par GC-FID. Ainsi, les réactions de déshydratation identifiées comme précurseurs, ne représentent plus que 20 % des réactions observées. Finalement, la détection moléculaire est limitées aux produits de réactions d'hydrogénolyse (alcools tel le 1,2-benzènediol discuté dans la partie 2.2.4) dont la formation explique l'augmentation de la consommation en hydrogène signalée dans la partie 2.2.2.

2.2.4. Rôle du guaiacol

La Figure 194 présente la conversion en guaiacol et la quantité en carbone équivalent portée par ses produits (1,2-benzènediol et phénol) en fonction de la température



Figure 194 : Conversion du guaiacol et produits quantifiés par GC-FID au sein du MA à 1 h en fonction de la température

A 200°C, 39,6 % du guaiacol est converti ce qui correspond à 12,0 g de produits potentiels. Le dosage des produits de conversion en phase liquide (phénol et 1,2-benzènediol) ne représente que 0,05 g (ou 0,44 m/m%) de carbone équivalent. Ceci tend à augmenter légèrement à 250°C avec la détection de 1,1 m/m% du carbone provenant de la conversion du guaiacol pour finalement atteindre 16,6 m/m% à 300°C.

Ces observations sont en adéquation avec les analyses des phases gazeuses et liquides (Figure 193) qui ont montré une forte augmentation de la consommation en hydrogène via des réactions d'hydrogénolyse entre 250 et 300°C. Par ailleurs, les analyses SEC-RI (cf. Figure 189) ont indiqué une formation significative de ces produits caractérisés par le pic à 180 g/mol équivalent PS.

Le guaiacol présente ainsi un comportement radicalement opposé entre 200 et 300°C. En se reportant aux voies réactionnelles présentées par la Figure 185, la conversion du guaiacol à basse température semble orientée vers la voie [B]. La faible production de CH₄ (cf. Figure 192) ainsi que l'étude individuelle du guaiacol seul à cette température (Chapitre III partie 3.1) permettent de supposer l'absence de production préalable de composés d'hydroconversion tels que le 1,2-benzènediol et le phénol (Figure 185 voie [B']). A 300°C, la production de résidus solides et la Figure 194 démontrent le changement de comportement du guaiacol, non plus converti en macromolécules solubilisées mais en composés légers par des voies d'hydroconversion catalytique (cf. Figure 185 voie [A]).

2.3. Conclusion intermédiaire

L'étude en condition d'hydroconversion catalytique a été effectuée entre 200 et 300°C. De manière analogue à l'étude des composés modèles isolés (Chapitre III), la conversion du mélange à quatre molécules présente une forte variabilité en fonction de la température.

Ainsi, 200°C est la température la plus favorable pour l'obtention d'un effluent liquide. Pour ce système, l'absence de résidus solides est compensée par la production intense de macromolécules non quantifiée par GC-FID. Cette production, massivement reportée en phase organique, présente des structures dépassant les capacités de rétention des colonnes chromatographiques SEC (> 5000 g/mol éq. PS). Bien que partielle, l'analyse moléculaire a permis la détection d'un grand nombre de produits de conversion du D-glucose et du furfural menant à la formation d'acides et de dérivés furaniques par hydrogénation et déshydratation/hydratation. Malgré une conversion non négligeable du guaiacol, peu de ses produits de conversion ont été quantifiés par GC-FID, suggérant une réaction avec les macromolécules en phases liquides. L'augmentation de la température à 250 puis à 300°C favorise la formation de résidus solides ainsi que de produits de conversion du guaiacol quantifiés par GC-FID. La modification des bilans matière et carbone suggère un changement des voies de conversion du guaiacol.

Compte tenu de la complexité et du nombre de réactions impliquées, il est impossible en l'état de dissocier les voies réactionnelles impliquant la formation de macromolécules et des résidus. C'est pour répondre à cette question que des tests expérimentaux hors conditions d'hydroconversion catalytique ont été effectués et présentés dans la partie 3.

3. Distinction des voies d'hydrogénation catalytique

Il apparaît indispensable de pouvoir connaitre la nature des réactions observées à travers deux tests sous N_2 avec ou sans catalyseur. Ainsi, la conversion du mélange A (MA) sera comparée au test d'hydroconversion catalytique à 250°C pendant 1 h.

3.1. Bilans matière et carbone

La Figure 195 reporte les bilans matière [A] et carbone [B] pour les trois conditions de tests. L'étape de séparation a systématiquement donné lieu à la récupération d'un effluent solide composé en moyenne de 70,3 m/m% de carbone. Cette phase solide, limitée en conditions d'hydroconversion catalytique, est fortement produite sous N_2 (en moyenne 21,7 m/m% des deux bilans matière). La production de résidus solides, notamment sous N_2 et en l'absence de catalyseur, rend le protocole de récupération des effluents extrêmement délicat et explique l'augmentation des pertes expérimentales.



Figure 195 : Bilans matière [A] et carbone [B] e l'HDC du MA selon la nature du gaz et la présence de catalyseur

En l'absence de catalyseur, la production de résidus solides est maximisée à 23,6 m/m% du bilan matière et à 31,8 m/m% du bilan carbone. Ces conditions ne permettent pas de former des phases aqueuse et organique dites « brutes » (récupérée directement au déchargement) et ne permet la récupération que d'une phase de lavage des résidus et du réacteur.

Le test sous N_2 en présence de catalyseur produit autant de résidus alors distribués dans le réacteur (20,8 g) et au sein des pores du catalyseur (7,1 g). Par ailleurs, ces conditions provoquent la disparition totale de la phase organique « brute » et ne permet la récupération que d'une phase aqueuse « brute » et d'une phase de lavage.

3.2. Réactivité et caractérisation moléculaires des phases liquides et gazeuses

3.2.1. Caractérisation des macromolécules

La Figure 196 présente les profils obtenus en chromatographie des phases aqueuses provenant des tests d'hydroconversion catalytique et sous N_2 en présence de catalyseur.



Figure 196 : Analyses SEC-RI [A] et UV 254 nm [B] des phases aqueuses issues de l'HDC du MA selon la nature du gaz et la présence de catalyseur

Ainsi, malgré l'absence d'hydrogène dans le milieu, le test sous N_2 présente des profils RI (cf. Figure 196 [A]) similaire aux profil ex-HDC avec deux pics majoritaires à 180 et 230 g/mol éq. PS. Cette similitude est confirmée par les profils UV 254 nm (cf. Figure 196 [A]) suggérant que les deux conditions produisent les mêmes composés.

La Figure 197 présente, pour les trois conditions opératoires, la distribution des carbones impliquées dans la formation des résidus.



Figure 197 : Analyses ¹³C RMN des résidus solides formés par l'HDC du MA selon la nature du gaz et la présence de catalyseur

Ainsi, les résidus formés sont constitués en moyenne de 64,9 at.% de carbones aromatiques et de 22,2 at.% de carbones alkyles. Ces constatations suggèrent le partage de voies réactionnelles responsables de la formation de macromolécules solubles puis de résidus solides.

Comme le présente la Figure 198, sous N_2 , les 7,1 g déposés au sein des pores du catalyseur bouchent complètement sa mésoporosité.



Figure 198 : Distribution poreuse (Méthode BJH à la désorption) des catalyseurs usés ex-HDC du MA selon la nature du gaz

3.2.2. Suivi des produits par analyse moléculaire

De manière attendue, les analyses moléculaires par HPLC et GC-FID ont révélé la conversion totale du D-glucose et du furfural. Alors que le taux de conversion en guaiacol est de 41,0 % en conditions d'hydroconversion catalytique, sous N_2 , il est de 26,6 et 66,6 % respectivement avec et sans catalyseur (ce point sera discuté par la suite).

En phase gazeuse, à l'instar des bilans carbone présentés par la Figure 195 [A], les sélectivités molaires (cf. Figure 199) ne sont pas sensiblement affectées par l'absence d'hydrogène ou de catalyseur. Cependant, avec une augmentation de 18,7 mol.% de la production molaire nette en CO_2 par rapport au test d'HDC, le test « N₂ avec catalyseur » est singulier et suggère une production d'hydrogène in-situ par la réaction de Water-gas-shift (Eq. (1)). Bien que la quantité en hydrogène soit très faible (0,011 mol), elle n'est pas négligeable par rapport à la limite de détection (0,002 mol). Cette production d'hydrogène (consommé in-situ) peut expliquer la proximité des analyses provenant du test d'HDC et de celui sous N₂ avec catalyseur.



Figure 199 : Sélectivités molaires en phases gazeuses formées par l'HDC du MA selon la nature du gaz et la présence de catalyseur

Cependant, ces constatations globales ne permettent pas de conclure sur la similitude des mécanismes de conversion en phases liquides. Les conditions opératoires sont nettement responsables de la



formation de résidus solides eux-mêmes liés à la formation d'espèces détectables par GC-FID. La Figure 200 synthétise les résultats analytiques pour les phases liquides obtenues pour les trois tests.

Figure 200 : Analyses des phases liquides ex-HDC du selon la nature du gaz et la présence de catalyseur [A] Sélectivités molaires; [B] Occurrence des réactions

Ainsi, pour le test N₂ - sans catalyseur, les bilans carbone présentés par la Figure 195 [B] indiquent que seuls 24,4 m/m% du carbone introduit sont quantifiés en phase liquide. A l'opposé, les tests d'hydroconversion catalytique ainsi que celui sous N₂ en présence de catalyseur ont un niveau de détection par GC comparables. Alors qu'une production intense de résidus solides est observée, la phase liquide de ce test permet la détection d'acides (propanoique, lactique et lévulinique) ainsi que des carbonyles/dérivés furaniques (tel que le furane) provenant de la conversion du D-glucose et du furfural. La formation de ces espèces est majoritairement assurée par des réactions de déshydratation (promues en milieu homogène). Cette constatation est attendue compte tenue de l'absence d'hydrogène ainsi que de résidus solides. Cependant, la conversion du guaiacol permet la formation du 1,2-benzènediol qui apporte une contribution aux alcools. Il est intéressant d'observer l'occurrence de réactions d'hydrogénolyse permettant la formation de 1,2-benzènediol. Sous N₂, la présence de ce type de composés témoigne de la formation d'hydrogène in-situ (dont 0,011 mol en fin de réaction). A titre de comparaison, la conversion du D-glucose sous N₂ en présence de catalyseur à 200°C pendant 3 h avait permis de doser 0,039 mol d'hydrogène. Compte tenu de la rapidité de production et de consommation d'hydrogène in-situ, ces expérimentations n'ont pas fait l'objet de plus d'investigation.

$\label{eq:source} \textbf{3.2.3.} \quad \textbf{Rôle} \ \textbf{du} \ \textbf{guaiacol} \ \textbf{sous} \ \textbf{N}_2$

Pour compléter la description moléculaire des phases liquides, le guaiacol et ses produits de conversion ont fait l'objet d'un suivi particulier reporté sur la Figure 201. Pour les tests sous N_2 , le 1,2-benzènediol est l'unique produit quantifié par GC attribuable à la conversion du guaiacol.



Figure 201 : Conversion du guaiacol et produits quantifiés ex-HDC du MA selon la nature du gaz et la présence de catalyseur

Avec une production en résidus supérieure de 63,9 m/m% au test d'hydroconversion catalytique, le test sous N₂ en présence de catalyseur présente une plus faible conversion en guaiacol. Ceci indique une implication plus faible du guaiacol vers les voies de réaction permettant le maintien des macromolécules en solution liquide. Grâce à la présence de catalyseur, la formation de 1,2-benzènediol est identique ce qui suggère la production d'hydrogène in-situ (WGS) assurée par le catalyseur.

Sans catalyseur, la présence unique de la phase de lavage ne permet de doser que 44,4 % du guaiacol introduit. Par ailleurs, de par l'impossibilité de produire de l'hydrogène par la réaction de WGS, les réactions d'hydrogénolyse sont limitées et le 1,2-benzènediol dosé ne représente plus que 0,098 m/m% du carbone libéré par la conversion de guaiacol. Ainsi, la conversion du guaiacol est principalement due à la formation de liaisons avec les macromolécules (Figure 185 voie [B]).

3.3. Conclusion intermédiaire

Les tests réalisés sous pression d'azote ont permis de confirmer la nature hydrothermale des voies de formation de résidus solides. Pour ces deux tests, la présence ou non du catalyseur ne semble pas influencer la quantité de résidus solides. Cette production provient de composés de haute masse moléculaire qui empêche la récupération directe d'une phase organique. Par ailleurs, la comparaison des profils SEC-RI/UV des phases aqueuses issues de l'hydroconversion catalytique et de la conversion sous azote avec un catalyseur, suggère la présence d'espèces de même nature. La caractérisation des résidus solides par analyse élémentaire et par ¹³C RMN ont montré de fortes similitudes de constitution. Les analyses en phases liquides ont confirmé la prédominance des réactions de déshydratation/d'hydratation en absence d'hydrogène. Celles-ci ont été identifiées comme productrices de macromolécules lors des études du D-glucose et du furfural (Chapitre III, partie 1 et 2). Par ailleurs, les études des mélanges binaires et ternaires (Chapitre IV) ont montré une synergie entre ces deux composés thermosensibles promus en présence d'acide acétique. Cette formation massive de composés de haute masse moléculaire ne peut être maintenue en phase organique malgré l'identification de voies réactionnelles permettant la limitation de leur précipitation en présence de guaiacol (cf. parties 1.2.4 et 2.2.4).

Conclusions

Ce chapitre a été dédié à l'étude du mélange composé par quatre molécules représentatives d'une bio-huile de pyrolyse.

Les résultats obtenus lors de l'hydroconversion catalytique du mélange à 250°C jusqu'à 180 min de réaction ont tout d'abord été discutés. Avec une conversion totale dès 30 min de réaction, le **D-glucose et le furfural** contribuent surtout à la **production de composés de haute masse moléculaire retrouvés en phase organique**. Le suivi de la conversion du guaiacol et de ses produits (1,2-benzènediol et phénol) ont permis de conclure sur le rôle du **guaiacol : celui-ci réagit avec les précurseurs de macromolécules et permet de limiter leur précipitation. Cette action est efficace jusqu'à 45 min de réaction, temps à partir duquel la production de solide augmente fortement, de même que la production en 1,2-benzènediol et phénol.**

Pour aller plus loin dans cette description, des tests ont été effectués à 200 et 300°C pour des temps de réaction d'une heure. Ainsi, 200°C est la température la plus favorable pour l'obtention d'un effluent liquide. Pour ce système, l'absence de résidus solides est accompagnée par un production intense de macromolécules (> 5000 g/mol éq. PS) non quantifiées par GC-FID. L'augmentation de la température à 300°C a favorisé la formation de résidus solides moins oxygénés (donc moins polaires) et contenant moins d'espèces aromatiques. En parallèle, la conversion du guaiacol à cette température est orientée vers la production de 1,2-benzènediol et de phénol.

Enfin, les tests présentés sous pression d'azote ont permis de confirmer l'accroissement des voies de formation **des macromolécules et des résidus solides catalysées en milieu homogène**.

Chapitre VI : Etude de la conversion d'une bio-huile de pyrolyse

Table des matières

Introductio	on	237
1. Conver	sion d'une bio-huile	238
1.1. Effe	et du temps de séjour	238
1.1.1.	Bilans matière et carbone	238
1.1.2.	Analyse du catalyseur et consommation d'hydrogène	240
1.1.3.	Réactivité et caractérisations moléculaires des phases liquides et gazeuses	241
1.2. Effe	et de la température	243
1.2.1.	Bilans matière et carbone	243
1.2.2.	Analyse du catalyseur et consommation d'hydrogène	245
1.2.3.	Réactivité et caractérisations moléculaires des phases liquides et gazeuses	
1.3. Effe	et du catalyseur et de la nature du gaz	247
1.3.1.	Effet à iso-température et temps de réaction	247
1.3.2.	Conversion sous N ₂ sans catalyseur en fonction de la température	250
1.4. Нуа	roconversion d'une bio-huile : synthèse	253
2. Effet du	u guaiacol	255
2.1. Effe	et des proportions Bio-huile / augiacol	
2.1.1.	Bilans matière et limites de l'étude	
2.1.2.	Réactivité et caractérisation moléculaire des phases liquides et gazeuses	
2.1.3.	Conclusions intermédiaires	259
2.2. Con	oversion du mélange Bio-huile/guaiacol au cours du temps	
2.2.1.	Bilans matière et carbone	
2.2.2.	Analyse du catalyseur et consommation d'hydrogène	261
2.2.3.	Réactivité et caractérisation moléculaire des phases liquides et gazeuses	
2.3. Effe	et de la température	
2.3.1.	Bilans matière	
2.3.2.	Analyse du catalyseur et consommation d'hydrogène	
2.3.3.	Réactivité et caractérisations moléculaire des phases liquides et gazeuses	
2.4. Effe	et de la présence du catalyseur et de la nature du gaz	269
2.4.1.	Réactivité et caractérisations moléculaires des phases liquides et gazeuses	
2.5. Нуа	roconversion d'un mélange bio-huile/guaiacol : synthèse	271
2.5. Hya 3. Caracte	roconversion d'un mélange bio-huile/guaiacol : synthèse érisation des macromolécules	271
2.5. Hya 3. Caracte 3.1. Frac	froconversion d'un mélange bio-huile/guaiacol : synthèse é <mark>risation des macromolécules</mark> ctionnement par chromatographie d'exclusion stérique	271273
2.5. Hya 3. Caracta 3.1. Frac 3.2. Ana	droconversion d'un mélange bio-huile/guaiacol : synthèse é <mark>risation des macromolécules.</mark> ctionnement par chromatographie d'exclusion stérique alyse par RMN 1 et 2D	271 273 273 275

Introduction

Les Chapitres III à V ont présenté les études de la conversion des molécules modèles seules ou en mélanges. Malgré la complexité physico-chimique des effluents séparés en fin de réaction, la stratégie analytique a permis la description de tendances concernant la production de composés de haute masse moléculaire. Les études de molécules modèles ont confirmé l'existence de réactions rapides dès la période de montée en température du réacteur. L'étude progressive des mélanges a permis d'identifier les contributions majeures des familles chimiques réactives tels que les sucres, les aldéhydes et les cétones.

Comme l'illustrent l'étude bibliographique du Chapitre I ainsi que l'essai de conversion d'une bio-huile de pyrolyse de résidus forestiers présentée à l'issue du Chapitre II, l'analyse des phases liquides produites est un enjeu fondamental pour la compréhension du procédé. En s'appuyant sur l'expérience acquise, ce dernier Chapitre aura pour objectif de proposer une étude de l'hydroconversion catalytique de la bio-huile en appliquant systématiquement la méthodologie développée précédemment.

La première partie de ce Chapitre sera notamment dédiée à l'étude de l'effet du temps et de la température lors de la conversion de la bio-huile. Dans une seconde partie et grâce aux constatations du Chapitre V, l'étude sera comparée lors de l'ajout du guaiacol dans la charge. Enfin, une dernière partie aura pour objectif de présenter une description plus fine des macromolécules formées à travers le couplage d'analyses spécifiques telles que la SEC, la RMN ¹³C ou ¹H et la HSQC.

1. Conversion d'une bio-huile

Cette première partie se penchera sur la compréhension de la conversion d'une bio-huile de pyrolyse de résidus forestiers sans solvant, notamment, selon le temps et la température de réaction. Par ailleurs, l'effet du catalyseur et de la nature du gaz introduit sera discuté. En condition d'hydroconversion catalytique, la charge étudiée sera systématiquement composée de 150 g de bio-huile ainsi que de 15 g de catalyseur NiMo/Al₂O₃ réduit sous une pression totale de 13 MPa assurée par l'introduction d'hydrogène. Enfin, le paragraphe 1.4 sera dédié à une synthèse des résultats.

1.1. Effet du temps de séjour

De manière analogue à l'étude du mélange de molécules modèles présentée lors du Chapitre V, l'étude de l'effet du temps de séjour a été effectuée à 250°C en condition d'hydroconversion catalytique. Quatre temps de contact ont été étudiés : 0 (noté t0), 30 min, 1 h et 3 h.

1.1.1. Bilans matière et carbone

En accord avec les études de Venderbosch et al.^[200], les quatre tests ont systématiquement produit un effluent liquide composé d'une phase aqueuse légère, d'une phase organique lourde ainsi que d'une phase issue du lavage du réacteur. La Figure 202 reporte l'évolution des masses des effluents en fonction du temps de contact.



Figure 202 : Bilans matière obtenus après la récupération des effluents provenant de l'HDC d'une bio-huile à 250°C

L'augmentation sensible de la production de gaz (hors hydrogène) est une indication de la conversion de la bio-huile y compris après 1 h de test. Les effluents liquides représentent entre 95,3 et 90,8 m/m% du bilan matière respectivement à t0 et 3 h de réaction. Ainsi, les bilans matière obtenus permettent la récupération de 95 m/m% de la charge.

Ces bilans satisfaisant ne doivent cependant pas occulter les difficultés de récupération des effluents de par leur viscosité élevée. En moyenne, 54,2 m/m% des effluents liquides sont récupérés via le lavage à l'acétone du réacteur. Les phases brutes aqueuses et organiques sont produites en quantités stables au cours du temps respectivement à hauteur de 26,1 et 15,1 m/m% du bilan.



Ces trois phases liquides contiennent l'essentiel du carbone introduit comme l'indique la Figure 203.

Figure 203 : Bilan carbone global obtenu après la récupération des effluents provenant de l'HDC d'une bio-huile à 250°C pendant 1 h

Ainsi, pour 62,4 g d'équivalent carbone introduit, 89,0 m/m% du carbone se retrouvent dans les trois phases liquides. La phase gazeuse et le catalyseur (seule phase solide) représentent respectivement, dans ces conditions, 3,8 m/m% et 2,3 m/m% du carbone introduit.

Le diagramme de Van Krevelen (cf. Figure 204) a permis de mettre en évidence l'effet du temps de contact sur la composition des effluents. Cette Figure reporte aussi les ratios atomiques de la bio-huile de référence (base sèche).



Figure 204 : Diagramme de Van Krevelen des phases organiques et aqueuses ex-HDC d'une bio-huile (250 °C) en fonction du temps de contact

La démixtion observée dès la montée en température est confirmée par les rapports atomiques fortement différents. La variation des ratios atomiques des phases organiques (points pleins) est significative au regard du carré d'incertitude. Ceci confirme l'importance des premières minutes lors desquelles 23,8 m/m% de l'oxygène contenu dans la bio-huile brute sont séparés de la phase organique dès 30 min. A 3 h de réaction, la phase organique est alors composée par 17,3 m/m% d'oxygène. Ainsi, on constate non seulement une désoxygénation mais aussi une déshydrogénation qui oriente vers des produits insaturés (type aromatique). En effet, en considérant le diagramme de Van Krevelen général (cf. Figure 19 du Chapitre I), la composition élémentaire des phases organiques s'apparente à celle de la lignine. Ce point sera discuté en partie 3 de ce Chapitre.

Les phases aqueuses s'avèrent plus sensibles à l'hydroconversion avec une augmentation importante du ratio H/C entre 30 et 60 min de réaction suggérant une augmentation des composés insaturés mais fortement oxygénés.

1.1.2. Analyse du catalyseur et consommation d'hydrogène

Analyse texturale

Les analyses élémentaires des catalyseurs usés indiquent l'encrassement du catalyseur, notamment lors de la première heure de réaction avec un dépôt de carbone passant de 4,2 à 8,4 m/m% entre t0 et 30 min. Le test à 3 h de réaction induit un cokage plus important (10,7 m/m%). Cette prise en masse est essentiellement localisée au sein des mésopores qui perdent 51,5 % de leur volume au cours de la première heure de test (Figure 205 [A]). La Figure 205 [B] présente une distribution bimodale décalée dans le domaine mésoporeux (entre 2 nm et 50 nm), en accord avec les multiples analyses présentées lors de l'étude de la conversion du D-glucose (Chapitre III) ou encore du mélange global à 4 composants (Chapitre V). Pour ces catalyseurs usés, la surface BET n'évolue pas significativement avec une valeur moyenne de 123 contre 132 m²/g pour le catalyseur frais.



Figure 205 : Analyse texturale des catalyseurs ex-HDC d'une bio-huile (250°C) au cours du temps. [A] : Volumes poreux [B] : Distribution poreuse (Méthode BJH à la désorption)

Analyse de la phase métallique

Le calcul par la loi de Scherrer révèle une nouvelle fois la présence de cristallites dont le diamètre moyen en volume s'élève à 235 Å dès 15 min de réaction. Ces particules sont cependant rares et donc difficiles à observer par microscopique STEM dont deux clichés sont reportés sur la Figure 206.



Figure 206 : Clichés par microscopie STEM-HAADF de catalyseurs ex-HDC d'une biohuile (250°C) [A] t0 ; [B] 1 h

Contrairement aux clichés présentés sur la Figure 95 du Chapitre III, cette analyse n'a pas permis l'observation de cristallites de Ni⁰. Le cliché [A] pointe sur un domaine à isoteneur en éléments Ni et Mo contrairement au cliché [B] pointant sur une cristallite dont la composition en Mo est de 82.1 at.% (contre 6,4 at.% de Ni et 7,7 at.% de Mo pour le catalyseur frais). Cette forte concentration témoigne d'une ségrégation entre les deux éléments métalliques mais reste sporadique sur l'ensemble du catalyseur. Il est important de souligner le caractère fortement dépendant de l'échantillonnage effectué ainsi que de l'analyse chimique non statistique ne permettant pas de conclure sur une quelconque tendance à l'échelle du lit de catalyseur.

Enfin, l'analyse par DRX n'a pas révélé la présence de Boehmite AlO(OH) ce qui indique une bonne résistance du support.

Consommation en hydrogène

La consommation en hydrogène passe de 6,9 à 17,0 mol% entre t0 et 1 h de réaction. Le test à 3 h de réaction présente une consommation de 20,4 mol% confirmant les analyses présentées par le diagramme de Van Krevelen (cf. Figure 204). Cette stabilisation des réactions consommatrices d'hydrogène à partir de 1 h de réaction sera discutée lors de l'analyse des phases liquides.

1.1.3. Réactivité et caractérisations moléculaires des phases liquides et gazeuses

Analyses des composés de haute masse moléculaire

De manière analogue à l'étude du mélange de molécules modèles, la phase liquide a fait l'objet d'analyses SEC permettant de rendre compte de la présence globale de macromolécules. Tous les signaux présentés lors de cette partie sont normalisés à 100 mg d'échantillon introduit ainsi qu'aux teneurs en eau résiduelles (cf. Eq. (25)). La Figure 207 reporte le profil de la bio-huile avant hydroconversion ainsi que les effluents aqueux et organiques récupérés pour chaque temps de séjour. La Figure 207 [A] et [B] correspond respectivement aux signaux des détecteurs RI et UV 254 nm.



Figure 207: Distribution de masses moléculaires par chromatographie SEC détection [A] RI et [B] UV254 nm. HDC d'une bio-huile (250°C) au cours du temps

Le profil de la bio-huile initiale (en rose) contient ainsi des composés dont la masse molaire s'élève au maximum à 2000 g/mol éq. PS. Ces espèces, quantifiées aussi bien par RI que par la longueur d'onde UV à 254 nm, sont de nature aromatiques et/ou carbonylées.

L'étude des effluents de l'hydroconversion catalytique confirme la rapidité de production d'espèces de haute masse moléculaire observée lors de la conversion des mélanges de molécules modèles. Une production dépassant les limites de ségrégation des colonnes est ainsi observée en phase organique dès t0. Les profils présentent un continuum (en RI et UV 254 nm) dont les variations sont similaires entre les temps de séjour suggérant la stabilité globale des macromolécules à l'hydroconversion.

Par ailleurs en phase aqueuse, la similitude avec les profils obtenus via les mélanges de molécules modèles (cf. Figure 176 et Figure 177), est une nouvelle fois observée à travers des masses moléculaires maximales ne dépassant pas 1000 g/mol éq. PS.

Analyses moléculaires des phases liquides

Au regard de la production intense de molécules de haute masse moléculaire et grâce à l'étude de cas présentée dans le Chapitre II (partie 4.2), la considération d'une analyse moléculaire par GC ou GCxGC ne permettrait qu'une analyse partielle des molécules converties. Afin de pallier à cette insuffisance de détection, la technique de spectroscopie ¹³C RMN du carbone sera utilisée.

Cette analyse a été appliquée pour les effluents aqueux et organiques permettant de dresser une distribution des fonctions chimiques (cf. déplacements chimiques caractéristiques au Tableau 26 du Chapitre II). La Figure 208 reporte par ailleurs l'analyse de la charge (bio-huile de référence). Compte tenu des difficultés rencontrées pour l'exploitation dans les gammes de carbones aromatiques C-C et C-H, celles-ci ne seront pas différenciées. Cette incertitude a été aussi rencontrée pour les espèces acides et cétones/aldéhydes à partir des déplacements chimiques supérieurs à 165 ppm. L'analyse de la bio-huile introduite sera par ailleurs indiquée par la notation « 100% BO ».



Figure 208 : Analyses ¹³C RMN des phases [A] organique et [B] : aqueuses ex-HDC d'une bio-huile (250°C) au cours du temps

La bio-huile de référence est ainsi composée à 13,5 at.% de carbones aliphatiques ($C_{aliphatiques}$ carbonecarbone) ainsi que par 32,3 at.% de carbones de type $C_{aliphatique}$ -O. Compte tenu de la faible détection des hydrocarbures par GC et GCxGC, les carbones aliphatiques quantifiées par RMN ne sont pas présents au sein d'hydrocarbures légers et doivent nécessairement être inclus au sein de structures de plus haute masse moléculaire. Les phases organiques issues d'1 h d'hydroconversion sont composées à 38,5 at.% par des carbones aromatiques dont 11,7 at.% de carbones C_{aro} -O et 7,4 at.% de carbones liés à un groupement méthoxyl. En accord avec les observations de Boscagli^[203], ces C_{aro} -O sont clairement converties et progressivement substituées par des carbones aromatiques C-C et C-H représentant jusqu'à 52,2 at.% des carbones à 3 h de réaction. Ce résultat confirme l'importance des réactions de désoxygénation y compris après 1 h de réaction et la nature aromatique provenant des analyses élémentaires de la Figure 204.

Les analyses élémentaires des phases aqueuses sont aussi en accord avec les analyses RMN indiquant une majorité de carbonyles et d'aliphatiques C-C (83,4 at.% à 1 h de réaction). Ces observations seront comparées selon la température.

1.2. Effet de la température

De manière analogue à l'étude du mélange de molécules modèles présentée lors du Chapitre V, l'effet de la température a été étudié pour un temps de séjour de 1 h entre 200 et 300°C.

1.2.1. Bilans matière et carbone

Les réactions ont donné lieu à la récupération d'un effluent liquide composé d'une phase aqueuse, d'une phase organique ainsi que d'une phase de lavage du réacteur. La Figure 209 reporte l'évolution des masses des effluents en fonction de la température (charge liquide : 150 g, catalyseur : 15 g).



Figure 209 : Bilans matière ex-HDC d'une bio-huile (1 h) selon la température

Tout comme les bilans matière présentés dans la partie 1.1.1, la viscosité de la phase organique rend variable sa récupération. Ainsi, seule la somme des trois phases liquides sera discutée. La température a un impact significatif sur la production liquide qui chute de 11,3 m/m% entre 200 et 300°C. A l'inverse, la production massique gazeuse ainsi que la prise en masse du catalyseur augmentent entre ces deux températures. Selon ces distributions massiques, la température a un effet sur la répartition du carbone (Figure 210).



Figure 210 : Bilans carbone ex-HDC d'une bio-huile (1 h) en fonction de la température

Entre 200 et 300°C, le carbone contenu dans la phase gaz est multiplié par 3,6 ce qui coïncide avec la chute du carbone contenu dans les phases liquides. Ces phases gazeuses sont alors composées à 93 mol% de CO_2 dont la production molaire est multipliée par 5 entre les deux températures extrêmes. En phase aqueuse, le carbone ne représente en moyenne que 45 m/m% des éléments. Ce faible taux est compensé par une migration des espèces carbonées vers la phase organique (composée en moyenne de 70,9 m/m% de carbone) mais aussi par le phénomène de gazéification (cf. Figure 209 et Figure 210) et par un dépôt sur le catalyseur.

Les analyses élémentaires reportées sur le diagramme de Van Krevelen (cf. Figure 211) mettent en évidence l'effet de la température. Cette Figure reporte aussi les ratios atomiques de la bio-huile de référence (base sèche).



Figure 211 : Diagramme de Van Krevelen des phases organiques et aqueuses ex-HDC d'une bio-huile (1 h) en fonction de la température

En phase aqueuse, le passage de 200 à 300°C permet d'augmenter les ratios H/C de 1,77 à 2,22 et O/C de 0,72 à 0,78. En accord avec les études de Venderbosch et al.^[200], ces tendances sont la conséquence de la diminution de la teneur en carbone avec la température mais aussi de l'augmentation de la teneur en hydrogène. En phase organique, les ratios atomiques sont inclus dans le domaine des lignines pour les trois températures. L'accroissement de la température à 300°C favorise les réactions de désoxygénation (chute du ratio O/C) et d'hydrogénation (augmentation du ratio H/C).

1.2.2. Analyse du catalyseur et consommation d'hydrogène

La température a un effet tout aussi marquant sur le dépôt de carbone que sur les catalyseurs en passant de 6,9 à 8,6 m/m% entre 200°C et 300°C. A l'instar de l'étude à 250°C présentée précédemment, le bouchage du catalyseur est localisé exclusivement dans la mésoporosité avec une perte de 36,8 % de ce volume entre les deux températures extrêmes (cf. Figure 212).



Figure 212 : Analyse texturale des catalyseurs ex-HDC d'une bio-huile (250°C) au cours du temps. [A] : Volumes poreux ; [B] : Distribution poreuse (Méthode BJH à la désorption)

La formation de cristallite de Ni⁰ précédemment discutée à 250°C est par ailleurs observée à 200 et 300°C. Le cliché pris par microscopie STEM (cf. Figure 213 [A]) est un rare échantillon révélant la présence d'amas de Ni⁰ (ici à 97 at.%) après une réaction à 200°C. Une recherche approfondie pour le catalyseur usé à 300°C n'a pas démontré la présence de ces amas. Ceci est en contradiction avec les analyses DRX (cf. Figure 213 [B]) qui indiquent la présence de cristallites dépassant 300 Å (en volume) à cette température. Ceci confirme une nouvelle fois le caractère sporadique de la formation d'amas de Ni⁰.



Figure 213 : Analyse de catalyseurs ex-HDC d'une bio-huile (1 h) en fonction de la température [A] : Microscopie STEM-HAADF du catalyseur usé T = 200°C ; [B] : Calcul des cristallites de Ni^o par analyse Scherrer

D'autre part, l'analyse par DRX a confirmé la bonne résistance de l'alumine (absence de boehmite) y compris à 300°C. La prise en masse et la formation de ces cristallites semblent pénalisantes pour la fonction hydrogénante du catalyseur comme le montre la diminution de la consommation passant de 18,2 à 10,2 % de la quantité introduite entre 200°C et 300°C.

1.2.3. Réactivité et caractérisations moléculaires des phases liquides et gazeuses

Analyses des composés de haute masse moléculaire



Figure 214 : Distribution de masses moléculaires par chromatographie SEC détection [A] : RI, [B] : UV 254 nm. HDC d'une bio-huile (1 h) en fonction de la température

En phase organique (traits continus), l'augmentation de la température a un impact sur la production des macromolécules comme le montre la croissance de l'intensité du continuum compris entre 200 et 2000 g/mol éq. PS. Par ailleurs, la Figure 214 [B] indique une variation de production pour les composés aromatiques et/ou carbonylés dans ce même domaine de taille.

Les phases aqueuses (traits discontinus) sont moins impactées par ce phénomène. Contrairement aux phases organiques, il est intéressant de noter la chute d'intensité des signaux avec la température. Cette diminution suggère l'appauvrissement en espèces carbonées de la phase aqueuse (cf. Figure 211).

Analyses moléculaire des phases liquides

L'effet de la température sur la distribution des carbones en phase aqueuse et organique a été analysé par ¹³C RMN (cf. Figure 215).





La variation de composition présentée par les SEC (cf. Figure 214) est confirmée par ¹³C RMN. En accord avec les observations de Boscagli^[203], nous constatons une augmentation significative de la proportion de C_{aromatique} des phases organiques avec la température (Figure 215 [A]). Cette augmentation est accompagnée par une diminution des carbones aliphatiques et carbonyles. En phase aqueuse (Figure 215 [B]), ces mêmes observations sont valables avec l'augmentation de 33 at.% de la teneur en espèces aliphatiques.

Compte tenu des analyses élémentaires de ces phases ainsi que de la chute de consommation d'hydrogène observée avec la température, il est peu probable que cette désoxygénation provienne de réactions d'hydrogénolyses mais suggère la prédominance de réactions de craquage (type hydrolyse acido-catalysées). Cette hypothèse induirait la formation d'espèces de faible masse moléculaire par ailleurs détectées par SEC (cf. Figure 214). Ainsi, l'effet du catalyseur et de l'hydrogène sera évalué lors de la prochaine ci-après.

1.3. Effet du catalyseur et de la nature du gaz

La sélectivité des voies réactionnelles mettant en jeu des réactions d'hydrogénation ou d'hydrogénolyse (dont l'hydrodésoxygénation) sera discutée dans cette partie. La Figure 216 présente les conditions expérimentales étudiées.



Figure 216 : Points expérimentaux présentés pour la détermination de l'effet du catalyseur et de la nature du gaz

Dans un premier temps, une étude à iso-conditions de température (250°C) et de temps de réaction (1 h) sera présentée (cf. Figure 216 [A]). Les résultats en conditions d'hydroconversion catalytique seront confrontés aux deux tests sous azote (en conservant Ptot = 13 MPa) avec et sans catalyseur. Dans un second temps (cf. Figure 216 [B]), les conditions « sous azote sans catalyseur » seront comparées en fonction de la température à 1 h de réaction aux essais sous hydrogène.

1.3.1. Effet à iso-température et temps de réaction

Bilans matière et analyses élémentaires

Les effluents des deux tests sous azote (cf. Figure 216 [A]) ont fait l'objet d'un post-traitement similaire à celui réalisé en conditions d'HDC. Les bilans matière issus de ces tests n'ont pas présenté de divergences significatives et ne seront pas présentés ici (pour HDC : cf. Figure 209 à 250°C). L'analyse élémentaire présentée sous la forme d'un diagramme de Van Krevelen (cf. Figure 217) a cependant mis en évidence de l'effet positif des conditions d'HDC.



Figure 217 : Diagrammes de Van Krevelen des phases organiques et aqueuses. Effet du catalyseur et de la nature du gaz lors de la conversion d'une bio-huile (1 h, 250°C)

Le test sous N_2 en présence de catalyseur a montré une certaine similitude de composition avec le test en conditions d'hydroconversion catalytique. Les effluents organiques présentent respectivement 12,3 at.% d'oxygène et 9,5 at.% d'oxygène (base sèche). Les phases aqueuses issues de ces deux tests présentent une désoxygénation similaire mais avec un ratio H/C plus élevé pour le test en conditions d'hydroconversion catalytique (+ 16,2 at.% d'hydrogène).

La phase organique issue du sous N_2 - sans catalyseur présente un ratio atomique O/C de 0,38 induit par une teneur en oxygène de 13,4 at.% combinée à une teneur en carbone exceptionnellement basse (34,6 at.%). Ce point résulte uniquement de la démixtion de la phase aqueuse et par l'occurrence de réaction en phase homogène. Les études présentées au Chapitre V ont montré que ces réactions pouvaient, par exemple, produire quantitativement du CO₂ et du CO. Afin d'évaluer cette dernière hypothèse, le prochain paragraphe présentera le dosage des phases gazeuses obtenues.

Analyse des phases gazeuses

La Figure 218 présente la production molaire quantifiée pour les trois phases gazeuses.



Figure 218 : Analyse des phases gazeuses. Effet du catalyseur et de la nature du gaz lors de la conversion d'une bio-huile (1 h, 250°C)

A l'issu des tests en conditions d'HDC et « sous N_2 sans catalyseur », le CO_2 qui représente 94 mol.% des phases gazeuses, est donc un composé produit par des réactions en milieu homogène. Cette observation confirme la tendance décrite lors de l'étude similaire du mélange de molécules modèles (cf. Chapitre V partie 3).

La composition de la phase gazeuse produite lors de la conversion sous azote en présence de catalyseur montre une croissance de CO_2 comparé au test en conditions d'hydroconversion catalytique.

Cette augmentation est une nouvelle fois similaire à celle observée dans le cadre du mélange de molécules modèles (cf. Chapitre V partie 3). Pour l'essai sous N_2 en présence de catalyseur, la production d'hydrogène (et de CO_2) in-situ, supposée provenir de la réaction de Water-Gas-Shift, est de 0,005 mol. Cette quantité reste significative mais s'approche de la limite de détection de l'analyseur GC-TCD pour ce composé (0,002 mol). Ainsi, compte tenu des limites expérimentales et des cinétiques mises en jeu, ce point ne sera pas abordé plus avant.

Analyses des composés de haute masse moléculaire

La Figure 219 [A] et [B] présente respectivement les signaux des détecteurs RI et UV 254 nm pour les effluents organiques et aqueux.



Figure 219 : Distribution de masses moléculaires par chromatographie SEC [A] : détection RI, [B] : détection UV254 nm. Effet du catalyseur et de la nature du gaz lors de la conversion d'une bio-huile (1 h, 250°C)

En phase organique, alors que la détection RI (Figure 219 [A]) ne présente pas de variation significative des intensités, le détecteur UV 254 nm (Figure 219 [B]) permet l'observation d'écarts dans la gamme de masses moléculaires supérieures à 800 g/mol éq. PS. En effet, les tests sous azote présentent alors des intensités plus faibles et un retour à la ligne de base avant la limite de ségrégation de la SEC suggérant une production globale de macromolécules (aromatiques/carbonyles) de plus faible masse moléculaire que sous hydrogène. Une tendance similaire avait été observée dans le cadre de l'étude de l'effet de la température (partie 1.2.3) et avait abouti à l'observation de réaction de craquage par le croisement des intensités des signaux SEC et des analyses ¹³C RMN.

La prochaine partie aura pour objectif la description des résultats provenant de cette technique analytique.

Analyses moléculaire des phases liquides



Figure 220 : Analyses ¹³C RMN des phases [A] organiques et [B] : aqueuses. Effet du catalyseur et de la nature du gaz lors de la conversion d'une bio-huile (1 h, 250°C)

La modification des conditions opératoires a un impact significatif sur la répartition des atomes de carbones de la phase organique. Alors que le test en condition d'hydroconversion catalytique contient 62,7 at.% de carbone aromatique (somme de toutes les carbones aromatiques), les tests sous azote avec et sans catalyseur n'en contiennent respectivement plus que 57,4 et 49,2 at.%. Cette chute significative est alors compensée par l'augmentation de la production en espèces aliphatiques et en carbonyles (test N₂/sans cata.). Cette tendance est cohérente avec la chute des intensités observée en SEC-UV 254 nm (cf. Figure 219 [B]) et suggère la production globale d'espèces de plus faible masse moléculaire.

En phase aqueuse, la relative stabilité de la composition globale est concordante avec celle observée en SEC (cf. Figure 219).

1.3.2. Conversion sous N₂ sans catalyseur en fonction de la température

Dernière étape de l'étude de la conversion d'une bio-huile, cette partie aura pour objectif de comprendre l'influence de la température sous N_2 et sans catalyseur à 1 h de réaction.

Bilans matière

La Figure 221 présente les bilans matière issus de la conversion sous N_2 sans catalyseur d'une biohuile pendant 1 h aux trois températures.



Figure 221 : Bilans matière provenant de la conversion sous N_2 /sans cata. d'une biohuile en fonction de la température pendant 1 h

Les tests à 200 et 250°C ont conduit à un effluent liquide composé d'une phase organique et aqueuse brutes ainsi que d'une phase provenant du lavage du réacteur. Le test à 300°C est drastiquement différent et ne présente pas de recette liquide organique récupérable directement lors du déchargement du réacteur mais 78 g de résidus solides. Les phases liquides obtenues sont alors partagées entre une phase aqueuse (70,5 m/m% des effluents liquides) et une phase provenant du lavage du réacteur et du solide (29,5 m/m% des effluents liquides). Pour ce test, malgré cette production intense de résidus solides, le bilan boucle à 95,3 m/m%.

Analyse des phases gazeuses

Les analyses (GC-FID/TCD) des phases gazeuses pour les trois températures sont présentées par la Figure 222 et sont confrontées à celles obtenues à l'issue des tests d'hydroconversion catalytique correspondants.



Figure 222 : Analyse des phases gazeuses obtenues par l'HDC et sous N₂/sans cata. à 1 h selon la température

Les analyses aux trois températures confirment les observations de la Figure 218 et la production du CO_2 en milieu homogène. Lors de l'étude de la conversion du D-glucose sous N_2 et sans catalyseur (partie 1.3 au Chapitre III), cette production avait été notamment expliquée par la décarboxylation d'acides.

Analyses phases liquides

Cette tendance est aussi remarquable vis à vis de la production de macromolécules solubilisées en phases liquides reportée sur la Figure 223. Compte tenu du bilan matière présenté sur la Figure 221, seuls les effluents provenant de la conversion de la bio-huile à 200 et 250°C seront présentés.



Figure 223 : Distribution de masses moléculaires par chromatographie SEC-RI. Effet de la température sous N_2 /sans cata. pendant 1 h
Cette figure est à comparer avec la Figure 214 [A] qui montraient les variations similaires en condition d'hydroconversion. En phase aqueuse entre 200 et 250°C, on observe une chute des intensités des composés dont la masse molaire est comprise entre 100 et 700 g/mol éq. PS. Cette chute est légèrement compensée par une augmentation des intensités au delà de 300 g/mol éq. PS en phase organique à 250°C.

Pour aller plus loin dans la caractérisation des phases liquides, le prochain paragraphe traitera de l'analyse par ¹³C RMN des effluents obtenus à 200 et 250°C (cf. Figure 224).

■ Aliphatique C-C ■ Aliphatique C-O ■ Méthoxy ■ Aromatique C-H et C-C ■ Aromatique C-O ■ Carbonyles



Figure 224 : Analyses ¹³C RMN des phases [A] organiques et [B] aqueuses. Effet de la température sous N_2 /sans cata. à 250°C pendant 1 h

La proximité des résultats analytiques de la Figure 224 est inattendue compte tenu des fortes divergences observées sur cette plage de température en condition d'hydroconversion catalytique (cf. Figure 215). Bien que les analyses SEC présentent une variation entre 200 et 250°C, l'absence de variations significatives par ¹³C RMN limite l'exploitation de ces deux résultats. Cependant, la production colossale de résidus solides à 300°C indique l'existence d'une zone où la solubilité des macromolécules est insuffisante en phase organique.

Composition du résidu solide

La composition élémentaire et la distribution du carbone atomique du résidu ont été analysées et reportées respectivement sur la Figure 225 [A] et [B].



Figure 225 : Analyses [A] élémentaires et [B] ${}^{13}C$ RMN du solide provenant de la conversion sous N₂/sans cata. de la bio-huile à 300°C pendant 1 h

Constitué par 74 m/m% de carbone et 20 m/m% d'oxygène, le solide présente 70 at.% de carbone aromatique. Ceci est remarquablement cohérent avec la constitution des résidus solides produits par le mélange de molécules modèles indiquée notamment sur la Figure 197 du Chapitre V.

La partie 3 de ce Chapitre sera dédiée à la caractérisation des macromolécules solubles précurseur de ces résidus. Ce paragraphe clos l'étude de la conversion d'une bio-huile et sera suivie par la synthèse des résultats.

1.4. Hydroconversion d'une bio-huile : synthèse

Deux études en d'hydroconversion catalytique ont été présentées. Le Tableau 51 regroupe les informations principales issues des analyses par ¹³C RMN (en pourcentages atomiques) et SEC/RI-UV des phases liquides. Le tableau synthétise l'effet de la température (à 1 h) et du temps (à 250°C) de réaction pour les phases aqueuses et organiques.

	Effet de la température entre 200 et 300°C (t = 1 h)		Effet du temps de réaction de t0 à 3 h (T = 250°C)	
	Phase	Phase	Phase	Phase
	organique	Aqueuse	organique	Aqueuse
Aliphatiques C-C	28	7 54	21	7 46
^{H₂} _R ∕C∕ ^P	A 19	36	A 15	21
Aliphatiques C-O	6	18		
R [∠] ^E ² O [−] ^R	A 1	A 7	$2 \longleftrightarrow 1$	$11 \longleftrightarrow 10$
Méthoxyl				
CH3-O	14 > 14	$3 \longleftrightarrow 1$	11 \leftarrow 11	$2 \longleftrightarrow 1$
Aro. C-H et C-C	43		52	
ſ [™] Ę [™] ſ [™] Ę [™] R	7	$2 \longleftrightarrow 4$	7	$4 \iff 2$
	17		21	
Aro. C-O	16		15	
C ⁰ _R	A 10	$2 \longleftrightarrow 2$	A 8	$3 \longleftrightarrow 3$
Carbonyles	20	38	29	47
Cétone/aldéhyde/acides/ester				
O B∽Œ́`R'	12	32	12	37
	Augmentation	des espèces	Formation de	macromolécules
	aromatiques et	carbonyles entre	dès la montée	en température.
Macromolécules en phase	300 et 1000 g/mol éq. PS		Forte contribution des espèces	
organique	provenant de	réactions de	aromatiques e	et carbonyles.
	craquage (hydrolyse acide) ou		Masse molécula	aire maximale :
	d'hydrogénolyse		6000 g/mol éq. P	S.

Nota : Les nombres encadrant les flèches correspondent aux pourcentages atomiques issus des analyses ¹³C RMN pour les tests expérimentaux extrêmes.

Tableau 51 : Résumé des analyses des phases liquides issues de l'HDC d'une bio-huile

En accord avec les tendances de la littérature, cette étude a ainsi confirmé la production de **macromolécules dès les premières minutes de l'hydroconversion**. Malgré un temps de réaction long, ces structures sont réfractaires à des réactions d'hydrogénolyse ou d'hydrolyse à 250°C. Cependant, les analyses ¹³C RMN confirment la désoxygénation globale de la phase organique observée par ailleurs via les analyses élémentaires. Cette désoxygénation concerne aussi bien les

groupements aromatiques qu'aliphatiques. La température a un effet plus significatif sur les macromolécules de par l'augmentation des intensités des espèces aromatiques et carbonyles entre 300 et 1000 g/mol éq. PS. A 300°C, la désoxygénation est alors importante au vu de la production d'aromatiques non oxygénés. Cependant, la viscosité importante de la phase organique obtenue, causée par la présence de macromolécules supérieures à 5000 g/mol éq. PS, ne permet pas son utilisation et nécessite une conversion approfondie.

Enfin, la conversion sous N_2 sans catalyseur a montré le caractère non négligeable des réactions d'hydrolyse et de déshydratation à 250°C (acido-catalysées en milieu homogène). A 300°C, la production intense de résidus solides confirme les observations de la littérature. Suite à ces constatations et à celles du Chapitre V, l'effet du guaiacol sera étudié dans les mêmes conditions opératoires.

2. Effet du guaiacol

L'effet d'un solvant lors de l'hydroconversion catalytique d'une bio-huile a fait l'objet d'études rappelées au Chapitre I (partie 3.2.4). Dans le cadre de cette thèse, la stratégie analytique développée sera mise en œuvre afin de discuter l'apport du solvant choisi.

Les études des mélanges de molécules modèles présentées aux Chapitres IV et V ont démontré l'effet bénéfique du guaiacol sur la limitation de résidus solides. Dans un premier temps, ce composé sera donc introduit à différentes teneurs (partie 2.1). Cette partie se bornera pour certains aspects à des constatations qualitatives afin de détailler plus précisément l'effet des conditions opératoires (temps / température) ainsi que du catalyseur et de la nature du gaz dans la partie 2.2. Enfin, la partie 2.5 synthétisera l'ensemble de ces résultats via la comparaison des voies réactionnelles identifiées lors de la conversion d'une bio-huile seule.

2.1. Effet des proportions Bio-huile / guaiacol

Cette partie a pour objectif la présentation de l'effet du guaiacol ajouté à hauteur de 25 m/m% ainsi que de 50 m/m% dans la charge. Les tests d'hydroconversion ont été effectués sous une pression totale de 13 MPa avec initialement 150 g de charge liquide et 15 g de catalyseur.

2.1.1. Bilans matière et limites de l'étude

Afin de présenter une étude systématique sur l'effet de la teneur en guaiacol, six tests expérimentaux ont été effectués par mélange (cf. Figure 226).



Figure 226 : Tests d'HDC des mélanges bio-huile/guaiacol

L'ajout de 25 m/m% de guaiacol dans la charge conduit à la formation d'une phase organique expansée remontant dans les canalisations surplombant le réacteur. Ce phénomène cause le bouchage de l'évent et oblige une ouverture du réacteur sous pression (< 0,5 MPa). Cette surpression d'hydrogène est problématique pour la sécurité de l'opération et provoque un débordement intense lors du déchargement. Ces pertes importantes remettent en question la caractérisation de la phase liquide et notamment le calcul du taux de conversion en guaiacol, un paramètre prépondérant pour la compréhension de son rôle. Ce paragraphe sera donc centré sur les tests effectués à 250°C pendant 1 h pour lesquels les pertes expérimentales sont au moins inférieures à 10 m/m%.

Les trois charges testées ont formé une phase aqueuse, une phase organique ainsi qu'une phase issue du lavage du réacteur. La Figure 227 reporte les bilans matière en fonction de la teneur en guaiacol

introduite dans la charge. Les tests issus de la conversion de la bio-huile seule seront notés « 100 % BO » (pour 100 % Bio-Oil).



Figure 227 : Bilans matière provenant de l'HDC de mélanges bio-huile/guaiacol à 250°C pendant 1 h

L'ajout de guaiacol a un effet significatif sur les quantités en « liquide brut » (composé d'une phase aqueuse et organique). L'amélioration de la récupération est due à la diminution de la viscosité de la phase organique passant de 1700 Cst à 19 Cst (à 40°C) issues respectivement des tests sans et avec 50 m/m% de guaiacol. L'obtention d'un liquide organique fluide diminue la quantité récupérée lors du lavage du réacteur et de ses internes. Cependant, la somme des phases liquides de chaque test reste relativement stable et correspond entre 92,7 et 97,1 m/m% du bilan matière.

L'ajout du solvant a un effet sur la production de gaz qui passe de 5,9 à 1,9 m/m% du bilan respectivement pour les tests sans et avec 50 m/m% de guaiacol. Cette diminution est concordante avec les études des molécules modèles (Chapitres III et IV) montrant la faible production de gaz issue de la conversion du guaiacol dans ces conditions. Les analyses des gaz ont aussi permis de calculer la consommation en hydrogène qui passe de 17,0 mol.% à 20,9 mol.% pour les tests sans et avec 50 m/m% de guaiacol.

2.1.2. Réactivité et caractérisation moléculaire des phases liquides et gazeuses

Dosage du guaiacol et de ses produits de conversion

Le dosage du guaiacol et de ses produits de conversion par GC-FID a été mentionné au cours du Chapitre V. Ces composés peuvent être présents dans la bio-huile et suite à la conversion d'autres espèces aromatiques (ex. anisole produisant du phénol). La Figure 228 présente le dosage des produits cibles (guaiacol et 1,2-benzènediol) pour les effluents liquides des trois charges comparées.



Figure 228 : Dosage [A] du guaiacol; [B] du 1,2-benzènediol dans les effluents liquides ex-HDC à 250°C pendant 1 h selon les mélanges bio-huile/guaiacol

La Figure 228 montre la bio-huile hydroconvertie n'est que peu constituée de guaiacol et de 1,2benzènediol. Ainsi, ces deux composés proviennent uniquement du guaiacol dans le cas des tests l'incluant à 25 et 50 m/m%. La partie 2.2 détaillera ces analyses en fonction du temps et de la température d'hydroconversion catalytique.

Analyses des composés de haute masse moléculaire

La formation de macromolécules a été observée par les analyses SEC présentées sur la Figure 229. Les graphiques [A] et [B] correspondent respectivement aux signaux des détecteurs RI et UV 254 nm. Tous les signaux présentés lors de cette partie sont normalisés à 100 mg d'échantillon introduit ainsi qu'aux teneurs en eau et en guaiacol résiduels (cf. Eq. (25)). Les profils obtenus présentent pour les trois charges un continuum de variations similaires.



Figure 229 : Distribution de masses moléculaires par chromatographie SEC [A] : détection RI, [B] : détection UV 254 nm. Effet de la teneur en guaiacol introduit lors de l'HDC d'une bio-huile (1 h, 250°C)

En phase organique, la détection RI présente une nette diminution des intensités notamment pour les espèces dont la masse moléculaire dépasse 1.000 g/mol. Cette chute est d'autant plus significative pour l'effluent organique issu du mélange à 50 m/m% de guaiacol. Ainsi, cet effluent présente un retour à la ligne de base indiquant l'absence de macromolécules supérieures à 3.000 g/mol éq. PS. Le détecteur UV 254 nm (Figure 229 [B]) confirme cette tendance pour les espèces aromatiques et carbonyles. Les phases aqueuses présentent des variations analogues compte tenu du retour à la ligne de base du signal dès 500 g/mol éq. PS.

Analyses moléculaires des phases liquides

Compte tenu du manque d'information moléculaire fourni par l'analyse chromatographique, l'analyse ¹³C RMN a été une nouvelle fois utilisée. Cependant, la Figure 228 a montré qu'une partie importante du guaiacol introduit dans la charge n'était pas converti. Ces quantités importantes majoritairement en phase organique entrainent en ¹³C RMN la présence de 7 pics intenses caractéristiques du guaiacol. Ces pics majoritaires sont pénalisants pour la détection des déplacements chimiques voisins dont la résolution diminue (cf. Figure 230).



Figure 230 : Profil ¹³C RMN de phases organiques issues de la conversion du mélange Bio-huile/guaiacol à 50 m/m%. (1 h, 250°C)

Afin de ne tenir compte que des produits de réaction, les pics caractéristiques du guaiacol n'ont pas été intégrés dans la distribution atomique du carbone. Cette incertitude de caractérisation sera considérée lors de la description des variations des distributions présentées par la Figure 231.



Figure 231 : Analyses ¹³C RMN des phases [A] organiques [B] aqueuses. Effet de la teneur en guaiacol introduit lors de la conversion d'une bio-huile (1 h, 250°C)

Les analyses des phases organiques présentent les plus fortes variations de compositions. Alors que l'hydroconversion catalytique d'une bio-huile produit 19,1 at.% de carbone aliphatique C-C, le test contenant 50 m/m% de guaiacol dans la charge favorise ces carbones à hauteur de 28,1 at.%. Pour cette même charge, la distribution des carbones aromatiques oxygénés (carbones C_{aromatique}-O et méthoxy) diminue. Ces variations suggèrent une augmentation globale des réactions de désoxygénation et d'hydrogénolyse. Cette tendance est cohérente avec la chute des intensités observée en SEC-UV 254 nm (cf. Figure 229 [B]) et suggère la production globale d'espèces de plus faible masse moléculaire.

Compte tenu des incertitudes de mesures précitées, l'étude des phases aqueuses ne permet pas de conclure sur des variations de distribution des carbones. Les distributions sont globalement réparties entre les carbones aliphatiques et les carbonyles. Il est intéressant de noter une augmentation des carbones aliphatiques C-O au détriment des carbonyles suggérant l'occurrence de réactions d'hydrogénation de carbones C=O.

2.1.3. Conclusions intermédiaires

Les résultats comparatifs ont montré l'influence positive du guaiacol introduit lors de l'hydroconversion d'une bio-huile. Macroscopiquement, les effluents liquides présentent une viscosité proche de la bio-huile initiale ainsi qu'une prise en masse plus faible du catalyseur.

Cet effet positif est aussi observé par l'augmentation de 18,7 mol.% de la consommation en hydrogène ainsi que par la diminution sensible de la taille des macromolécules formées. Lorsque 50 m/m% de guaiacol est introduit dans la charge, les masses moléculaires maximales de ces composés sont divisées par deux suggérant l'existence de réactions d'hydrogénolyse et de désoxygnéation. L'occurrence de ces réactions est confirmée par ¹³C RMN indiquant de l'augmentation des carbones désoxygénées. Cependant, pour les charges contenant 25 m/m% de guaiacol, la formation d'une émulsion limite leur exploitation en fonction du temps et de la température.

De manière symétrique à l'étude de la conversion d'une bio-huile (partie 1), la compréhension du mélange choisi sera déclinée en trois parties permettant, dans un premier temps, la description des mécanismes réactionnels à 250° C jusqu'à 3 h en condition d'hydroconversion catalytique. Ces conditions seront conservées, dans un second temps, afin d'étudier l'effet de la température. Enfin, une troisième partie sera consacrée à la différentiation des voies réactionnelles en conditions d'HDC et sous N₂ sans catalyseur.

2.2. Conversion du mélange Bio-huile/guaiacol au cours du temps

L'effet du temps de séjour a été effectué à 250°C en condition d'hydroconversion catalytique. Quatre temps de contact ont été étudiés : 0 min (t0), 30 min, 1 h et 3 h.

2.2.1. Bilans matière et carbone

La Figure 232 reporte l'évolution des masses des effluents en fonction du temps. La phase liquide est constituée de la somme des phases aqueuse, organiques et de lavage du réacteur.



Figure 232 : Bilans matière issus de la conversion du mélange Bio-huile/guaiacol à 50 m/m% à 250°C en fonction du temps de contact

Contrairement aux effluents liquides en absence de guaiacol (cf. partie 1.1), les phases liquides brutes présentent une fluidité permettant leur récupération aisée en évitant une utilisation abondante d'acétone de lavage. Ainsi, les effluents provenant du lavage du réacteur et du catalyseur ne représentent en moyenne que 16,4 m/m% des bilans matière. De manière attendue suite aux bilans matière présentés sur la Figure 227, la phase gazeuse (hors hydrogène) représente moins de 2 m/m% des effluents à 3 h de réaction. Enfin, la prise en masse des catalyseurs usés n'évolue pas significativement (en moyenne 10,6 m/m% des masses de catalyseur initiales).

Les pertes de matière inférieures à 5 m/m% ont permis de calculer les bilans carbone dont la distribution pour le test effectué à 250°C pendant 1 h est présentée sur la Figure 233.



Figure 233 : Bilan carbone issu de l'HDC du mélange Bio-huile/guaiacol à 50 m/m% à 250°C pendant 1 h

Ainsi, pour 82,0 g d'équivalent carbone introduit (dont 61,9 m/m% par le guaiacol), 95,5 m/m% du carbone sont portés par les effluents liquides. La phase gazeuse et le catalyseur (seul effluent solide) représentent respectivement, dans ces conditions, 0,97 et 1,0 m/m% du carbone introduit à 3 h de réaction.

2.2.2. Analyse du catalyseur et consommation d'hydrogène

Analyse texturale

La Figure 234 présente les distributions poreuses des catalyseurs usés jusqu'à 3 h de réaction à 250°C.



Figure 234 : [A] Distributions poreuses (Méthode BJH à la désorption) ; [B] volumes poreux des catalyseurs ex-HDC du mélange Bio-huile/guaiacol (250°C) au cours du temps

Contrairement aux analyses des catalyseurs post-hydroconversion d'une bio-huile (cf. Figure 205), la présence du guaiacol au sein de la charge a un effet significatif sur le maintien de la mésoporosité des catalyseurs. Ainsi, à 1 h de réaction, la diminution de la mésoporosité est limitée à 36,3 % contre 51,5 % constatés avec une charge bio-huile dans ces conditions. Cette tendance est observée dès t0 indiquant la rapidité de ce phénomène. Pour ces catalyseurs usés, la surface BET n'évolue pas significativement et est en moyenne de 127 contre 132 m²/g pour le catalyseur frais.

Consommation d'hydrogène

Cet effet est par ailleurs bénéfique pour la consommation en hydrogène reportée par la Figure 235.



Figure 235 : Consommation en hydrogène observée lors de l'HDC d'une bio-huile et du mélange Bio-huile/guaiacol à 50 m/m% (250°C) au cours du temps

En présence de guaiacol, la consommation d'hydrogène est en moyenne 30 % supérieure à celle constatée lors de l'hydroconversion de la charge bio-huile. Ces résultats seront confrontés par la suite aux dosages du guaiacol et de ses produits.

2.2.3. Réactivité et caractérisation moléculaire des phases liquides et gazeuses

Analyses des composés de haute masse moléculaire

La Figure 236 présente l'évolution des continuums de masses moléculaires pour les phases organiques et aqueuses produites. La détection RI et UV 254 nm sera respectivement reportée par la Figure 236 [A] et [B]. Afin de comparer ces profils, les phases issues du mélange seront normalisées par la teneur en guaiacol dosée.



Figure 236 : Distribution de masses moléculaires par chromatographie SEC [A] : détection RI, [B] : détection UV254 nm. HDC du mélange Bio-huile/guaiacol à 50 m/m% (250°C) au cours du temps

Les phases organiques issues de la conversion du mélange présentent invariablement un continuum dont les masses moléculaires s'étendent jusqu'à 3000 g/mol éq. PS. De manière attendue, cette observation est aussi valide pour la détection UV 254 nm, suggérant l'implication forte du guaiacol (ou de ses produits de conversion) dans la formation de ces structures dès t0. En effet, en son absence, l'étude de la conversion de la bio-huile avait présenté des continuums dont les intensités et les masses moléculaires maximales dépassaient 5000 g/mol éq. PS. Cependant, il est important de noter la stabilité de ces structures au cours du temps suggérant leur nature réfractaire à l'hydroconversion.

Les phases aqueuses présentent des variations plus prononcées, compte tenu de la diminution des masses moléculaires maximales passant de 500 à 300 g/mol éq. PS entre t0 et 3 h de réaction. Ce phénomène, préalablement observé dans le cadre de l'hydroconversion de la bio-huile, avait été interprété comme provenant de la migration des espèces carbonées vers les phases organiques au cours du temps. Enfin, les effluents liquides provenant du mélange présentent systématiquement un pic caractéristique à 180 g/mol éq. PS observé à de nombreuses reprises lors de la conversion du mélange de molécules modèles et attribué à la présence de 1,2-benzènediol et autres produits de conversion du guaiacol. Ce pic, initialement en phase aqueuse s'équilibre avec la phase organique à des temps de réaction plus longs.

Les deux prochains paragraphes traiteront, d'une part de l'analyse des phases liquides par ¹³C RMN et d'autre part, de la conversion du guaiacol notamment en 1,2-benzènediol.

Analyses moléculaires des phases liquides

Les analyses ¹³C RMN sont présentées par la Figure 237 pour les phases organiques [A] et aqueuses [B]. A titre de comparaison, ces résultats seront confrontés aux profils présentés lors des tests de conversion de la bio-huile (cf. partie 1.1.3).



Figure 237 : Analyses ¹³C RMN des phases [A] organiques et [B] aqueuses. HDC du mélange Bio-huile/guaiacol à 50 m/m% (250°C) au cours du temps

En phases organiques, la somme des trois types de $C_{aromatiques}$ est relativement constante (aux incertitudes d'intégration près) en présentant à t0 65,2 at.% du carbone contre 52,8 at.% à 3 h de réaction. Cette stabilité est cependant à nuancer, compte tenu de l'augmentation du nombre des carbones C_{aro} -O en accord avec l'accroîssement du pic en SEC à 180 g/mol éq. PS observé par la Figure 236. Cette évolution est opposée au cas de la bio-huile seule (cf. Figure 208) et suggère l'impact non négligeable des produits de conversion du guaiacol sur cette gamme de déplacement chimique (formation de 1,2-benzènediol). Enfin, la stabilité des $C_{aliphatique}$ et $C_{carbonyle}$ corrobore une nouvelle fois les observations effectuées en SEC.

De manière attendue, la faible solubilité des espèces aromatiques en phase aqueuse permet de diminuer en moyenne à 6,9 at.% leur contribution. Les phases aqueuses présentent des variations de compositions plus significatives avec la croissance de 46,6 at.% des carbones C- $C_{aliphatiques}$ au détriment des carbones C $_{aliphatiques}$ -O (par exemple éther, alcool). La chute de 39,1 % des carbonyles confirme les observations des profils SEC-UV254 nm (cf. Figure 236 [B]). Cette faible proportion en carbonyles

(dont en moyenne 91,4 at.% sont des acides carboxyliques) au profit des carbones aliphatiques est révélatrice d'une augmentation des réactions de désoxygénation vis-à-vis de l'hydroconversion catalytique d'une bio-huile.

Conversion du guaiacol

La compréhension des mécanismes réactionnels en phase liquide nécessite de considérer la conversion du guaiacol. Au cours du Chapitre V (cf. partie 1.2.4), le suivi de sa conversion ainsi que de la production d'espèces détectables par GC-FID/MS a permis la description du rôle du guaiacol au cours du temps. La Figure 184 rassemble les taux de conversion en guaiacol ainsi que la proportion en carbone quantifié par GC-FID attribuable à ses produits. Comme précisé par la Figure 194, seul le 1,2-benzènediol a été produit significativement. Pour chaque temps de contact, les résultats correspondent à la somme des espèces dosées au sein des trois phases liquides.



Figure 238 : Conversion du guaiacol (carrés rouges) et de ses produits quantifiés par GC-FID (losanges bleus) issus de l'HDC du mélange Bio-huile/guaiacol à 50 m/m% (250°C) au cours du temps

Le taux de conversion en guaiacol atteint dès la montée en température 38,9 % puis 47,3 % à 30 min de réaction. Par la suite, les dosages révèlent une récupération du guaiacol en phase liquide correspondant à un taux de conversion de 41,8 % à 3 h de réaction. En parallèle, le 1,2-benzènediol est produit significativement à partir de 30 min de réaction. En considérant le carbone libéré par la conversion en guaiacol, la production de 1,2-benzènediol ne représente cependant que 3,2 m/m% de carbone à 3 h de réaction. Ainsi, l'augmentation de la consommation en hydrogène observée sur la Figure 235 n'est pas imputable exclusivement à la conversion du guaiacol.

Ces observations sont comparables à celles effectuées au cours du Chapitre V (cf. partie 1.2.4) où nous avions distingué les réactions avec les promoteurs de macromolécules solubles en phase organique et la production d'espèces issues de son hydroconversion. Dans le cadre du mélange bio-huile/guaiacol, cette distinction peut à nouveau être faite avec cependant une très faible hydroconversion du guaiacol. L'importance des réactions de conversion du guaiacol confirme son rôle limitant dans la production de macromolécules dans ces conditions opératoires.

Le prochain paragraphe aura pour objectif la description des transformations en fonction de la température.

2.3. Effet de la température

De manière analogue à l'étude du mélange de molécules modèles présentée lors du Chapitre V, l'effet de la température a été étudié pour un temps de séjour de 1 h entre 200 et 300°C.

2.3.1. Bilans matière





Figure 239 : Bilans matière obtenus après la récupération des effluents provenant de l'HDC du mélange Bio-huile/guaiacol à 50 m/m% à 1 h de réaction en fonction de la température

L'augmentation de la production de gaz est principalement imputable à la formation de CO_2 multipliée par 2,7 entre les deux températures extrêmes. En parallèle, CH_4 et CO, bien qu'en croissance, ne représentent pas plus de 13,0 mol.% de la composition des phases gazeuses. Enfin, la prise en masse du catalyseur est stable à une teneur en carbone déposé de 5,3 m/m%.

2.3.2. Analyse du catalyseur et consommation d'hydrogène

Analyse texturale

La Figure 240 reprend l'ensemble des volumes de pores analysés sur les catalyseurs neufs et usés après hydroconversion de bio-huiles et de mélanges bio-huiles/guaiacol.





L'effet du guaiacol favorise des macromolécules dont l'effet sur les volumes mésoporeux est limité. Ainsi, alors que les volumes mésoporeux sont fortement affectés lors du traitement d'une bio-huile, l'ajout de guaiacol dans la charge permet la conservation de 64 % de ce volume (vis-à-vis du catalyseur frais).

Consommation d'hydrogène

La préservation du catalyseur est cohérente avec la consommation $d'H_2$ qui, contrairement au traitement d'une charge bio-huile, augmente avec la température (cf. Figure 241).



Figure 241 : Consommation en hydrogène observée lors de l'HDC d'une bio-huile et du mélange Bio-huile/guaiacol à 50 m/m% (1 h) en fonction de la température

Cette croissance de 23,4 % entre les deux températures extrêmes peut être le signe d'une augmentation des réactions d'hydrodéoxygénation, d'hydrogénolyse ou d'hydrogénation des composés de la biohuile ou du guaiacol. Ce point sera discuté grâce aux analyses chimiques des phases liquides.

2.3.3. Réactivité et caractérisations moléculaire des phases liquides et gazeuses

Analyses des composés de haute masse moléculaire

L'analyse des phases liquides par SEC sont présentées par la Figure 242. Les graphiques [A] et [B] correspondent respectivement aux signaux des détecteurs RI et UV 254 nm.



Figure 242 : Distribution de masses moléculaires par chromatographie SEC [A] : détection RI, [B] : détection UV 254 nm. HDC d'une bio-huile (1 h) en fonction de la température

L'effet bénéfique du guaiacol limitant la masse moléculaire maximale des macromolécules a été observé dans la partie 2.1.2 (cf. Figure 229) et se retrouve ici, quelle que soit la température du test.

En détection RI, de manière similaire aux analyses des phases organiques issues de l'hydroconversion de bio-huiles (cf. Figure 214), la présence de guaiacol ne permet pas de limiter l'intensité du continuum compris entre 200 et 1000 g/mol éq. PS à 300°C. Ce domaine avait alors été attribué à la formation d'espèces composées de carbonyles et d'aromatiques grâce à l'observation de la détection UV 254 nm. Cette variation est une nouvelle fois observée sur la Figure 242 [B].

De plus, la Figure 242 présente un pic intense centré à 180 g/mol éq. PS observé à de nombreuses reprises et suggère la présence de 1,2-benzènediol. Il est ainsi intéressant de se pencher sur la composition de ces phases liquides.

Analyses moléculaire des phases liquides

Les analyses ¹³C RMN sont présentées sur la Figure 243 pour les phases organiques [A] et aqueuses [B]. Comme pour l'étude de l'effet du temps de réaction présentée sur la Figure 237, les intégrations ont été effectuées sans les pics de guaiacol non converti.



Figure 243 : Analyses ¹³C RMN des phases [A] organiques et [B] : aqueuses. HDC du mélange Bio-huile/guaiacol à 50 m/m% (1 h) en fonction de la température

Alors que les compositions des phases organiques sont stables entre 200 et 250°C, elles présentent des variations significatives à 300°C. A cette température, on retiendra la croissance des carbones aliphatiques C-C (+ 21,3 % comparé à 200°C) et des carbones aromatiques C-O (+ 470 % comparé à 200°C). Ces deux variations sont similaires en phases aqueuses (Figure 243 [B]) et suggère, d'une part, un accroissement des réactions de désoxygénation et, d'autre part, la formation de composés tel que le 1,2-benzènediol provenant du guaiacol. Cette attribution sera discutée au cours du paragraphe suivant. Cependant, il est intéressant de comparer ces analyses à celles effectuées pour l'hydroconversion catalytique d'une bio-huile (partie 1.2.3, cf. Figure 215). Il est ainsi remarquable de constater que l'addition de guaiacol ne modifie pas drastiquement les distributions.

Conversion du guaiacol

La Figure 244 indique l'évolution des taux de conversion en guaiacol mais aussi la proportion en carbone quantifié par GC-FID attribuable à ses produits (1,2-benzènediol et phénol).



Figure 244 : Conversion du guaiacol et produits quantifiés par GC-FID issus de l'HDC du mélange Bio-huile/guaiacol à 50 m/m% (1 h) en fonction de la température

Malgré une conversion comprise entre 40,6 et 42,8 %, le guaiacol présente des chemins réactionnels variables selon la température. En effet, en considérant le carbone libéré par la conversion en guaiacol,

la production de 1,2-benzènediol (seul composé quantifié par GC-FID attribuable au guaiacol) ne représente que 0,05 m/m% du carbone libéré à 200°C pour atteindre 6,0 m/m% à 300°C. En se fondant sur les observations de la partie 2.1.2, l'augmentation significative de la production de 1,2-benzènediol suggère que le guaiacol est moins engagé dans la formation de macromolécules à 300°C. Le comportement du guaiacol en condition d'hydroconversion présente donc une remarquable similitude avec celui décrit lors de l'étude des mélanges de molécules modèles du Chapitre V (cf. partie 2.2.4).

Par ailleurs, les réactions d'hydrogénolyse menant à la formation de 1,2-benzènediol depuis le guaiacol suivent l'augmentation de la consommation d'hydrogène observée sur la Figure 241 ainsi que celle des $C_{aromatique}$ -O suivis en ¹³C RMN (Figure 243) mais aussi à l'apparition du pic caractéristique à 180 g/mol éq. PS signalé en SEC (Figure 242).

2.4. Effet de la présence du catalyseur et de la nature du gaz

De manière symétrique à l'étude de la conversion d'une bio-huile présentée dans la partie 1.3, l'impact du catalyseur et de l'hydrogène sera discuté pour la charge bio-huile/guaiacol. Afin d'achever cette étude, le prochain paragraphe comparera les résultats obtenus à 250°C pendant 1 h pour trois tests :

- Sous hydrogène, avec un catalyseur (noté H₂/cata.) : conditions d'hydroconversion catalytique préalablement discutées.
- Sous azote, avec un catalyseur (noté N_2 /cata.).
- Sous azote, sans catalyseur (noté N_2 /sans cata.).

La récupération des effluents n'ayant pas montré d'écarts avec les conditions opératoires, les bilans matière issus ne seront pas présentés ici. Par ailleurs, les analyses des gaz produits présentent les mêmes variations que celles discutées lors de l'étude de la charge bio-huile (cf. Figure 218) entraînant ainsi les mêmes observations. Le paragraphe suivant sera dédié à l'analyse des phases liquides à travers la SEC-RI/UV, la ¹³C RMN et la conversion du guaiacol.

2.4.1. Réactivité et caractérisations moléculaires des phases liquides et gazeuses

Analyses des composés de haute masse moléculaire

L'analyse des phases liquides par SEC présentées par la Figure 245 [A] et [B] correspondent respectivement aux signaux des détecteurs RI et UV 254 nm pour les phases organiques.



Figure 245 : Distribution de masses moléculaires par chromatographie SEC [A] : détection RI, [B] : détection UV254 nm. HDC d'une bio-huile (1 h, 250°C) en fonction de la nature du gaz et de la présence du catalyseur

En l'absence d'hydrogène, on observe ainsi une forte augmentation des intensités des continuums (cf. Figure 245 [A]) suggérant l'accroîssement de la production de composés de haute masse moléculaire solubilisés. Contrairement aux conditions d'hydroconversion catalytique, les phases organiques issues des tests sous azote présentent un épaulement à partir de 3000 g/mol éq. PS rappelant celui classiquement observé lors de la conversion d'une bio-huile sans solvant (cf. Figure 219).

Ces variations sont mises en évidences grâce au détecteur UV 254 nm (cf. Figure 245 [B]) spécifique des espèces aromatiques et carbonyles. Cette longueur d'onde permet d'observer une croissance des espèces produites inférieures à 1000 g/mol éq. PS. Cette observation confirme l'implication des espèces aromatiques (dont guaiacol et ses produits) dans la limitation des macromolécules dont la formation est exacerbée en conditions sans catalyseur.

Analyses moléculaires des phases liquides

Les analyses ¹³C RMN sont présentées par la Figure 246 pour les phases organiques [A] et aqueuses [B]. Les distributions annoncées ne tiennent pas compte de la présence de guaiacol non converti.



Aliphatiques C-C Aliphatiques C-O Méthoxyl Aromatique C-H et C-C Aromatique C-O Carbonyles

Figure 246 : Analyses ¹³C RMN des phases [A] organiques et [B] aqueuses. HDC du mélange Bio-huile/guaiacol à 50 m/m% (1 h, 250°C) en fonction de la nature du gaz et de la présence du catalyseur

L'analyse ¹³C RMN ne permet pas dans ce cas l'observation d'éventuelles variations fines de la sélectivité des voies réactionnelles en fonction des conditions opératoires. Cependant, les phases aqueuses et organiques sont en accord avec la chute de la production d'espèces aliphatiques sous pression d'N₂ sans catalyseur vis-à-vis des conditions d'HDC. En parallèle, les espèces carbonyles et aromatiques présentent une augmentation en adéquation avec les analyses SEC-UV 254 nm présentées par la Figure 245. Ces observations sont cohérentes avec l'absence d'hydrogène introduit ne permettant pas la désoxygénation des espèces carbonées et la production d'aliphatiques.

Conversion du guaiacol

Enfin, la conversion du guaiacol ainsi que la production en 1,2-benzènediol sont reportées respectivement sur la Figure 247 [A] et [B].



Figure 247 : [A] Conversion du guaiacol et [B] production de 1,2-benzènediol issues de l'HDC du mélange bio-huile/guaiacol à 50 m/m% (1 h, 250°C) en fonction de la nature du gaz et de la présence du catalyseur

La conversion en guaiacol est une nouvelle fois orientée vers la production de macromolécules. En effet, malgré une conversion supérieure à 35 % sous azote, moins de 0,2 m/m% du carbone converti est porté par le 1,2-benzènediol. Ceci est cohérent avec l'absence d'hydrogène et de catalyseur empêchant les réactions d'hydrogénolyse du guaiacol. Ainsi, le 1,2-benzènediol formé pour les deux tests sous azote correspond à la même quantité produite par une charge bio-huile dans les mêmes conditions (cf. Figure 247 [B]). Contrairement à la conversion sous N₂ et sans catalyseur d'une bio-huile à 300°C pendant 1 h (présentée dans la partie 1.3.2), le test similaire avec 50 m/m% de guaiacol dans la charge (non présenté dans ce rapport) a montré l'absence de résidus formés. Ce paragraphe clos l'étude de la conversion d'une charge bio-huile/guaiacol et sera suivi par la synthèse des résultats présentés lors de la partie 2.

2.5. Hydroconversion d'un mélange bio-huile/guaiacol : synthèse

Deux études en conditions d'hydroconversion catalytique ont été présentées. Le Tableau 52 regroupe les informations principales issues des analyses par ¹³C RMN (en pourcentages atomiques) et SEC/RI-UV des phases liquides. Le tableau synthétise l'effet de la température (à 1 h) et l'effet du temps (à 250°C) de réaction pour les phases aqueuses et organiques produites.

L'effet **du guaiacol** décrit au cours du Chapitre V a été **confirmé en mélange avec la bio-huile**. Ainsi, **avant 45 min** de réaction, **le guaiacol réagit avec les macromolécules** de la bio-huile **puis est libéré pour produire alors des composés légers** (1,2-benzènediol et phénol). Cette production d'aromatiques n'est pas dissociée de celle provenant de la bio-huile **introduisant un biais** dans les résultats présentés par ¹³C RMN.

	Effet de la température entre		Effet du temps de réaction de	
	$200 \text{ et } 300^{\circ}\text{C} \text{ (t = 1 h)}$		$t0 \dot{a} 3 h (T = 250^{\circ}C)$	
	Phase	Phase	Phase	Phase
	organique	Aqueuse	organique	Aqueuse
Aliphatiques C-C	7 30	7 45	7 29	7 46
H₂ R [∕] ⊆∕∕R	24	29	16	25
Aliphatiques C-O	6 \	39 🔪		32 \
H₂ R [∠] C_O ^R	$\mathcal{I} = 0$	A 12	$8 \longleftrightarrow 4$	A 20
Méthoxyl (CH ₃ -O)				
C _{o'} R	$13 \longleftrightarrow 10$	$1 \longleftrightarrow 2$	13 ~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	$0 \longleftrightarrow 1$
Aro. C-H et C-C	37	12	49	
	30	4	28	7 \leftarrow 5
Aro. C-O	13			
C ^O R	3	$2 \longleftrightarrow 6$	$4 \longleftrightarrow 9$	$0 \longleftrightarrow 2$
Carbonyles				34
Cétone/aldéhyde/acides/ester	$17 \longleftrightarrow 16$	$27 \leftrightarrow 21$	$11 \longleftrightarrow 14$	
O R [,] Č. _R				A 25
	Augmentation	des espèces	Formation dès	la montée en
	aromatiques et carbonyles entre 300		température. Forte contribution des	
Macromolécules	et 1000 g/mol éq. PS avec la		espèces aromatiques et carbonyles.	
	température.		Masse moléculaire maximale :	
	Formation do m	aaromológulog à	Formation de	maaramaláaulaa
	ronnation de macromolecules a		ronnation de macromolecules	
Kole du gualacol	bonzànadial à 200°C		availe 45 min. Production de 1,2-	
	benzenediol a 300°C.		benzenedioi apres 45 min.	

Nota : Les nombres encadrants les flèches correspondent aux pourcentages atomiques issus des analyses ¹³C RMN pour les tests expérimentaux extrêmes (aux incertitudes de mesures près).

Tableau 52 : Synthèse des résultats des phases liquides issues de l'HDC d'un mélange bio-huile/guaiacol (50 m/m% / 50 m/m%)

En comparaison avec l'hydroconversion d'une bio-huile seule (cf. synthèse : Chapitre VI partie 1.4), **l'introduction de guaiacol limite (par réaction sur les fonctions précurseurs) la taille des macromolécules**. En remplaçant le guaiacol par 50 m/m% de n-C16 (non présenté dans ce manuscrit), la production de macromolécules est similaire à celle observée lors de la conversion de la bio-huile sans solvant. Cette information corrobore la **nature chimique** des interactions entre le guaiacol et les précurseurs.

De manière analogue à l'étude de la bio-huile, à 250°C, nous n'avons pas observé d'effet du temps de séjour sur la taille de ces structures cependant sujettes à la désoxygénation. A 300°C, la formation de macromolécules de plus faibles masses moléculaires (300 à 1000 g/mol éq. PS) est observée de même que la production accrue d'espèces aliphatiques désoxygénées.

Cependant, les macromolécules produites ont une masse moléculaire **ne dépassant pas 3000 g/mol** éq. PS. Ceci correspond à la masse moléculaire maximale des macromolécules présentes initialement dans une bio-huile. Ainsi, pour aller plus loin dans la description des macromolécules, la partie suivante présentera des éléments de caractérisation incluant une stratégie analytique innovante.

3. Caractérisation des macromolécules

Tout au long de cette étude, une production importante de macromolécules a été détectée par SEC-RI/UV notamment au sein des effluents organiques. Grâce à l'emploi du détecteur UV 254 nm, ces composés sont supposés contenir des noyaux aromatiques et ou des groupements carbonyles. Cependant, ni ces analyses, ni la littérature ne précisent leurs structures. Forte de l'expérience développée par le laboratoire de chromatographie et suite au fractionnement d'une phase aqueuse provenant de l'hydroconversion catalytique du D-glucose (présenté au Chapitre III, partie 1.2.2), une seconde campagne de fractionnement par SEC a été effectuée pour trois phases liquides organiques.

- Bio-huile de référence
- Phase organique issue de l'hydroconversion catalytique de la bio-huile à 250°C pendant 1 h
- Phase organique issue de l'hydroconversion catalytique du mélange bio-huile/guaiacol (50/50 m/m%) à 250°C pendant 1 h

Ces trois effluents liquides ont été soumis à une SEC préparative permettant la récupération de trois fractions (présentées dans la partie 3.1) :

- Mw < 300 g/mol éq. PS
- 300 < Mw < 1000 g/mol éq. PS
- Mw > 1000 g/mol éq. PS

Par la suite, les fractions les plus lourdes (notées « 1000+ ») ont été analysées par HSQC ainsi qu'en RMN ¹H (présentées dans la partie 3.2).

3.1. Fractionnement par chromatographie d'exclusion stérique

La Figure 248 présente les profils avant et après fractionnement des trois phases organiques obtenues en SEC préparative.



[g/mol] équivalent PS Figure 248 : Fractionnement de phases organiques par SEC-RI. [A] bio-huile ; phases organiques issues de l'HDC à 250°C pendant 1 h d'une bio-huile [B] et du mélange bio-huile/guaiacol [C]

On remarque ainsi un recouvrement correct des profils selon les trois masses moléculaires de coupures visées. Concernant le fractionnement de la bio-huile (cf. Figure 248 [A]), la faible présence initiale de composés dépassant 1000 g/mol éq. PS induit l'obtention d'une fraction moins concentrée.

Ces fractions ont été par la suite soumises à une évaporation à sec de l'éluant (THF) par balayage d'azote jusqu'à stabilisation des masses récupérées. Les bilans matière associés à cette séparation sont reportés sur le Tableau 53.

Effluents fractionnés	Pertes (légers/eau)	Mw < 300 g/mol éq. PS	300 < Mw < 1000 g/mol éq. PS	Mw > 1000 g/mol éq. PS
Bio-huile (m/m%)	33,3	23,0	41,9	1,8
Conversion de la bio-huile (m/m%)	12,6	12,0	52,6	22,9
Conversion du mélange bio-huile/guaiacol (m/m%)	58,7	15,1	23,4	2,8

Tableau 53 : Bilans matière (exprimés en m/m%) issus de l'opération de SEC préparative après évaporation à sec du THF

En marge de cette étude, une évaluation de cette opération avait démontré la présence de pertes depuis la phase légère correspondant à l'évaporation de composés organiques volatils mais aussi d'eau. En effet, plus l'effluent liquide contient de légers (cf. Figure 248 [A] et [C]), plus les pertes associées à l'évaporation à sec sont importantes. Compte tenu des profils présentés en Figure 248, la fraction d'intérêt (Mw > 1000 g/mol éq. PS) n'est probablement pas impactée par cette évaporation.

Ainsi, l'effluent organique provenant de la conversion de la bio-huile présente, non seulement les masses molaires les plus importantes (cf. Figure 248 [B]), mais est constitué à 20 m/m% de macromolécules dont la masse moléculaire est supérieure à 1000 g/mol éq. PS.

3.2. Analyse par RMN 1 et 2D

L'opération de SEC préparative ayant produit une matière organique visqueuse et collante, l'emploi de quantités importantes de THF deutéré a été impératif afin d'obtenir une quantité de liquide suffisante pour remplir les tubes d'analyses RMN (500 μ L). Compte tenu de ces dilutions, l'analyse quantitative ¹³C RMN n'a pu donner des résultats significatifs et seules les techniques liées à l'analyse des protons a été retenue. Les fractions provenant de la séparation 1000+ en SEC ont donc été analysées en HSQC (cf. Figure 249) et ¹H RMN (cf. Figure 250).









Taches rouges : phase organique issue de l'hydroconversion catalytique du mélange bio-huile/guaiacol Figure 249 : Spectres HSQC des fractions organiques supérieures à 1000 g/mol éq. PS issues des SEC préparatives

011

H 3 F2 [ppm]

Contrairement aux études relatives à la conversion de la lignine, très peu de données sont disponibles concernant l'analyse des bio-huiles par HSQC et aucune provenant d'un fractionnement par masse moléculaire. Ainsi, on retiendra les deux publications proposées par Ragauskas^{[91][149]} dans le cadre de l'évaluation des pyrolyses lente et rapide ainsi que du vieillissement des bio-huiles. Il est difficile d'attribuer précisément les corrélations spectrales observées dans les analyses HSQC des fractions, par conséquent seules des remarques qualitatives seront formulées. Les trois domaines de corrélations entre les protons et les carbones ¹³C liés directement ou par l'intermédiaire d'un ou deux atomes de carbones sont précisés en Figure 249. Ces domaines mettent en évidence essentiellement la présence de liaisons H-Caromatiques dont les noyaux sont constitués d'un ou plusieurs groupements oxygénés de type hydroxyle ou éther (¹H entre 2,5 et 4,5 ppm, ¹³C entre 60 et 75 ppm). Très récemment^[303], cette zone a été particulièrement étudiée dans le cadre de l'analyse de sucres (polymères de glucose, arabinose, xylose, galactose et mannose) préalablement extraits successivement par ajout d'eau et de dichlorométhane. Ainsi, ces structures sont ressemblantes à celles des motifs de répétition de type Syringyle (cf. Figure 5, page 21 du Chapitre I) présents au sein de la lignine. L'absence de corrélations carbone au-delà de 110 ppm indique l'absence de groupements guaiacyl. Enfin, ces analyses permettent d'affirmer l'absence de noyaux aromatiques désoxygénés ainsi que d'espèces polyaromatiques condensées.

Afin d'accéder à des informations quantitatives, l'analyse ¹H a été effectuée pour ces trois fractions (cf. Figure 250).



Figure 250 : Distribution atomique des protons (RMN ¹H) des fractions organiques supérieures à 1000 g/mol éq. PS issues des SEC préparatives

Ces données reprennent les gammes de déplacements chimiques développées au Tableau 26 p. 103 du Chapitre II. Ces résultats confirment la proximité de la composition de la fraction 1000+ de la biohuile vis-à-vis de l'effluent organique issu du mélange Bio-huile/guaiacol. En comparaison avec l'effluent fractionné provenant de la bio-huile, les protons particulièrement affectées indiquent que l'ajout de guaiacol favorise la formation de structures moins oxygénées. Ceci suggère le rôle prépondérant des liaisons éthers développées lors de l'hydroconversion en absence de guaiacol. Ces liaisons permettent ainsi la formation d'enchainements de noyaux aromatiques oxygénés vers des structures dépassant 5000 g/mol éq. PS.

Cependant, en l'état, le manque d'analyses sur ces macromolécules (CHONS, ¹³C RMN) ne nous permet pas d'effectuer une reconstruction moléculaire dont la méthodologie a par ailleurs été développée pour l'étude des charbons et des résidus sous vide^{[304][305][306]}.

Conclusions

Ce Chapitre a présenté de manière **systématique** la stratégie analytique développée au cours des études de composés modèles. La nature complexe des bio-huiles et de leurs effluents n'ayant pas permis une compréhension des réactions d'hydroconversion par GC, **les analyses** ¹³C RMN et SEC ont été principalement considérées.

La conversion d'une bio-huile de pyrolyse de résidus forestiers a tout d'abord été discutée en fonction du temps de réaction et de la température. Ces tests expérimentaux ont aussi mis en avant la production rapide de composés de haute masse moléculaire solubilisés en phase organique dès la première demi-heure de réaction. L'analyse par SEC/UV 254 nm a montré que ces composés de nature aromatique et carbonyle présentent des masses moléculaires pouvant dépasser 6000 g/mol éq. PS. Par la suite, un effluent organique préalablement fractionné par SEC à 1000 g/mol éq. PS issu de l'hydroconversion catalytique à 250°C pendant 1 h a été analysé par HSQC. Cette analyse a confirmé la nature aromatique non polycondensée des macromolécules dont les noyaux branchés sont reliés par des carbones aliphatiques pouvant porter des atomes d'oxygènes (éthers, alcools).

La même stratégie appliquée à un effluent organique d'une charge bio-huile/guaiacol (50 m/m% / 50 m/m%) a permis de dévoiler une structure de macromolécules plus ordonnée mais de composition similaire aux phases obtenues par la bio-huile mais dont la masse moléculaire maximale ne dépasse pas 3000 g/mol éq. PS. Ceci est explicable par le suivi de la conversion en guaiacol dont le rôle, en fonction de la température et du temps de réaction, est similaire à celui décrit lors de l'étude des mélanges de molécules modèles du Chapitre V. Ainsi, l'analyse HSQC a montré des macromolécules de structures moins hétérogènes et moins oxygénées. Ces macromolécules ont aussi un effet limité sur la texture des catalyseurs améliorant les réactions de désoxygénation observées par ¹³C RMN.

Conclusions générales et perspectives

Le procédé de pyrolyse rapide de la biomasse lignocellulosique suivi par l'hydroconversion catalytique de la bio-huile produite est en développement depuis une trentaine d'années. Cette technique de production de biocarburant est une des réponses aux besoins d'indépendance énergétique de certains pays tout en limitant l'impact environnemental. Alors que la liquéfaction par pyrolyse est mature à l'échelle industrielle, elle se trouve pénalisée par le manque de débouchés pour la production de carburants à cause des verrous scientifiques et techniques posés par l'hydroconversion catalytique.

Le principal écueil est encore actuellement la maîtrise de la stabilité de la bio-huile lors de sa mise en chauffe jusqu'à la température requise pour la désoxygénation des composés organiques. Cette instabilité thermique induit la formation rapide de composés de haute masse moléculaire ou macromolécules réfractaires aux réactions de désoxygénation. Pour certaines conditions de température (> 200°C) et selon la technologie de réacteur adoptée, ces composés peuvent aboutir à la production de résidus solides aussi bien sur le catalyseur (impliquant sa désactivation) que dans le réacteur (causant son bouchage).

Le Chapitre I a mis en avant deux méthodologies pour l'étude de la compétition entre ces réactions en considérant soit une bio-huile, soit des **molécules modèles représentatives de ces fractions**. Cette méthodologie semble de prime abord plus adaptée pour la compréhension fine des mécanismes réactionnels vis-à-vis des bio-huiles contenant plusieurs milliers de molécules distinctes. Bien qu'apportant des **informations sur la cinétique des réactions** ainsi que sur **les propriétés requises par le catalyseur hétérogène**, ces études **ne mentionnent**, **ni la production de macromolécules**, **ni les interactions/réactions entre composés**. Bien que les études de **mélanges de molécules modèles** soient plus représentatives de la complexité d'une bio-huile, elles sont **moins abordées dans la littérature**.

Ces constatations sont le point de départ de la méthodologie de cette thèse développée au Chapitre II. En se référant à la littérature ainsi qu'aux analyses chimiques disponibles, **quatre composés ont été choisis : l'acide acétique, le guaiacol, le D-glucose et le furfural**. Ils ont ainsi été étudiés en réacteur fermé en adoptant des conditions opératoires représentatives de l'hydroconversion catalytique d'une bio-huile $(200^{\circ}C < T < 300^{\circ}C, Ptot = 13 MPa, catalyseur NiMo/alumine)$. De plus, **compte tenu de la complexité des systèmes étudiés, de nombreuses techniques analytiques (macroscopiques et moléculaires) ont été progressivement utilisées afin de décrire les effluents liquides.**

Le Chapitre III s'est penché sur la conversion des molécules isolées. Les **bilans matière et carbone** ont été le point de départ pour juger la **représentativité des mécanismes réactionnels généralement décrits dans la littérature**. La faible quantité d'espèces quantifiées issues de la conversion du **D-glucose et du furfural** par GC et HPLC (moins de 10 % du carbone introduit dans les conditions les plus pénalisantes), a nécessité une étude

plus poussée. Le recours à la SEC a confirmé la production de macromolécules en phase aqueuse (> 300 g/mol). L'étude de la teneur en eau introduite dans la charge a ensuite mis en évidence la précipitation des macromolécules émanant du D-glucose dont les espèces furaniques insaturées (via analyse FT-ICR/MS) proviennent de voies de déshydratations. L'étude du furfural a confirmé la possibilité de la formation de macromolécules par des réactions d'hydrolyse formant des carbonyles instables.

Par la suite, le Chapitre IV a opéré une transition vers le mélange à 4 composés en discutant de l'hydroconversion catalytique des mélanges à deux et trois molécules à 250°C pendant 1 h. En l'**absence de guaiacol**, un effet de synergie vers la **production de résidus solides** est observé (notamment pour le mélange D-glucose/Furfural/Acide acétique). Alors que l'étude de la conversion du **guaiacol** rejoint les études de la littérature, son introduction en mélange avec du D-glucose ou du furfural a permis de **diminuter drastiquement la production de résidus**.

Cette singularité a été approfondie au cours du Chapitre V concernant l'étude du mélange de quatre composés représentatifs d'une bio-huile. L'étude de l'hydroconversion catalytique du mélange à 250°C jusqu'à 180 min de réaction a tout d'abord été discutée. Avec une conversion totale dès 30 min de réaction, le D-glucose et le furfural contribuent surtout à la production de composés de haute masse moléculaire retrouvés en phase organique jusqu'à 5000 g/mol éq. PS. Le suivi de la conversion du guaiacol et de ses produits d'hydroconversion a permis de conclure sur le rôle du guaiacol comme réactif avec les précurseurs de macromolécules permettant de limiter leur précipitation. Cette action est effective jusqu'à 45 min de réaction, temps à partir duquel la production de solides augmente fortement, de même que la production en 1,2-benzènediol et phénol. Alors que ces constatations sont similaires à 200°C, l'augmentation de la température à 300°C a favorisé la formation de résidus solides moins oxygénés (donc moins polaires) et contenant moins d'espèces aromatiques. En parallèle, la conversion du guaiacol à cette température est orientée vers la production de 1,2-benzènediol et de phénol.

Par la suite, l'étude de l'hydroconversion catalytique d'une **bio-huile de pyrolyse de résidus forestiers** initialement présentée à la fin du Chapitre II a montré que les techniques HPLC et GC n'étaient pas adaptées à l'étude de ces effluents. Ainsi, le Chapitre VI a été orienté vers une stratégie analytique impliquant l'analyse **SEC-RI/UV** et la ¹³C **RMN**. En conservant les conditions opératoires utilisées lors du Chapitre V, la conversion de la bio-huile a confirmé la **production rapide de composés de haute masse moléculaire solubilisés en phase organique dès la première demi-heure de réaction**. L'analyse par SEC-UV 254 nm a montré que ces composés, de **nature aromatique et carbonyle**, ont une **masse moléculaire pouvant dépasser 6000 g/mol éq. PS. L'effet du guaiacol** a par ailleurs été investigué pour une charge bio-huile/guaiacol. Les effluents ont montré une **composition similaire** mais dont la masse **moléculaire maximale des produits ne dépasse pas 3000 g/mol éq. PS**. Le suivi de la **conversion en guaiacol concorde avec l'étude des mélanges de molécules modèles** du Chapitre V. L'effet positif du guaiacol sur la conversion de la bio-huile est aussi expliqué par la **formation de macromolécules limitant la formation de coke sur le catalyseur.** Pour aller plus loin dans la caractérisation des macromolécules présentes initialement dans la bio-huile et largement produites en condition d'hydroconversion (250°C pendant 1 h), trois effluents organiques préalablement fractionnés par SEC à 1000 g/mol éq. PS ont été analysés par HSQC et ¹H RMN. Cette procédure a confirmé la nature aromatique non condensée des macromolécules dont les noyaux branchés sont reliés par des carbones aliphatiques pouvant porter des atomes d'oxygène (éthers et alcools).

A l'issue de cette thèse les perspectives sont multiples, aussi bien dans le domaine du génie des procédés, de la catalyse, que de l'analyse des effluents liquides.

• L'identification de macromolécules pose la question de leur **cinétique de production**. Au vu des vitesses mises en jeu, il apparaît indispensable de l'étudier dans un réacteur de **type continu** permettant également un meilleur contrôle de la **pression partielle en hydrogène**. A l'échelle industrielle, le développement d'une **technologie du réacteur adaptée** sera indispensable. Ce réacteur devra notamment présenter une **injection de produits limitant la présence de points chauds en dehors de la zone réactive** (équivalent des conditions sans catalyseur sous pression d'azote étudiées au cours de la partie 1.3.2 du Chapitre VI).

• L'étude des composés modèles a mis en avant les **différences de réactivité des composés aromatiques et des dérivés de sucres** selon la température. Le développement du catalyseur devra tenir compte de **l'activation de l'hydrogène à basse température** permettant la **conversion des espèces thermosensibles**. De plus, la présence d'**eau acide** mais aussi d'éléments tels que l'**azote** et le **soufre** devront être pris en compte lors de la conception et du **recyclage** du catalyseur. Pour être **compétitif** vis-à-vis de ressources énergétiques conventionnelles, le catalyseur devra être constitué d'une **phase métallique de coût limité et de nature durable (toxicité, abondance naturelle)**.

• Enfin, cette thèse a nécessité l'utilisation de nombreuses techniques analytiques dont la SEC analytique couplée à des analyses spectrométriques (¹³C et ¹H RMN, HSQC). Grâce à un pré-fractionnement permettant d'isoler les macromolécules, ces analyses contribueront à une reconstruction moléculaire. Par la suite, ces techniques pourraient être confrontées à des études de modélisations moléculaires ou stochastiques. Pour poursuivre dans cette démarche, cette stratégie analytique devrait être adoptée pour comprendre les interactions entre le solvant potentiel (ex : guaiacol, phénol, tétraline, heptanol, toluène...) et la biohuile. Celle-ci pourrait, par exemple, être appuyées par des mesures de conductivités en lien avec la polarité des macromolécules. Ceci permettrait de choisir le solvant assurant une stabilité thermique de la bio-huile lors des premières minutes de l'hydroconversion.

Plus généralement, tous ces paramètres devront être testés selon la variabilité de composition et de provenance de la bio-huile de pyrolyse.

Annexes

Table des matières

1. Mise au	ı point du protocole expérimental	
1.1. Test	du système de prélèvement de l'unité U546	
1.2. Test	du système d'injection de l'unité U546	
1.3. Opt	imisation de paramètres maintenus constants	
1.3.1.	Vitesse d'agitation du rotor	
1.3.2.	Utilisation d'un panier catalytique	
1.3.3.	Modification de la morphologie du catalyseur	
1.3.4.	Evaluation d'une limite au transfert gaz/liquide	
1.3.5.	Conclusion relative à l'optimisation du protocole expérimental	
1.4. Effe	t de la pression partielle en hydrogène : bio-huile	292
1.5. Effe	t de la pression partielle en hydrogène : molécules modèles	
1.5.1.	Introduction et consommation d'hydrogène pour chaque test	
1.5.2.	Test sur une charge D-Glucose	
1.5.3.	Test sur une charge guaiacol	
2. Etude d	le l'hydroconversion de l'acide acétique	
2.1. Bila	n expérimental et post-traitement analytique	
2.2. Evo	lution du catalyseur	
2.3. Con	clusion partielle : étude de l'acide acétique	
3. Analys	es des effluents liquides, exemples de résultats	
3.1. Ana	lyse par GC-FID/MS	
3.1.1.	Analyse du D-glucose	
3.1.2.	Analyse du Furfural	
3.1.3.	Analyse du Guaiacol	
3.2. Ana	lyse d'un effluent de lavage	
4. Proprie	étés thermodynamiques	
4.1. Pres	ssion isochore de l'eau	
4.2. Solu	ıbilité de l'hydrogène	
4.2.1.	Systèmes binaires	
4.2.2.	Systèmes ternaires	
4.3. Env	eloppe de phases du n-hexadécane	

1. Mise au point du protocole expérimental

La mise a point du protocole expérimental a nécessité 18 essais dont l'objectif était :

- Tester le système de prélèvement en cours de réaction de l'unité U546
- Tester le système d'injection en cours de réaction de l'unité U546
- Optimiser les paramètres maintenus constants lors de l'étude mécanistique
- Fixer la vitesse d'agitation du mobile (turbine Rushton)
- Fixer la morphologie du catalyseur
- Juger la pertinence du placement du catalyseur dans un panier catalytique
- Vérifier l'effet de l'agitation au cours de la montée en température du système

Tous ces points seront décrits dans les paragraphes suivants. Cette étape de mise au point concernait non seulement des paramètres opératoires des réactions mais aussi le développement des techniques analytiques qui seront mises en place pour l'analyse des recettes ex-glucose.



Figure 251: PID du système de prélèvement et d'injection de l'unité U546

1.1. Test du système de prélèvement de l'unité U546

Le système de prélèvement en fonctionnement de l'unité U546 est composé de deux canalisations partant d'une canne plongeante (notée B sur la Figure 251) fixée au sein de la chemise du réacteur. Les deux canalisations sont sectionnées par des vannes pointaux manuelles permettant le prélèvement liquide soit vers une cellule de récupération métallique placée dans un bain thermostaté (ligne A puis bac T-01 sur la Figure 251), soit directement à l'air libre (ligne C sur la Figure 251).

Les volumes morts des canalisations sont respectivement de 50 mL pour les lignes B-A et de 10 mL pour les lignes B-A-C (la Figure 251 n'étant pas à l'échelle). Dans l'optique de prélever des échantillons tout au long d'un test, cette première constatation est pénalisante car elle induit une perte importante de la phase liquide dans le réacteur entrainé lors des périodes de purges des lignes et de prélèvement. Au cours d'une réaction catalytique, un cycle de nettoyage/prélèvement impose une variation non négligeable du ratio mcatalyseur/mcharge organique.

Pour minimiser ce phénomène les essais de prélèvement n'ont été effectués que via la ligne B-A-C à travers un pot de récupération. Afin d'homogénéiser la charge prélevée, l'agitation a été maintenue à 1200 tr/min.

Chaque test a été jugé en effectuant un bilan matière :

- Tests de prélèvements d'une phase aqueuse à 200°C sous une pression d'azote de 60 puis de 130 bars. Pour ces tests, un prélèvement répétable est possible mais induit une perte de pression dans le réacteur de l'ordre de 0,3 bar à $P_0 = 60$ bar et 3 bar à $P_0 = 130$ bar. Une évaporation de la phase liquide en cours de prélèvement est observée.
- Test de prélèvement d'un système di-phasique liquide-liquide par introduction dans le réacteur d'une charge eau à 70 m/m% / Squalane à 30 m/m% (coupe C30). Après deux séries de prélèvements, il s'avère que les échantillons ne sont pas composés d'une quantité homogène de squalane. Une évaporation de la phase liquide en cours de prélèvement est observée.
- Test de prélèvement en conditions d'hydroconversion catalytique. Ce dernier cas a été testé pour une charge monophasique D-Glucose (20 m/m%) Eau (80 m/m%). Il s'avère que l'utilisation du système de prélèvement ne permet pas de s'assurer du bon placement du panier catalytique dans le fond de la chemise. Le déchargement du réacteur a montré le blocage du panier en position haute et l'apparition d'une grande quantité de coke au niveau de l'agitateur témoignant de réactions purement thermiques. Le prélèvement d'une phase liquide en cours de réaction pose aussi la question de l'évolution de l'état physique des réactifs (et de leur dégradation).



Figure 252: Système de prélèvement à l'issu de l'hydroconversion catalytique du Dglucose à 20 m/m% dans l'eau

Ainsi, ce système ne permet ni un prélèvement homogène, ni le placement du panier catalytique. Au regard de toutes ces constatations il a été décidé de ne pas utiliser le système de prélèvement au cours de cette étude de thèse.

1.2. Test du système d'injection de l'unité U546

L'objectif du système d'injection liquide est de permettre à une molécule modèle de s'affranchir de la période de chauffe au cours de laquelle des réactions chimiques peuvent potentiellement avoir lieu. Les tests ont été effectués après le nettoyage des lignes et le démontage de la seringue (K-01 sur la Figure 251) par le service maintenance du site.

Le système d'injection en phase liquide est composé d'un entonnoir dans lequel l'échantillon est initialement placé. Le cycle d'injection est géré par un automate et est divisible en trois temps :

- Aspiration du liquide présent dans l'entonnoir dans une seringue (V_{seringue} = 40 mL).
- Mise en pression du liquide à une pression supérieure à celle du réacteur par le piston de la seringue puis injection totale dans la chemise du réacteur.
- Purge atmosphérique du système d'injection (canalisations en jaune sur la Figure 251).

Afin de juger l'efficacité de ce système, les bilans matière ont été effectués. La quantité d'eau introduite a été testée en conditions ambiantes et en conditions d'hydroconversion. Les quantités d'eau introduites initialement dans l'entonnoir étaient de 30, 40 et 50 mL. Dans ce cas, la quantité en liquide réellement injectée pour un cycle est dépendante du volume introduit dans l'entonnoir :

Masse d'eau dans K-01 :	Masse récupérée pour 1 cycle	Pertes après 4 cycles
entonnoir (g)	d'injection (g)	de purges (g)
30	23,4	2
40	30,8	1,4
50	28,2	4,1

Tableau 54 : Test du système d'injection à T/P ambiantes

Ces bilans montrent un volume limite injectable par la seringue d'environ 30mL. Des tests de répétabilité ont montré des variations de volume récupérés à +/- 2mL ce qui n'est pas négligeable au vu des volumes injectés. La récupération totale du liquide initialement introduit impose des cycles de vidanges multiples. Après 4 cycles de purges suivant la première injection, les pertes de matières dans le système (en jaune et vert sur la Figure 251) subsistent.

Concernant l'effet du couple température/pression du réacteur sur l'injection, deux tests ont été effectués à 200 et 250°C avec une charge en eau initiale de 100 g. A température ambiante initiale, la pression en azote dans le réacteur est de 30 bar. La pression autogène de l'eau induit en mode batch une pression de 60 bar (à 200°C) et 87 bar (à 250°C). Pour ces tests, 50 g d'eau sont placés dans l'entonnoir. Après injection, le réacteur est refroidi à température ambiante puis décomprimé afin d'effectuer un bilan matière.

Tests	Masse d'eau dans le réacteur à t0 (g)	Masse d'eau dans l'injecteur à t0 (g)	Masse injectée (g)	Masse récupérée après purges (g)	Pertes après 4 cycles de purges (g)
200°C/ 60.5bar	100	50	41,1	5,9	3,0
250°C/	100	50	38	7	5.0
87,4bar	100	50	30	,	5,0

Tableau 55 : Test du système d'injection à 200 et 250°C

On remarque que l'automate possède un comportement différent aux cycles d'injection à T/P ambiantes. Aux deux températures testées, les volumes injectés sont plus importants à T/P ambiantes ce qui montre l'existence de gammes de fonctionnement au sein de l'automate. L'injection est accompagnée d'une chute de température et de pression (à T=200°C, T_{chute} =-30°C) dans le réacteur qui régulera le retour à la normale en 5min. En considérant la solubilité maximale du D-glucose dans l'eau, ce système serait ainsi capable d'introduire en une seule poussée 18,9 g de D-glucose permettant d'obtenir in-fine un taux de D-glucose de 12,6 m/m% (charge finale dans le réacteur de 150 g). Cependant, ce système ne permettra pas de connaître avec précision la quantité introduite (jusqu'à 10 % de perte lors de la décompression du système à l'évent). Compte tenu des variables expérimentales, ce système n'a pas été retenu.

1.3. Optimisation de paramètres maintenus constants

Lors d'une réaction impliquant un catalyseur hétérogène, la réaction se déroule entre les réactifs adsorbés à la surface du catalyseur. Dans le cas d'une réaction d'hydroconversion en phase gazliquide, une première étape consiste en la solubilisation de l'hydrogène par la phase liquide. Comme toute grandeur thermodynamique, la solubilité du gaz dépendra de la température et de la nature du milieu liquide. L'acte catalytique peut être divisé en sept étapes reportées sur la *Figure 253*. Les réactifs seront notés A et B, le produit sera noté P :

1/Diffusion extra-granulaire de A et B au sein de la couche limite du catalyseur

2/Diffusion intra-granulaire de A et B au sein des pores du catalyseur

3/Adsorption de A et B sur la phase active métallique

4/Acte réactionnel entre A et B

5/Désorption de P

6/Diffusion intra-granulaire de P au sein des pores du catalyseur

7/Diffusion extra-granulaire de P au sein de la couche limite du catalyseur



Figure 253: Etapes de l'acte catalytique

L'objectif de la mise au point du protocole expérimental est de limiter les étapes diffusionnelles extra et intra-granulaire permettant de maximiser les réactions catalytiques. Cette démarche est particulièrement nécessaire pour des réactifs thermosensibles tels que le D-glucose se dégradant rapidement. Les photographies reportées sur la figure suivante montrent la formation de résidus solides produits lors de cette phase de mise au point.



Figure 254:Production de résidus par le système D-glucose (20m/m%) / eau (80m/m%). A gauche : panier catalytique, A droite : agitateur

Les tests ont donc été menés avec une solution initiale de D-glucose (20 m/m%) / eau (80 m/m%). L'ensemble des réactions suit le protocole décrit au Chapitre II. La température a été fixée à 200° C
pour un temps de réaction de 3 h. Les critères de décision sont de type macroscopique avec la mesure de la consommation en hydrogène, la production en phase gazeuse ou la désactivation du catalyseur à travers des mesures de physisorption et porosimétrie. Seuls les résultats analytiques les plus pertinents permettant une prise de décision seront discutés. Pour l'ensemble des tests, le taux de conversion en D-glucose est de 100%.

1.3.1. Vitesse d'agitation du rotor

La vitesse d'agitation du rotor est un paramètre qui va modifier l'hydrodynamique générale du réacteur et notamment les étapes 1 et 7 de l'acte catalytique sur la Figure 253. La vitesse d'agitation a aussi un impact sur la cinétique de solubilisation de l'hydrogène dans l'eau. Dans le cas de réactions concurrentielles à l'hydrogénation (comme des dégradations thermiques), ces paramètres sont prépondérants.

Quatre vitesses d'agitation ont été testées avec un même système catalytique :

- masse de catalyseur réduit initiale = 15g
- catalyseur placé dans un panier catalytique
- catalyseur de morphologie commerciale : sphères de diamètre compris entre 2 et 4 mm

La figure ci-dessous regroupe les valeurs de production en méthane et dioxyde de carbones (gaz majoritairement produits) ainsi que la consommation en hydrogène. Les barres d'erreurs affichées sont celles provenant d'essais de répétabilités effectués dans les conditions finalement retenues.



Figure 255 : Evolution de la composition de la phase gazeuse et de la consommation en hydrogène selon la vitesse d'agitation du rotor

La maximisation de la consommation en hydrogène intervient dès 900tr/min témoignant d'un changement de régime hydrodynamique en passant d'un régime intermédiaire à un régime turbulent net. Ceci est accompagné par une stabilisation de la production en gaz dès 1200 tr/min. Cette vitesse d'agitation a donc été retenue.

1.3.2. Utilisation d'un panier catalytique

L'unité U546 dispose de contre-pales (photo ci-contre) permettant de ne pas placer le catalyseur dans un panier catalytique. Dans cette configuration, le catalyseur circule librement dans la chemise. Son utilisation a été testée suite à la production importante de coke dans le panier catalytique témoignant d'une chute d'efficacité des réactions catalytiques par manque d'accès des réactifs à la surface du catalyseur (cf. Figure 254). Le système catalytique est identique à celui utilisé au paragraphe précédent.



Figure 256 : Contre-pale utilisée en remplacement du panier catalytique

Cette configuration a permis de s'affranchir du colmatage du catalyseur avec une augmentation de la consommation en hydrogène de 33% en augmentant la surface du catalyseur accessible aux réactifs. Cependant, cette configuration n'a pas été retenue car elle ne permet pas une bonne séparation de la phase solide. De plus, le catalyseur libre colmate en fond de réacteur au cours de la période de refroidissement ce qui provoque des difficultés de récupération expérimentale. Cependant, ce test a permis de mettre en évidence l'existence de limitations externes au catalyseur.

1.3.3. Modification de la morphologie du catalyseur

Cette étude consiste à modifier la géométrie extérieure du catalyseur (initialement sous forme de bille) afin de connaitre l'impact de la surface extérieure sur les réactions catalytiques. Les paramètres maintenus constants ont été la vitesse d'agitation ainsi que la masse de catalyseur (réduits) introduite initialement. Cinq morphologies ont été comparées :

- Catalyseur commercial sous forme de billes : 2 < d < 4 mm
- Catalyseur concassé : 1 < d < 2 mm
- Catalyseur concassé : $0,7 \le d \le 1$ mm
- Catalyseur concassé + toile métallique : 0,7 < d < 1 mm
- Catalyseur broyé + toile métallique : d < 0,7 mm

Nota : Pour les deux derniers essais, une toile métallique a été utilisée afin de permettre de garder le catalyseur broyé au sein du panier catalytique (possédant des alvéoles de 0,8 mm de diamètre).

	BET m2/Gtot	Volume microporeux par t plot mL/g	Volume mL/g	mesoporeux	Volume macroporeux mL/g
Billes 2 <d<4mm< td=""><td>132</td><td>0.001</td><td>0.33</td><td></td><td>0.1</td></d<4mm<>	132	0.001	0.33		0.1
Concassé 1 <d<2mm< td=""><td>135</td><td>0,002</td><td>0,29</td><td></td><td>0,12</td></d<2mm<>	135	0,002	0,29		0,12

Tableau 56 : Paramètres texturaux de catalyseurs neufs

On remarquera que l'action de concassage au mortier suivi d'un tamisage provoque une légère chute de la mésoporosité du catalyseur au profil de sa macroporosité.

La distribution granumétrique du catalyseur concassé (1 < d < 2 mm) est la suivante :



Figure 257 : Répartition de la granulométrie d'un échantillon de catalyseur concassé/tamisé : 1<d<2mm (granulométrie par imagerie sur 200 objets)

Les critères analytiques pour le choix de la morphologie optimisée sont d'une part les mesures par porosimétrie et physisorption catalyseur (reflétant l'importance de la formation de coke) et, d'autre part, la consommation en hydrogène au cours de la réaction.



Figure 258 : Evolution des surfaces BET et des volumes mésoporeux des catalyseurs selon leur morphologie initiale

Seuls les catalyseurs concassés permettent de conserver des propriétés texturales proches de la référence (catalyseur commercial neuf). Ainsi, cette granulométrie permet de présenter une surface externe maximisée par rapport à une bille mais aussi de diminuer la distance entre la surface et le cœur du grain. Par contre, le catalyseur broyé (d < 0.7 mm) se colmate dans le panier provoquant une production quantitative de résidus.

Cette constatation est confirmée par la maximisation de la consommation en hydrogène dans le cas des catalyseurs concassés :



Figure 259 : Consommation en hydrogène selon la morphologie du catalyseur

En conclusion, cette étude a permis une optimisation des réactions catalytiques au sein du milieu par modification de la morphologie du catalyseur. La granulométrie retenue est un concassage entre 1 et 2mm de diamètre permettant non seulement de bonnes performances mais aussi une production aisée. La gamme de granulométrie plus basse (0,7 < d < 1mm) montre des performances analogues et donc une absence de limitation diffusionnelle (étape 1 et 7 sur la figure précédente).

1.3.4. Evaluation d'une limite au transfert gaz/liquide

Une ultime évaluation est celle concernant les limites au transfert gaz/liquide. Dans le cadre d'une réaction catalytique hétérogène, si cette limitation est négligeable, la vitesse de la réaction sera dépendante de la quantité de catalyseur introduite.

Deux configurations ont été testées :

_

- le catalyseur commercial (2 < d < 4 mm)



Figure 260 : Consommation en hydrogène selon la VVH

Le graphique ci-dessus montre l'évolution nette de la consommation en hydrogène selon la masse de catalyseur introduite. A iso-charge réactionnelle, une augmentation de la VVHeq. traduit une diminution de la quantité en catalyseur. Cette diminution est bien suivie d'une chute de consommation montrant l'absence de limitation au transfert gaz/liquide.

1.3.5. Conclusion relative à l'optimisation du protocole expérimental

Lors de cette étude, nous retiendrons les configurations suivantes permettant la limitation des transferts de matières et l'augmentation des réactions catalytiques pour un système D-glucose (20 m/m%) / eau (80 m/m%) hydrotraité à 200°C pendant 3h à une pression de 130 bar.

- Vitesse d'agitation du rotor : 1200 tr/min
- Catalyseur concassé placé en panier catalytique dont la granulométrie sera en moyenne comprise entre 1 et 2 mm.

1.4. Effet de la pression partielle en hydrogène : bio-huile

Ce paragraphe a pour objectif de donner quelques éléments de description relatifs à l'impact de la pression totale dans le réacteur à deux températures d'hydroconversion catalytique. Quatre tests expérimentaux seront décrits pour lesquels 150 g de bio-huiles sont introduits ainsi que 15 g de catalyseur. Pour rappel, 30 bar d'hydrogène pur sont introduits à froid dans le réacteur. De par la pression autogène de la bio-huile (pression isochore à une température donnée) ainsi que par la production de gaz au cours de la chauffe, l'introduction en hydrogène est donc différente selon la pression totale fixée.

-	$T = 250^{\circ}C, t = 1 h$	1/ Ptot = 130 bar,	2/ Ptot = 230 bar
-	$T = 300^{\circ}C, t = 1 h$	3/ Ptot = 130 bar,	4/ Ptot = 230 bar

Pour ces tests, les bilans matière n'ont pas révélés de divergences significatives. Seules les analyses des phases gazeuses et liquides seront présentées ici.

Le tableau suivant présente le	s quantités d	le matière e	n hydrogène	introduites	selon ces	quatre t	ests.

	250°C - 130 bar	250°C - 230 bar	300°C - 130 bar	300°C - 230 bar
H ₂ introduit (mol)	1,07	2,32	0,56	1,66
H ₂ consommé (mol)	0,18	0,52	0,06	0,52
H ₂ consommé/ introduit (mol%)	0,17	0,22	0,10	0,31

Tableau 57 : ratios molaires : molécule modèle introduite / H₂ consommé

Le couple température / pression totale a donc un impact non négligeable sur la quantité d'hydrogène introduite au cours du test. L'augmentation de la pression partielle en hydrogène introduit augmente ainsi nettement la consommation d'hydrogène (cf. Tableau 57). Cette dépendance nécessite donc de considérer le ratio H_2 (consommé/introduit) afin de pouvoir les comparer entre deux températures.

La Figure 261 présente la composition nette des phases gazeuses obtenues.



Figure 261 : Production molaire nette des phases gazeuses issues de l'hydroconversion catalytique d'une bio-huile selon la température et la pression totale (1 h)

A 250°C, la pression n'a pas un impact significatif contrairement à 300°C où le CO_2 produit chute de 20% à 230 bar. La production de CH_4 et de CO étant stable entre les deux pressions, la chute de production de CO_2 ne peut être imputable à la chute des réactions de WGS ou de méthanation. Ceci pourrait donc signifier une diminution des réactions de décarboxylation.



Figure 262 : Distribution atomique du carbone (¹³C RMN) en phases liquides issues de l'hydroconversion catalytique d'une bio-huile selon la température et la pression totale (1 h)

La Figure 262 présente la distribution des groupements carbonés dans les phases liquides mesurée via ¹³C RMN. Alors que les phases aqueuses ne présentent pas de variations significatives, la production en phase organique semble dépendre à 300°C de la pression totale appliquée (augmentation des liaisons aromatiques C-C et C-H).



Enfin, l'analyse SEC-RI des phases aqueuses et organiques sont présentés par la Figure 263.

Figure 263 : Distribution des masses moléculaires (SEC-RI) des phases liquides issues de l'hydroconversion catalytique d'une bio-huile selon la température et la pression totale (1 h)

Il est ainsi remarquable d'observer la similitude des distributions de masses moléculaires dépendantes principalement de la température et non pas de la pression.

En conclusion l'augmentation de la pression totale dans le réacteur permet une augmentation nette de la consommation d'hydrogène. Cependant, il est aussi nécessaire de considérer l'état physique des composés constituant la bio-huile et notamment celui de l'eau. Avec un point critique fixé à Tc = 374,15°C et Pc = 22,12 MPa, l'eau présente à plus de 20 m/m% dans la bio-huile est donc très probablement en condition supercritique. Les études thermodynamiques traitant de la caractérisation du point critique de l'eau en mélange avec des composés oxygénés sont actuellement peu avancées. A 250°C, cette augmentation ne se traduit ni par une franche désoxygénation de la phase organique (persistance des groupements aromatiques méthoxy et C-O), ni par une diminution de la production de macromolécules. A 300°C, l'augmentation de la consommation en hydrogène permet une désoxygénation significative (formation de liaisons aromatiques C-C et C-H) mais ne permet pas la chute de production de macromolécules. Ceci suggère une production rapide des macromolécules dont la structure est relativement stable au moment de l'introduction de l'hydrogène dans le milieu.

1.5. Effet de la pression partielle en hydrogène : molécules modèles

Les essais étant effectués en réacteur batch à pression constante (P = 130 bar), la température est un paramètre impactant ainsi que la pression partielle en hydrogène introduit. Par exemple, chauffer 150

g d'eau à 200°C entraine une pression autogène de 19 bar. L'objectif de cette partie est de décrire les effets de la pression partielle en hydrogène selon la température pour deux molécules : le D-glucose et le guaiacol. Ces deux composés ont montré un comportement antagoniste en termes de cinétique de conversion et de nature de composés produits. Nous développerons plus précisément l'analyse de la phase gazeuse à travers les consommations en hydrogène et la production en phase gazeuse.

1.5.1. Introduction et consommation d'hydrogène pour chaque test

Charges considérées pour les tests présentés au Chapitre III :

- Système glucose (20 m/m%)/eau (80 m/m%)
- Système guaiacol (30 m/m%), eau (30 m/m%), C16 (40 m/m%)
- Système furfural (13 m/m%), eau (30 m/m%), C16 (57 m/m%)

Ce tableau regroupe l'ensemble des ratios molaires : molécule modèle introduite / H_2 introduit :

Température (°C)	200	200	200	250	250	250	300	300	300
Temps (h)	0	1	3	0	1	3	0	1	3
Glucose intro / H2 intro	0.3079	0.088	0.077		0.12	0.11	0.32		0.20
Furfural intro / H2 intro		0.0012	0.0012	0.0003	0.0009	0.0010		0.0005	0.0006
Guaiacol intro / H2 intro			0.22		0.32	0.30	0.72	0.63	0.62

Tableau 58 : ratios molaires : molécule modèle introduite / H₂ introduit

Ce tableau regroupe	l'ensemble des	s ratios molaires	: molécule modèle	introduite / H	2 consommé :
ce tubieuu regioupe		futios motunes	. morecure modere	minouune / m	2 componinite.

Température (°C)	200	200	200	250	250	250	300	300	300
Temps (h)	0	1	3	0	1	3	0	1	3
Glucose intro / H2 conso	84163.5	8579.9	6195.2		12595.9	10924.2	46559.9		15439.9
Furfural intro / H2 conso		2223.7	1853.6	12943.7	2336.2	2217.6		3434.6	2796.7
Guaiacol intro / H2 conso			1.3		1.9	1.4	161.4	11.1	4.6

Tableau 59 : ratios molaires : molécule modèle introduite / H₂ consommé

1.5.2. Test sur une charge D-Glucose

Deux tests d'hydroconversion catalytique ont été effectués sur une charge D-glucose (20 m/m%) en solution aqueuse. Les conditions opératoires sont les suivantes :

- 1/ Test à 300°C pendant 3 h à une pression totale de 160 bar. Nature de la phase gazeuse introduite : 100 mol% H_2 . Ce test permettra de comparer l'effet de la pression partielle en hydrogène avec le « test de référence » (effectué à 300°C pendant 3 h sous une pression totale de 130 bar).

- 2/ Test à 200°C pendant 3h à une pression totale de 130 bar. Nature de la phase gazeuse introduite : 94,2 m/m% N₂ / 5,8 m/m% H₂. Ce test a pour objectif l'introduction d'hydrogène à une pression partielle en hydrogène égal à celle obtenue au « test de référence » (effectué à 300°C pendant 3 h sous une pression totale de 130 bar). Par ce moyen, il sera possible d'observer un effet de température sans influence de la pression partielle en hydrogène.

Le graphique ci-après présente les consommations en hydrogène obtenues après hydroconversion catalytique à diverses températures et pressions totales (P = 130 et 160 bar). La pression en hydrogène introduit correspond à la pression introduite initialement (après la période de montée en température) additionnée de la pression ajoutée au cours du test afin de garder constante la pression totale fixée.



Figure 264 : Quantités en hydrogène consommées selon la température et la pression partielle introduite

Afin de comparer chacune des quantités en hydrogène consommées à différentes températures il est nécessaire de les rapporter aux quantités d'hydrogène introduites.



Figure 265 : Quantités en hydrogène consommées selon la température et la pression partielle

Malgré la proximité de ces ratios, une tendance semble les regrouper selon la température du test. Ainsi, à 200°C, la consommation en hydrogène ne serait pas limitée par la pression partielle introduite. A 300°C, les deux ratios sont similaires.

Les compositions des phases gazeuses formées répondent aussi à cette tendance où les teneurs en C3, C4, CO et CO_2 sont dépendantes uniquement de la température.





Figure 266 : Effet de pression partielle sur la production en phase gazeuse

En phase liquide, une analyse HPLC a permis de déterminer la conversion totale du D-glucose pour l'ensemble des tests. Enfin, comme le présente le tableau suivant, les teneurs en sorbitol (intermédiaire hydrogéné du D-glucose), sont dépendantes uniquement de la température :

T=200°C, Ptot = 130bar (100% H2)	T=200°C, Ptot = 130bar (H2+N2)	T=300°C, Ptot = 130bar (100% H2)	T=300°C, Ptot = 160bar (100% H2)
16,3 g/L +/- 2,5	18,0 g/L +/- 2,3	< 0,02 g/L	< 0,02 g/L
Tableau 60 :	Effet de pression part	tielle sur la productior	n en sorbitol

En conclusion, au vu de ces informations, la pression partielle en hydrogène ne semble pas être un paramètre limitant les réactions catalytiques contrairement à la température. Ces résultats sont à nuancer par les bilans carbone médiocres et interdisant de porter des conclusions précises sur l'effet de la pression partielle en hydrogène sur les sélectivités en phase liquide.

1.5.3. Test sur une charge guaiacol

Le guaiacol est un composé qui a montré une réactivité très différente du D-glucose en présentant un taux de conversion faible et très dépendant y compris à haute température et à un temps long. Le système étudié est composé de guaiacol (30m/m%), d'eau (30m/m%) et d'hexadécane (40m/m%).

Afin de comparer un effet de température à iso-pression partielle d'hydrogène, un test à 200°C a été effectué avec une pression partielle en hydrogène introduite égale à celle constatée à 300°C. Sur le graphique suivant sont entourés et numérotés les points expérimentaux que nous considèrerons.



Figure 267 : Quantités en hydrogène consommées selon la température et la pression partielle introduite

Le test d'hydroconversion catalytique effectué en supplément de ceux utilisés lors de l'étude mécanistique du guaiacol est donc un système guaiacol (30 m/m%) / eau (30 m/m%) / n-C16 (40 m/m%). T=200°C, P=130 bar : 93,3 m/m% N₂ / 6,7 m/m% H₂. Tous les tests ont été effectués pour une durée de 3h.

Afin de comparer chacune des quantités en hydrogène consommées à différentes températures il est nécessaire de les rapporter aux quantités en hydrogène introduites.



Figure 268 : Quantités en hydrogène consommées selon la température et la pression partielle

Ce nouveau point indique une forte limitation de la consommation en hydrogène selon la pression partielle introduite avec une consommation nulle (entrant dans l'incertitude de mesure).



Cependant, le taux de conversion en guaiacol ne semble être dépendant que de la température :



Sélectivité molaire du produit « a » = Production molaire nette de « a » / taux de conversion en guaiacol



Figure 270 : Sélectivité en phase liquide et gazeuse selon la température et la pression partielle

La production d'espèces en phase liquide de ces composés cibles est différente pour ces trois tests. Les tests 1/ et 2/ permettent donc une comparaison directe de l'effet de la température sur leur production. La consommation en hydrogène nulle au test 1/ indique une production d'espèces par voies thermiques.

En conclusion, au vu de ces informations, la pression partielle en hydrogène est limitante à 200°C.

2. Etude de l'hydroconversion de l'acide acétique

De par la simplicité des schémas réactionnels proposés par de nombreuses références bibliographiques, la molécule d'acide acétique n'a été étudiée isolément que pour une seule condition expérimentale. La charge (soit 150 g) est constituée par de l'acide acétique (6,7 m/m%), de l'eau (30 m/m%) et de l'hexadécane (63,3 m/m%) ainsi que 15 g de catalyseur réduits. La réaction se déroule à 250°C pendant 1 h sous une pression totale de 130 bar.

2.1. Bilan expérimental et post-traitement analytique

Le post traitement de l'acide acétique pose la particularité (par rapport à l'étude des autres molécules modèles) de produire potentiellement de l'acétone (cf. Figure 49). Comme l'indique la Figure 62, l'acétone est classiquement utilisé lors de la phase de post-traitement (déchargement du réacteur/lavage) mais aussi pour le rinçage des seringues utilisées en chromatographie GC-FID (colonne PONA). Afin de ne pas provoquer une pollution de la recette, l'ensemble des étapes utilisant l'acétone a été substitué par du dichlorométhane. Par ailleurs, l'étape de rotavapeur n'a pas été réalisée afin d'éviter au maximum l'évaporation de l'ensemble des composés légers formés par l'acide acétique. La caractérisation en phase liquide a donc concerné trois effluents : la recette brute, la recette provenant du lavage du catalyseur. Ce post-traitement au dichlorométhane ne permet pas d'aboutir à un bilan expérimental découplant les masses de chaque effluent. Le tableau suivant présente le bilan expérimental du test :

Charge : liquide introduit + catalyseur neuf réduit + H2 introduit = 166,5 gRecette : liquide brut + catalyseur usé + phase gazeuse = 165,6 gTableau 61 : Hydroconversion de l'acide acétique - Bilan expérimental

Une solution pourrait consister à doser le dichlorométhane ajouté pour le retrancher à chaque effluent correspondant. Cependant le caractère volatil de ce composé entraînerait une incertitude importante. Bien que le bilan expérimental soit correct, la quantité de carbone quantifiée en phase liquide et en phase gazeuse ne représente que 62 m/m% du carbone introduit (l'acide acétique initialement introduit apporte 4,08 g de carbone au milieu). Pour autant, peu de résidus solides ont été récupérés. Aucune espèce carbonée n'a été quantifiée en phase gazeuse. Cette perte est très probablement causée par une évaporation de composés volatils initialement en phase liquide lors des étapes de post-traitement des effluents. Les phases liquides ont été analysées sur une colonne PONA avec un programme identique à celui utilisé pour l'analyse des recettes ex-gaïacol et ex-furfural. On observe la présence unique de trois composés : l'acide acétique non converti, de l'éthanol et de l'acétate d'éthyle. L'acide acétique, produit majoritairement dosé par GC-FID, est converti à 41,6 %.



Figure 271 : A gauche : schéma de conversion de l'acide acétique proposé par Joshi[279], A droite : distribution des produits identifiés

L'éthanol est identifié dans la littérature comme étant l'intermédiaire réactionnel à l'estérification de l'acide acétique en acétate d'éthyle. Lors d'une expérience similaire (catalyseur NiMo/Al₂O₃ sulfuré, réacteur batch sous hydrogène), Joshi^[279] confirme l'occurrence préférentielle de cette voie réactionnelle.

2.2. Evolution du catalyseur

Outre l'aspect réactionnel, la modification du catalyseur au cours du test semble intéressante à décrire. En sortie d'opération, le catalyseur semble avoir fortement évolué en montrant visuellement un aspect blanc/verdâtre contrairement à l'aspect noir classiquement observé en début et fin de réaction. Afin de comprendre la modification des phases du catalyseur, deux analyses DRX ont été menées.



Figure 272 : Diagramme DRX comparant les phases du catalyseur neuf réduit (noir) et celui ayant subi l'hydroconversion de l'acide acétique (rose)

Le catalyseur ayant subi la réaction présente une évolution du support initialement sous forme d'alumine vers une structure caractéristique de la boehmite. Cette structure est observée suite à l'hydratation en milieu acide (présence d'eau liquide en température) de l'alumine et provoque une chute des propriétés mécaniques du catalyseur. Par ailleurs, la phase métallique est aussi impactée par l'acide. Contrairement à l'hydroconversion des autres molécules, le catalyseur ne présente pas une croissance de la phase Ni⁰ ce qui peut être le signe de lixiviation. Cette désactivation est très probablement la cause de la faible conversion de l'acide acétique. L'effondrement du support est aussi

	Référence : catalyseur réduit	Essai Acide acétique
Volume microporeux (ml/g)	0,002	0
Volume mésoporeux (ml/g)	0,29	0,25
Volume macroporeux (ml/g)	0,12	0,13
Surface BET (m^2/g)	135	81
		1 1 1 1 1 1 1

caractérisé par les deux analyses texturales présentées par le tableau suivant. On observe une légère chute du volume mésoporeux et une chute de la surface BET.

Tableau 62 : Analyse texturale du catalyseur neuf réduit et celui ayant subi l'hydroconversion de l'acide acétique

Ces détériorations texturales sont très intéressantes et démontrent le développement de catalyseurs aptes à résister à de telles conditions lors de l'hydroconversion de bio-huiles de pyrolyse. Cependant, l'effet de l'acide acétique restera à démontrer lors des tests de complexification. L'ajout de molécules pourrait également provoquer des phénomènes d'adsorptions compétitives sur le catalyseur permettant d'éviter la destruction du catalyseur (au détriment de la conversion catalytique de l'acide acétique).

2.3. Conclusion partielle : étude de l'acide acétique

L'étude de l'acide acétique a montré une difficulté expérimentale inhérente à la mise en œuvre d'un réacteur batch et d'un post traitement ne permettant pas une séparation du dichlorométhane. Le bilan carbone résultant est alors impacté par une volatilité importante des composés lors du déchargement. Les analyses chromatographiques démontrent la présence unique de composés de faibles temps de rétention en phase liquide et aucun hydrocarbure en phase gazeuse. La faible réactivité observée est expliquée par une modification importante du catalyseur aussi bien en termes de texture que de composition. Le support initialement sous forme d'alumine est alors hydratée en boehmite.

3. Analyses des effluents liquides, exemples de résultats

3.1. Analyse par GC-FID/MS

Voici les chromatogrammes typiquement obtenus grâce aux analyses GC-FID/MS des effluents de conversion du D-glucose, furfural et guaiacol.

3.1.1. Analyse du D-glucose

Exemple d'un chromatogramme GC-MS (colonne RTX-35 Amine).



Figure 273 : Effluent aqueux issu de l'hydroconversion catalytique du D-glucose à 20 m/m% à 200°C pendant 3 h

3.1.2. Analyse du Furfural

Exemple d'un chromatogramme GC-MS (colonne PONA).



Figure 274 : Effluent aqueux issu de l'hydroconversion catalytique du furfural à 13 m/m% à 250°C pendant 1 h

3.1.3. Analyse du Guaiacol



Exemple d'un chromatogramme GC-MS (colonne PONA).

Figure 275 : Effluent organique issu de l'hydroconversion catalytique du guaiacol à 30 m/m% à 250°C pendant 1 h

3.2. Analyse d'un effluent de lavage

Comme précisé par la Figure 49, l'effluent de lavage fait partie intégrante du bilan matière et peut prendre une part importante lors de la formation intense de résidus solides ou lors de la formation d'une phase organique visqueuse. Ce dernier cas est particulièrement rencontré lors de l'hydroconversion de bio-huiles sans solvant. La Figure 276 et la Figure 277 présentent respectivement les analyses SEC/RI et ¹³C RMN obtenues pour les trois phases liquides issues de l'hydroconversion catalytique d'une bio-huile à 250°C pendant 1 h.



Figure 276 : Analyses SEC-RI (normalisé à 100 mg d'échantillon injecté) des effluents liquides issus de l'hydroconversion catalytique d'une bio-huile à 250°C pendant 1 h



Figure 277 : Répartition du carbone atomique dosé par ¹³C RMN des effluent liquides issus de l'hydroconversion catalytique d'une bio-huile à 250°C pendant 1 h

Ces deux analyses présentent la similitude de composition entre la phase organique récupérée sans acétone et celle provenant des opérations de « lavage » à l'acétone (par la suite extrait par le rotavapor).

4. Propriétés thermodynamiques

4.1. Pression isochore de l'eau

Le graphique suivant reporte la pression isochore (aussi appelée pression autogène) de l'eau dans les conditions de calcul : Masse d'eau introduite : 150g, Volume de réacteur : 585mL calculé via la base de donnée NIST (référence : http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/).



Figure 278 : Pression autogène de l'eau

4.2. Solubilité de l'hydrogène

Les graphiques ci-après sont générés à partir du logiciel PROII version 9.2 utilisant le modèle thermodynamique PSRK. Ils représentent l'évolution de la composition en hydrogène dissout en phase liquide à pression constante (130 bar). Le D-glucose n'étant pas implémenté dans ce logiciel, le calcul de la solubilité de l'hydrogène dans une charge le contenant n'est pas considéré. Les compositions d'entrée sont celles observées expérimentalement.



Figure 279 : Solubilisation de l'hydrogène dans des systèmes binaires Hydrogène/composé

4.2.2. Systèmes ternaires



Figure 280 : Solubilisation de l'hydrogène dans des systèmes binaires Hydrogène/eau/composé

4.3. Enveloppe de phases du n-hexadécane

Ci-après est reporté une enveloppe de phase pour un système fermé contenant 75 g d'eau, 75 g de n-C16 et 3,0 MPa de pression partielle d'hydrogène. Le modèle thermodynamique est GC-PPC-SAFT de nature prédictive sous le logiciel Simulis version 2.0.6..



Figure 281 : Enveloppe de phases n-C16(50m/m%)/eau(50m/m%)

Références

[1] Key world energy statistics, International Energy Agency, publication annuelle, 2015

[2] Chiffres clés de l'énergie, Ministère de l'Ecologie Français, du développement durable, des transports et du logement, France, publication annuelle, 2015

[3] Analyses de Cycle de Vie appliquées aux biocarburants de première génération consommés en France, ADEME, février 2010

[4] Les biocarburants : répondre aux défis énergétiques et environnementaux des transports, Daniel Ballerini, Editions Technip, 2011

[5] Q. Dang, C. Yu, Z. Luo. Environmental life cycle assessment of bio-fuel production via fast pyrolysis of corn stover and hydroprocessing. Fuel, 131, 36-42, 2014

[6] E. M. Rubin, Genomics of cellulosic biofuels. Nature, 454, 841-845, 2008

[7] R. M. Rowell, Can the cell wall be stabilized in Suchsland, O. (ed.). Wood science seminar 1: Stabilization of the wood cell wall. East Lansing, Michigan State University, 1988, 53-63

[8] J. Sugiyama, R. Vuong, H. Chanzy, Electron diffraction study on the two crystalline phases occurring in native cellulose from an algal cell wall. Macromolecules, 24, 4168-4175, 2008

[9] R. H. Atalla, J. W. Brady, J. F. Matthews, S. Y. Ding, M. E. Himmel, in Biomass Recalcitrance. Structures of plant cell wall cellulose, Blackwell Publishing, Oxford, 2008

[10] O. Bobleter, Hydrothermal degradation of polymers derived from plants. Progress in Polymer Science, 19, 797-841, 1994

[11] P. J. Harris, B. A. Stone, Chemistry and molecular organization of plant cell walls, in Biomass Recalcitrance, Himmel M. E., Blackwell Publishing, Oxford, 2008

[12] S. E. J. Lebo, J. D. Gargulak, T. J. McNally, Lignin, in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, 2001

[13] B. Saake and R. Lehnen, Lignin, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, John Wiley & Sons, on line, 2007

[14] A. Björkman. Studies on finely divided wood. Part 1. Svensk Papperstidning 59, 477-485, 1956

[15] S. Reale, A. Di Tullio, N. Spreti, F. De Angelis. Mass spectrometry in the biosynthetic and structural investigation of lignins. Mass Spectrometry Reviews, 23, 87-126, 2004

[16] F. S. Chakar, A. J. Ragauskas, Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry, Industrial Crops and Products, 20, 131-141, 2004

[17] E. A. Capanema, M. Y. Balakshin, J. F. Kadla, Quantitative Characterization of a Hardwood Milled Wood Lignin by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Journal of Agricultural and Food Chemistry 53, 9639-9649, 2005

[18] D. V. Evtuguin, C. P. Neto, A. M. S. Silva, P. M. Domingues, F. M. L. Amado, D. Robert, O. Faix. Comprehensive Study on the Chemical Structure of Dioxane Lignin from Plantation Eucalyptus globulus Wood. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 49, 4252-4261, 2001

[19] I. Kilpelaeinen, J. Sipilae, G. Brunow, K. Lundquist, R. M. Ede. Application of Two-Dimensional NMR Spectroscopy to Wood Lignin Structure Determination and Identification of Some Minor Structural Units of Hard- and Softwood Lignins. Journal of Agricultural and Food Chemistry 42, 2790-2794, 1994

[20] L. Jurasek. Toward A 3-Dimensional Model of Lignin Structure. Journal of Pulp and Paper. Science 21, J274-J279, 1995

[21] L. Zhang, E. J. LeBoeuf. A molecular dynamics study of natural organic matter: 1. Lignin, kerogen and soot. Organic Geochemistry, 40, 1132-1142, 2009

[22] J. Zakzeski, P. C. A. Bruijnincx, A. L. Jongerius and B. M. Weckhuysen. The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals. Chemical Reviews 110, 3552-3599, 2010

[23] S. V. Vassilev, C. G. Vassileva, V. S. Vassilev. Advantages and disadvantages of composition and properties of biomass in comparison with coal: An overview, Fuel, 158, 330-350, 2015

[24] A.V. Bridgwater. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. Biomass and Bioenergy, 38, 68-94, 2012

[25] M. Andersson, A.M. Tillman. Acetylation of jute: effects on strength, rot resistance and hydrophobicity, Journal of applied polymer science, 37, 3437–3447, 1989

[26] W. H. Chen, J. Peng, X.T. Bi, A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 44, 847–866, 2015

[27] L. Fagernäs, J. Brammer, C. Wilén, M. Lauerc, F. Verhoeff, Drying of biomass for second generation synfuel production, Biomass and Bioenergy, 34, 1267–1277, 2010

[28] D. L. Klass, Biomass for Renewable Energy, Fuels and Chemicals, Academic Press: San Diego, 1998

[29] P. L. Spath, D. C. Dayton, Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas, Report No. NREL/TP-510-34929; National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO, 2003

[30] G. van Rossum, W. Zhao, M. C. Barnes, J. P. Lange, S. A. Kersten, Liquefaction of Lignocellulosic Biomass: Solvent, Process Parameter, and Recycle Oil Screening, ChemSusChem, 7, 253-259, 2014

[31] S. Kumar, J. P. Lange, G. Van Rossum, S. R. A. Kersten, Liquefaction of lignocellulose: Do basic and acidic additives help out ?, Chemical engineering journal, 278, 99-104, 2015

[32] J. M. Moffatt, R. P. Overend, Direct liquefaction of wood through solvolysis and catalytic hydrodeoxygenation: an engineering assessment, Biomass, 7, 99-123, 1985

[33] G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. Chem.Rev. 106, 4044-4098, 2006

[34] M. Bicker, S. Endres, L. Ott L, H. Vogel, Catalytical conversion of carbohydrates in subcritical water: A new chemical process for lactic acid production. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 239, 151-157, 2005

[35] S. Karagoz, T. Bhaskar, A. Muto, Y. Sakata, Comparative studies of oil compositions produced from sawdust, rice husk, lignin and cellulose by hydrothermal treatment, Fuel, 84, 875-884, 2005

[36] D. C. Elliott, P. Biller, A. B. Ross, A. J. Schmidt, B. S. Jones, Hydrothermal liquefaction of biomass: Developments from batch to continuous process, Bioresource Technology, 178, 147–156, 2015

[37] J. Diebold, J. Scahill. Production of Primary Pyrolysis Oils in a Vortex Reactor. In: Pyrolysis Oils from Biomass, Anonymous American Chemical Society, 31-40, 1988

[38] A.V. Bridgwater. Production of high grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass. Catalysis Today, 29, 285-295, 1996

[39] R. French, S. Czernik. Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production. Fuel Processing Technology, 91, 25-32, 2010

[40] D. Radlein, S. L. Mason, J. Piskorz, D. S. Scott. Hydrocarbons from the catalytic pyrolysis of biomass. Energy Fuels, 5, 760-763, 1991

[41] T. L. Marker, L. G. Felix, M. B. Linck, and M. J. Roberts. Integrated hydropyrolysis and hydroconversion (IH2) for the direct production of gasoline and diesel fuels or blending components from biomass, part 1: Proof of principle testing. Environmental Progress & Sustainable Energy, 31, 191-199, 2012

[42] T. Bridgwater, Pyrolysis of biomass. IEA bioenergy: task 34. Birmingham, UK: Bioenergy Research Group, Aston University; 2007

[43] H.B. Goyal, D. Seal, R.C. Saxena, Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: a review. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 12, 504–517, 2008

[44] D. Neves, H. Thunman, A. Matos, Characterization and prediction of biomass pyrolysis products, Progress in Energy and Combustion Science, 37, 611–630, 2011

[45] J. Shen, X.-S. Wang, M. Garcia-Perez, Effects of particle size on the fast pyrolysis of oil mallee woody biomass, Fuel, 88, 1810–1817, 2009

[46] J. Billaud, S. Valin, M. Peyrot, S. Salvador, Influence of H2O, CO2 and O2 addition on biomass gasification in entrained flow reactor conditions: Experiments and modelling, Fuel, 166, 166-178, 2016

[47] S. Baumlin, F. Broust, M. Ferrer, The continuous self-stirred tank reactor: measurement of the cracking kinetics of biomass pyrolysis vapours, Chemical Engineering Science, 60, 41–55, 2005

[48] R. J. Evans and T. A. Milne. Molecular characterization of the pyrolysis of biomass. Energy and Fuels, 1, 123-137, 1987

[49] F. Collard, J. Blin, A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 38, 594–608, 2014

[50] T.E. McGrath, W.G. Chan, M.R. Hajaligol, Low temperature mechanism for the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons from the pyrolysis of cellulose, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 66, 51–70, 2003

[51] I. Pastorova, R.E. Botto, P.W. Arisz, Cellulose char structure: a combined analytical Py-GC–MS, FTIR, and NMR study, Carbohydrate Research, 262, 27–47, 1994

[52] J. Scheirs, G. Camino, W. Tumiatti, Overview of water evolution during the thermal degradation of cellulose, European Polymer Journal, 37, 933–942, 2001

[53] P. Morf, P. Hasler, T. Nussbaumer, Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips, Fuel, 81, 843–853, 2002

[54] M.C. Blanco López, C.G. Blanco, A. Martínez-Alonso, Composition of gases released during olive stones pyrolysis, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 65, 313–322, 2002

[55] E. Ranzi, A. Frassoldati, S. Granat and T. Faravelli, Wide-Range Kinetic Modeling Study of the Pyrolysis, Partial Oxidation, and Combustion of Heavy n-Alkanes, Industrial & Engineering Chemistry Research, 44, 5170–5183, 2005

[56] M. Nowakowska, O. Herbinet, A. Dufour, P. G. Glaude, Detailed kinetic study of anisole pyrolysis and oxidation to understand tar formation during biomass combustion and gasification, Combustion and Flame, 161, 1474–1488, 2014

[57] Y. le Brech, L. Jia, S. Cissé, G. Mauviel, N. Brosse, A. Dufour, Mechanisms of biomass pyrolysis studied by combining a fixed bed reactor with advanced gas analysis, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 117, 334-346, 2016

[58] N. Worasuwannarak, T. Sonobe, W. Tanthapanichakoon, Pyrolysis behaviors of rice straw, rice husk, and corncob by TG-MS technique, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 78, 265–271, 2007

[59] G. Lv, S. Wu, Analytical pyrolysis studies of corn stalk and its three main components by TG-MS and Py-GC/MS, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 97, 11–18, 2012

[60] M. Widyawati, T.L. Church, N.H. Florin, Hydrogen synthesis from biomass pyrolysis with in situ carbon dioxide capture using calcium oxide, International Journal of Hydrogen Energy, 36, 4800–4813, 2011

[61] A. Jensen, K. Dam-Johansen, M.A. Wojtowicz, TG-FTIR study of the influence of potassium chloride on wheat straw pyrolysis, Energy Fuels, 12, 929–938, 1998

[62] H. Yang, R. Yan, H. Chen, Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, Fuel, 86, 1781–1788, 2007

[63] I. Pastorova, R.E. Botto, P.W. Arisz, Cellulose char structure: a combined analytical Py-GC–MS, FTIR, and NMR study, Carbohydrate Research, 262, 27–47, 1994

[64] M. Widyawati, T.L. Church, N.H. Florin, Hydrogen synthesis from biomass pyrolysis with in situ carbon dioxide capture using calcium oxide, International Journal of Hydrogen Energy, 36, 4800–4813, 2011

[65] E. Jakab, O. Faix, F. Till, Thermogravimetry/mass spectrometry study of six lignins within the scope of an international round robin test, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 35, 167–179, 1995

[66] D.K. Shen, S. Gu, K.H. Luo, The pyrolytic degradation of wood-derived lignin from pulping process, Bioresource Technology, 101, 6136–6146, 2010

[67] F. Monteil-Rivera, M. Phuong, M. Ye, Isolation and characterization of herbaceous lignins for applications in biomaterials, Ind Crops Prod, 41, 356–364, 2013

[68] J. Cao, G. Xiao, X. Xu, Study on carbonization of lignin by TG-FTIR and high-temperature carbonization reactor, Fuel Process Technol, 106, 41–47, 2012

[69] T. Nakamura, H. Kawamoto, S. Saka, Pyrolysis behavior of Japanese cedar wood lignin studied with various model dimers, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 81, 173–182, 2008

[70] M. Asmadi, H. Kawamoto, S. Saka, Gas and solid/liquid-phase reactions during pyrolysis of softwood and hardwood lignins, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 92, 417–425, 2011

[71] H. Yu, Y. Huang, H. Ying, Preparation and characterization of a quaternary ammonium derivative of konjac glucomannan, Carbohydrydrate Polymer, 69, 29–40, 2007

[72] Y. Peng, S. Wu, The structural and thermal characteristics of wheat straw hemicellulose, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 88, 134–139, 2010

[73] C. Couhert, J.-M. Commandre, S. Salvador, Is it possible to predict gas yields of any biomass after rapid pyrolysis at high temperature from its composition in cellulose, hemicellulose and lignin, Fuel, 88, 408–417, 2009

[74] S. Wang, X. Guo, K. Wang, Influence of the interaction of components on the pyrolysis behavior of biomass, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 91, 183–189, 2011

[75] P. Peng, F. Peng, J. Bian, Isolation and structural characterization of hemicelluloses from the bamboo species Phyllostachys incarnata Wen, Carbohydrate Polymer, 86, 883–890, 2011

[76] Z. Sulova, R. Baran, V. Farkas, Release of complexed xyloglucan endotransglycosylase (XET) from plant cell walls by a transglycosylation reaction with xyloglucan-derived oligosaccharides, Plant Physiology and Biochemistry, 39, 927–932, 2001

[77] T. Hosoya, H. Kawamoto, S. Saka, Solid/liquid- and vapor-phase interactions between cellulose- and lignin-derived pyrolysis products, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 85, 237–246, 2009

[78] D.J. Nowakowski, J.M. Jones, Uncatalysed and potassium-catalysed pyrolysis of the cell-wall constituents of biomass and their model compounds, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 83, 12–25, 2008

[79] E. Jakab, O. Faix, F. Till, Thermal decomposition of milled wood lignins studied by thermogravimetry/mass spectrometry, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 40-41, 171–186, 1997

[80] P.R. Patwardhan, J.A. Satrio, R.C. Brown, Influence of inorganic salts on the primary pyrolysis products of cellulose, Bioresource Technology, 101, 4646–4655, 2010

[81] D. Mohan, U. Charles, P. H. Steele. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. Energy Fuels, 20, 848-889, 2006

[82] M. Balat, M. Balat, E. Kirtay, and H. Balat. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. Energy Conversion and Management, 50, 3147-3157, 2009

[83] A. Oasmaa, D. Meier, Norms and standards for fast pyrolysis liquids: 1. Round robin test, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 73, 323–334, 2005

[84] M. Garcia-Perez, A. Chaala, H. Pakdel, D. Kretschmer, D. Rodrigue, and C. Roy. Multiphase Structure of Bio-oils. Energy Fuels, 20, 364-375, 2005

[85] S. Black, J. R. Ferrell, Determination of Carbonyl Groups in Pyrolysis Bio-oils Using Potentiometric Titration: Review and Comparison of Methods, Energy Fuels, 30, 1071–1077, 2016

[86] P. K. Kanaujia, Y. K. Sharma, M. O. Garg, D. Tripathi, R. Singh, Review of analytical strategies in the production and upgrading of bio-oils derived from lignocellulosic biomass, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 105, 55–74, 2014

[87] C. M. Michailof, K. G. Kalogiannis, T. Sfetsas, D. T. Patiaka, A. A. Lapas, Advanced analytical techniques for bio-oil characterization, WIREs Energy and Environment, En cours de publication, 2016

[88] C. A. Mullen, G. D. Strahan, A. A. Boateng, Characterization of Various Fast-Pyrolysis Bio-Oils by NMR Spectroscopy, Energy Fuels, 23, 2707–2718, 2009

[89] G. D. Strahan, C. A. Mullen, A. A. Boateng, Characterizing Biomass Fast Pyrolysis Oils by 13C NMR and Chemometric Analysis, Energy Fuels, 25, 5452–5461, 2011

[90] B. Scholze, C. Hanser, and D. Meier. Characterization of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolytic lignin): Part II. GPC, carbonyl groups, and 13C-NMR. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 58-59, 387-400, 2001

[91] H. Ben, A. J. Ragauskas, Comparison for the compositions of fast and slow pyrolysis oils by NMR characterization, Bioresource Technology, 147, 577-584, 2013

[92] W. Chen, D. J. McClelland, A. Azarpira, J. Ralph, Z. Luoa, G. W. Huber, Low temperature hydrogenation of pyrolytic lignin over Ru/TiO2: 2D HSQC and 13C NMR study of reactants and products, Green Chemistry, 18, 271-281, 2016

[93] M. R. Rover, P. H. Hall, P. A. Johnston, R. G. Smith, R. C. Brown, Stabilization of bio-oils using low temperature, low pressure hydrogenation, Fuel, 153, 224-230, 2015

[94] M. Wu, J.-K. Liu, Z.-Y. Yan, B. Wang, X.-M. Zhang, F. Xua, R.-C. Sunab, Efficient recovery and structural characterization of lignin from cotton stalk based on a biorefinery process using a g-valerolactone/water system, RSC Adv., 6, 6196-6204, 2016

[95] B. Joffres, « Synthèse de bio-liquide de seconde génération par hydroliquéfaction catalytique de la lignine », Thèse de doctorat, Université de Lyon, 2013

[96] A. G. Marshall, C. L. Hendrickson, G. S. Jackson, Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: A primer, Mass Spectrometry Reviews, 17, 1–35, 1998

[97] L. Zhou, Z.M. Zong, S.R. Tang, Y. Zong, R. L. Xie, M. J. Ding, W. Zhao, X. F. Zhu, Z. L. Xia, L. Wu, X. Y. Wei, FTIR and mass spectral analyses of an upgraded bio-oil, Energy sources, 32, 370-375, 2009

[98] J. Jarvis, A. McKenna, R. Hilten, K. Das, R. P. Rodgers, A.G. Marshall, Characterization of pine pellet and peanut hull pyrolysis bio-oils by negative-ion electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, Energy Fuels, 26, 3810–3815, 2012

[99] Y. Liu, Q. Shi, Y. Zhang, Y. He, K. Chung, S. Zhao, C. Xu, Characterization of red pine pyrolysis biooil by gas chromatography-mass spectrometry and negative-ion electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, Energy Fuels, 26, 4532–4539, 2012

[100] E. A. Smith, S. Park, A. T. Klein, Y.J. Lee, Bio-oil analysis using negative electrospray ionization: comparative study of high resolution mass spectrometers and phenolic vs. sugaric components, Energy Fuels, 26, 3796–3802, 2012

[101] P. V. Abdelnur, B. G. Vaz, J. D. Rocha, M. B. B. de Almeida, M. A. G. Teixeira, R. C. L. Pereira, Characterization of bio-oils from different pyrolysis process steps and biomass using high-resolution mass spectrometry, Energy Fuels, 27, 6646–6654, 2013

[102] R. B. Olcese, G. Lardier, M. Bettahar, J. Ghanbaja, S. Fontana, V. Carré, F. Aubriet, D. Petitjean, A. Dufour, Aromatic chemicals by iron-catalyzed hydrotreatment of lignin pyrolysis vapor, ChemSusChem, 6, 1490–1499, 2013

[103] A. Pinheiro, D. Hudebine, N. Dupassieux, N. Charon, C. Geantet, Membrane fractionation of biomass fast pyrolysis oil and impact of its presence on a petroleum gas oil hydrotreatment, Oil Gas Sci. Technol. Rev. IFP Energies Nouvelles, 68, 815–828, 2013

[104] T. Kekalainen, T. Venalainen, J. Janis, Characterization of birch wood pyrolysis oils by ultrahighresolution Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: insights into thermochemical conversion, Energy Fuels, 28, 4596–4602, 2014

[105] I. Miettinen, M. Makinen, T. Vilppo, J. Janis, Compositional characterization of phase-separated pine wood slow pyrolysis oil by negative-ion electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, Energy Fuels, 29, 1758–1765, 2015

Références

[106] I. D. Torri, V. Paasikallio, C. S. Faccini, R. Huff, E. B. Caramao, V. Sacon, A. Oasmaa, C. A. Zini, Biooil production of softwood and hardwood forest industry residues through fast and intermediate pyrolysis and its chromatographic characterization, Bioresource Technology, 200, 680-690, 2016

[107] C.A. Mullen, A.A. Boateng, Chemical Composition of Bio-oils Produced by Fast Pyrolysis of Two Energy Crops, Energy Fuels, 22, 2104–2109, 2008

[108] A. Le Masle, D. Angot, C. Gouin, A. D'Attoma, J. Ponthus, A. Quignard, S. Heinisch. Development of on-line comprehensive two-dimensional liquid chromatography method for the separation of biomass compounds. Journal of Chromatography A, 1340, 90-98, 2014

[109] D. Li, C. Jakob, O. Schmitz, Practical considerations in comprehensive two-dimensional liquid chromatography systems (LCxLC) with reversed-phases in both dimensions, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 407, 153-167, 2015

[110] M. Castellví Barnés, J.-P. Lange, G. van Rossum, S. R. A. Kersten, A new approach for bio-oil characterization based on gel permeation chromatography preparative fractionation, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 113, 444-453, 2015

[111] R. Bayerbach, V.D. Nguyen, U. Schurr, D. Meier. Characterization of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolytic lignin): Part III. Molar mass characteristics by SEC, MALDI-TOF-MS, LDI-TOF-MS, and Py-FIMS. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 77, 95-101, 2006

[112] E. Hoekstra, S. R. A. Kersten, A. Tudos, D. Meier, K. J.A. Hogendoor, Possibilities and pitfalls in analyzing (upgraded) pyrolysis oil by size exclusion chromatography (SEC), Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 91, 76-88, 2011

[113] J.H. Marsman, J. Wildschut, P. Evers, S. de Koning, H.J. Heeres, Identification and classification of components in flash pyrolysis oil and hydrodeoxygenated oils by two-dimensional gas chromatography and time-of-flight mass spectrometry, Journal of chromatography A, 1188, 17–25, 2008

[114] M. R. Djokic, T. Dijkmans, G. Yildiz, W. Prins, K. M. Van Geem, Quantitative analysis of crude and stabilized bio-oils by comprehensive two-dimensional gas-chromatography, Journal of chromatography A, 1257, 131–140, 2012

[115] T. Sfetsas, C. Michailof, A. Lappas, Q. Li, B. Kneale, Qualitative and quantitative analysis of pyrolysis oil by gas chromatography with flame ionization detection and comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry, Journal of chromatography A, 1218, 3317–3325, 2011

[116] B. Omais, J. Crepier, N. Charon, M. Courtiade, A. Quignard, D. Thiébaut, Oxygen speciation in upgraded fast pyrolysis bio-oils by comprehensive two-dimensional gas chromatography, Analyst, 138, 2258–2268, 2013

[117] N. S. Tessarolo, L. R. M. dos Santos, R. S. F. Silva, D.A. Azevedo, Chemical identification of bio-oils using comprehensive gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry, Journal of chromatography A, 279, 68–75, 2013

[118] M. Stas, D. Kubicka, J. Chuboda, M. Pospisil, Overview of analytical methods used for chemical characterization of pyrolysis bio-oil, Energy Fuels, 28, 385–402, 2014

[119] M. Garcia-Perez, A. Chaala, H. Pakdel, D. Kretschmer, C. Roy, Characterization of bio-oils in chemical families, Biomass Bioenergy, 31, 222–242, 2007

[120] B Scholze, D. Meier, Characterization of the water-insoluble fraction from pyrolysis oil (pyrolytic lignin). Part I. PY–GC/MS, FTIR, and functional groups, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 60, 41-54, 2001

[121] J. H. Marsman, J. Wildschut, F. Mahfud, H. J. Heeres. Identification of components in fast pyrolysis oil and upgraded products by comprehensive two-dimensional gas chromatography and flame ionisation detection. Journal of Chromatography A, 1150, 21-27, 2007

[122] B.Omais, "Oxygen speciation in coal-derived liquids and bio-oil upgrading products », Thèse de doctorat, Université de Paris, 2013

[123] B.Omais, J. Crepier, N. Charon, M. Courtiade, A. Quignard, D. Thiebaut. Oxygen speciation in upgraded fast pyrolysis bio-oils by comprehensive two-dimensional gas chromatography. Analyst, 138, 2258-2268, 2013

[124] R. V. S. Silva, A. Casilli, A. L. Sampaio, B. M. F. Ávila, M. C. C. Veloso, D. A. Azevedo, G. A. Romeiroa, The analytical characterization of castor seed cake pyrolysis bio-oils by using comprehensive GC coupled to time of flight mass spectrometry, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 106, 152-159, 2014

[125] N. Charon, J. Ponthus, D. Espinat, F. Broust, G. Volle, J. Valette, D. Meier, Multi-technique characterization of fast pyrolysis oils, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 116, 18-26, 2015

[126] K Sipila, E. Kuoppala, L. Fagerns, A. Oasmaa. Characterization of biomass-based flash pyrolysis oils. Biomass and Bioenergy. 14, 103-113, 1998

[127] A.V. Bridgwater, G. V. C. Peacocke. Fast pyrolysis processes for biomass. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 4, 1-73, 2000

[128] P. K. Kanaujia, Y. K. Sharma, M. O. Garg, D. Tripathi, R. Singh. Review of analytical strategies in the production and upgrading of bio-oils derived from lignocellulosic biomass. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 105, 55-74, 2014

[129] G. V. C. Peacocke, P. A. Russell, J. D. Jenkins, A. V. Bridgwater, Physical properties of flash pyrolysis liquids, Biomass and Bioenergy, 7, 169-177, 1994

[130] A. Brigwater, S. Czernik, J. Diebold, D. Meier, A. Oasmaa, G. Peacocke, J. Piskorz, D. Radlein. 1999. Fast pyrolysis of biomasse: a handbook. IEA bioenergy TASK XIII Pryolysis activity. Newbury CPL Press. P. 188. ISBN 1-872691-07-2

[131] R. Maggi, B. Delmon, A review of catalytic hydrotreating processes for the upgrading of liquids produced by flash pyrolysis. Studies in Surface Science and Catalysis, 106, 99-113, 1997

[132] R. Maggi, B. Delmon, Characterization and Upgrading of Big-Oils Produced by Rapid Thermal-Processing. Biomass & Bioenergy, 7, 245-249, 1994

[133] R. Maggi, D.C. Elliott, Upgrading Overview. Developments in thermochemical biomass conversion, vol. 1 (eds A. V. Bridgwater & D. G. B. Boocock), pp. 575-587. Blackie Academic and Professional, London, 1997

[134] N. Charon, A. Quignard, « Analyse et fractionnement d'huiles de pyrolyse rapide issues de la biomasse lignocellulosique », IFPEN Document interne, 2009

[135] K. Sipila, E. Kuoppala, L. Fagerns, and A. Oasmaa. Characterization of biomass-based flash pyrolysis oils. Biomass & Bioenergy. 14, 103-113, 1998

[136] A. Oasmaa, E. Kuoppala, and Y. Solantausta. Fast Pyrolysis of Forestry Residue. 2. Physicochemical Composition of Product Liquid. Energy Fuels, 17, 433-443, 2003

[137] A. Oasma, D. Meier "Analysis, characterisation and test methods of fast pyrolysis liquids", Fast Pyrolysis of biomass: a handbook 2, 23-40, 2002

[138] T. B. Nguyen, J.-C. de Hemptinne, B. Creton, G. M. Kontogeorgis, Characterization Scheme for Property Prediction of Fluid Fractions Originating from Biomass, Oil Gas Sci. Technol. Rev. IFP Energies Nouvelles, 29, 2015, 7230-7241

[139] Z. Yang, A. Kumar, R. L. Huhnke, Review of recent developments to improve storage and transportation stability of bio-oil, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 50, 859-870, 2015

[140] S. Czernik. Storage of Biomass Pyrolysis Oils. In Proceedings of Specialist Workshop on Biomass Pyrolysis Oil Properties and Combustion, Estes Park, CO, Sept. 26-28, NREL Paper No. CP- 430-7215, pp 67-76. 1994

[141] J. P. Diebold, S. Czernik. Additives to Lower and Stabilize the Viscosity of Pyrolysis Oils during Storage. Energy Fuels, 11, 1081-1091, 1997

[142] A. Oasmaa, D. Meier. "Characterisation, analysis, norms & standards", Fast Pyrolysis of biomass: a handbook Volume 3, pp.19-59, 2005

[143] A. Oasmaa, E. Leppämäki, P. Koponen, J. Levander, E. Tapola. "Physical characterisation of biomassbased pyrolysis liquids: Application of standart fuel oil analyses", VTT publications 306, 1997

[144] A. Oasmaa, D. Meier "Pyrolysis liquids analyses – The results of IEA-EU Round Robin", Fast Pyrolysis of biomass: a handbook Volume 2, pp.41-59, 2002

[145] A. Oasmaa, E. Kuoppala, J. Fredrik Selin, S. Gust, Y. Solantausta. Fast Pyrolysis of Forestry Residue and Pine. 4. Improvement of the Product Quality by Solvent Addition. Energy Fuels, 18, 1578-1583, 2004

[146] A. Oasmaa, J. Korhonen, E. Kuoppala. An Approach for Stability Measurement of Wood-Based Fast Pyrolysis Bio-Oils. Energy Fuels, 25, 3307-3313, 2011

[147] R. N. Hilten and K. C. Das. Comparison of three accelerated aging procedures to assess bio-oil stability. Fuel, 89, 2741-2749, 2010

[148] A. Oasmaa, T. Sundqvist, E. Kuoppala, M. Garcia-Perez, Y. Solantausta, C. Lindfors, V. Paasikallio, Controlling the Phase Stability of Biomass Fast Pyrolysis Bio-oils, Energy Fuels, 29, 4373–4381, 2015

[149] H. Ben, A. Ragauskas, In situ NMR characterization of pyrolysis oil during accelerated aging, ChemSusChem, 5, 1687-1693, 2012

[150] M. Garcia-Pérez, A. Chaala, H. Pakdel, D. Kretschmer, D. Rodrigue, C. Roy. Evaluation of the Influence of Stainless Steel and Copper on the Aging Process of Bio-Oil. Energy Fuels, 20, 786-795, 2006

[151] A. Oasmaa, E. Leppämäki, P. Koponen, J. Levander, E. Tapola "Physical characterisation of biomassbased pyrolysis liquids: Application of standart fuel oil analyses", VTT publications 306, 1997

[152] J. P. Diebold, A Review of the Chemical and Physical Mechanisms of the Storage Stability of Fast Pyrolysis Bio-Oils, NERL report, 2000

[153] D. Chen, J. Zhou, Q. Zhang, X. Zhu, Evaluation methods and research progresses in bio-oil storage stability, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 40, 69–79, 2014

[154] E. Alsbou, B. Helleur. Accelerated Aging of Bio-oil from Fast Pyrolysis of Hardwood. Energy Fuels, 28, 3224-3235, 2014

[155] T.A. Milne, F. Agblevor, M. Davis, S. Deutch, D. Johnson, A Review of the Chemical Composition of Fast-Pyrolysis Oils from Biomass, in Development in thermal biomass conversion; Bridgwater, A.V., Boocock, D.G.B., Eds.; Blackie Academic and Professional : London, UK, 1997

[156] S. R. A. Kersten, W. P. M. van Swaaij, L. Lefferts, K. Seshan. Options for Catalysis in the Thermochemical Conversion of Biomass into Fuels. In: Catalysis for Renewables, Anonymous Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 119-145, 2007

[157] E. G. Baker, D. C. Elliott. Upgrading biomass liquefaction products through hydrodeoxygenation. Biotechnology and Bioengineering,159-174, 1984.

[158] A.R. Ardiyanti, "Hydrotreatment of fast pyrolysis oil : catalyst development and process-product relations", Thèse de doctorat, University of Groningen, 2013

[159] C. Ratnasamy, J. P. Wagner. Water Gas Shift Catalysis. Catalysis Reviews, vol. 51, pp.325-440, 2009.

[160] J. Xu and G.F. Froment. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics. AIChE J. vol.35, pp.88-96, 1989

[161] D.C. Elliott, E.G. Baker, Process for upgrading biomass pyrolyzates, US Patent number: 4 795 841, 1989

[162] D. C. Elliott, Biofuel from fast pyrolysis and catalytic hydrodeoxygenation, Current Opinion in Chemical Engineering, 9, 59-65, 2015

[163] A. R. K. Gollakota, M. Reddy, M. D. Subramanyam, N. Kishore, A review on the upgradation techniques of pyrolysis oil, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 58, 1543-1568, 2016

[164] D. A. Ruddy, J. A. Schaidle, J. R. Ferrell, J. Wang, L. Moens, J. E. Hensley, Recent advances in heterogeneous catalysts for bio-oil upgrading via "ex situ catalytic fast pyrolysis": catalyst development through the study of model compounds, Green Chem., 16, 454-490, 2014

[165] C. H. Bartholomew. Mechanisms of catalyst deactivation. Applied Catalysis A: General, vol. 212, 17-60, 2001

[166] E. Laurent, B. Delmon. Deactivation of a Sulfided NiMo/Al2O3 during the hydrodeoxygenation of Bio-Oils: Influence of a High Water Pressure. In: Studies in Surface Science and Catalysis Catalyst Deactivation 1994 Proceedings of the 6th International Symposium, edited by B. Delmon and,Elsevier, p. 459-466, 1994

[167] W. G. Appleby, J. W. Gibson, G. M. Good. Coke Formation in Catalytic Cracking. Ind.Eng.Chem.Proc.Des.Dev. 1, 102-110, 1962

[168] L. Ciddor, J. A. Bennett, J. A. Hunns, K. Wilson, A. F. Lee, Catalytic upgrading of bio-oils by esterification, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 90, 780–795, 2015

[169] P. Mortensen, D. Gardini, H. W. P. de Carvalho, C. Damsgaard, J.-D. Grunwaldt, P. A. Jensen, J. B. Wagner, A. D. Jensen, Stability and resistance of nickel catalysts for hydrodeoxygenation: carbon deposition and effects of sulfur, potassium, and chlorine in the feed, Catalysis Science & Technology, 4, 3672-3686, 2014

[170] D.C. Elliott, K.L. Peterson, D. Muzatko, E. Alderson, T. Hart, and G.G Neuenschwander. Effects of trace contaminants on catalytic processing of biomass-derived feedstocks. Applied Biochemistry and Biotechnology, 115, 807-825, 2004

[171] H. N. Pham, A. E. Anderson, R. L. Johnson, T. J. Schwartz, B. J. O'Neill, P. Duan, K. Schmidt-Rohr, J. A. Dumesic, A. K. Daty, Carbon Overcoating of Supported Metal Catalysts for Improved Hydrothermal Stability, ACS Catal., 5, 4546–4555, 2015

[172] R. M. Ravenelle, J. R. Copeland, W.-G. Kim, J. C. Crittenden, C. Sievers, Structural Changes of g-Al2O3-Supported Catalysts in Hot Liquid Water, ACS Catal., 1, 552–561, 2011

[173] M. L. Vrinat, The Kinetics of the Hydrodesulfurization Process - A Review, Applied Catalysis, 6, 137-158, 1983

[174] H. Topsøe, B.S. Clausen. Importance of CoMoS type structures in hydrodesulfurisation, Catalysis Reviews. Science and Engineering, 22, 40, 1981

[175] R. Candia, O. Sørensen, J. Villadsen, N.-Y. Topsøe, B. Clausen, H. Topsøe, Effect of sulfiding temperature on activity and structures of CoMoAl2O3 catalysts, Bulletin des Sociétés Chimiques Belges 93, 763, 1984

[176] M. Breysse, J. L. Portefaix, M. Vrinat. Support effects on hydrotreating catalysts. Catalysis Today, 10, 489-505, 1991

[177] B.J. Ramirez, F. Sínchez-Minero. Support effects in the hydrotreatment of model molecules. Catalysis Today, 130, 267-271, 2008

[178] H. Shimada, T. Sato, Y. Yoshimura, J. Hiraishi, A. Nishijima. Support effect on the catalytic activity and properties of sulfided molybdenum catalysts. Journal of catalysis, 110, 275-284, 1988

[179] B.N. Srinivas, S.K. Maity, G.M. Dhar, T.S.R.P. Rao. Catalytic functionalities of TiO2 based SiO2, Al2O3, ZrO2 mixed oxide hydroprocessing catalysts. Studies in Surface Science and Catalysis, 397-400, 1999.

[180] J. Wildschut, "Pyrolysis oil upgrading to transportation fuels by catalytic hydrotreatment", thèse de doctorat, University of Groningen, 2009

[181] A.R. Ardiyanti, S. A. Khromova, R. H. Venderbosch, V. A. Yakovlev, I. V. Meliín-Cabrera, H. J. Heeres. Catalytic hydrotreatment of fast pyrolysis oil using bimetallic NiCu catalysts on various supports. Applied Catalysis A: General, 449, 121-130, 2012

[182] A.R. Ardiyanti, "Hydrotreatment of fast pyrolysis oil : catalyst development and process-product relations", thèse de doctorat, University of Groningen, 2013

[183] M.L. Vrinat, The Kinetics of the Hydrodesulfurization Process - A Review, Applied Catalysis, 6, 137-158, 1983

[184] J.F. Le Page, Catalyse de contact : Conception, preparation et mise en oeuvre des catalyseurs industriels. Editions Technip, 1978

[185] S. Zhang. Study of Hydrodeoxygenation of Bio-Oil from the Fast Pyrolysis of Biomass. Energy Sources, 25, 57-65, 2003

[186] V. N. Bui, D. Laurenti, P. Afanasiev, C. Geantet. Hydrodeoxygenation of guaiacol with CoMo catalysts. Part I: Promoting effect of cobalt on HDO selectivity and activity. Applied Catalysis B: Environmental, 101, 239-245, 2011

[187] M. J. Girgis, B.C. Gates, Reactivities, Reaction Networks, and Kinetics in High-Pressure Catalytic Hydroprocessing. Industrial & Engineering Chemistry Research. 30, 2021-2058. 1991

[188] C. H. Bartholomew. Mechanisms of catalyst deactivation. Applied Catalysis A: General, 212, 17-60.2001

[189] T. R. Viljava, R. S. Komulainen, A. O. I. Krause. Effect of H2S on the stability of CoMo/Al2O3 catalysts during hydrodeoxygenation. Catalysis Today, 60, 83-92, 2000

[190] O.I. Senol, E. M. Ryymin, T. R. Viljava, A. O. I. Krause. Effect of hydrogen sulphide on the hydrodeoxygenation of aromatic and aliphatic oxygenates on sulphided catalysts. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 277, 107-112, 2007.

[191] D. C. Elliott, K. Peterson, D. Muzatko, E. Alderson, T. Hart, G. Neuenschwander. Effects of trace contaminants on catalytic processing of biomass-derived feedstocks. Applied Biochemistry and Biotechnology, 115, 807-825, 2004

[192] A. Y. Bunch and U. S. Ozkan. Investigation of the Reaction Network of Benzofuran Hydrodeoxygenation over Sulfided and Reduced Ni-Mo/Al2O3 Catalysts. Journal of catalysis, 206, 177-187, 2002

[193] J. G. Dickinson, P. E. Savage, Development of NiCu Catalysts for Aqueous-Phase Hydrodeoxygenation, ACS Catalysis., 4, 2605–2615, 2014

[194] D. R. Parapati, V. K. Guda, V. K. Penmetsa, S. K. Tanneru, B. Mitchell, P. H. Steele, Comparison of Reduced and Sulfided CoMo/c-Al2O3 Catalyst on Hydroprocessing of Pretreated Bio-Oil in a Continuous Packed-Bed Reactor, Environmental Progress & Sustainable Energy, 34, 2015

[195] A. Popov, E. Kondratieva, L. Mariey, J.-M. Goupil, J. El Fallah, J.-P. Gilson, A. Travert, F. Maugé, Bio-oil hydrodeoxygenation: Adsorption of phenolic compounds on sulfided (Co)Mo catalysts, Journal of Catalysis, 297, 176–186, 2013

[196] Y. Romero, F. Richard, S. Brunet, Hydrodeoxygenation of 2-ethylphenol as a model compound of biocrude over sulfided Mo-based catalysts: Promoting effect and reaction mechanism, Applied Catalysis B: Environmental, 98, 213–223, 2010

[197] Y. Romero, F. Richard, Y. Renème, S. Brunet, Hydrodeoxygenation of benzofuran and its oxygenated derivatives (2,3-dihydrobenzofuran and 2-ethylphenol) over NiMoP/Al2O3 catalyst, Applied Catalysis B: Environmental, 353, 46–53, 200

[198] D. E. Resasco, S. P. Crossley, Biomass valorization into fuels, energy, materials and chemicals: Implementation of concepts derived from model compound studies in the separation and conversion of bio-oil to fuel, Catalysis Today, 257-185-199, 2015

[199] A. A. Dwiatmoko, S. Lee, H. C. Ham, J.-W. Choi, D. J. Suh, J.-M. Ha, Effects of Carbohydrates on the Hydrodeoxygenation of Lignin-Derived Phenolic Compounds, ACS Catal., 5, 433–437, 2015

[200] R. H. Venderbosch, A. R. Ardiyanti, J. Wildschut, A. Oasmaa, and H. J. Heeres. Stabilization of biomass-derived pyrolysis oils. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 85, 674-686, 2010

[201] R. S. Weber, M. V. Olarte, H. Wang, Modeling the Kinetics of Deactivation of Catalysts during the Upgrading of Bio-oil, Energy Fuels, 29, 273–277, 2015

[202] M. S.Talmadge, R. M. Baldwin, M. J. Biddy, R. L. McCormick, G. T. Beckham, G. A. Ferguson, S. Czernik, K. A. Magrini-Bair, T. D. Foust, P. D. Metelski, C. Hetrick, M. R. Nimlos, A perspective on oxygenated species in the refinery integration of pyrolysis oil, Green Chemistry, 16, 407-453, 2014

[203] C. Boscagli, K. Raffelt, T. A. Zevaco, W. Olbrich, T. N. Otto, J. Sauer, J.-D. Grunwaldt, Mild hydrotreatment of the light fraction of fast-pyrolysis oil produced from straw over nickel-based catalysts, Biomass and Bioenergy, 83, 525–538, 2015

[204] F.de Miguel Mercader, M.J.Groeneveld, S.R.A.Kersten, R.H.Venderbosch, J.A.Hogendorn "Pyrolysis oil upgrading by high pressure thermal treatment", Fuel, 89, 2829-2837, 2010

[205] F.de Miguel Mercader, M.J.Groeneveld, S.R.A.Kersten, C. Geantet, G. Toussaint, N. W. J. Way, C. J. Schaverien, and K. J. A. Hogendoorn. Hydrodeoxygenation of pyrolysis oil fractions: process understanding and quality assessment through co-processing in refinery units. Energy Environmental Science, 4, 985-997, 2011

[206] D. C. R. Gunawan, X. Li, Ca. Lievens, M. Gholizadeh, W. Chaiwat, X. Hu, D. Mourant, J. Bromly, and C. Zhu Li. Upgrading of bio-oil into advanced biofuels and chemicals. Part I. Transformation of GC-detectable light species during the hydrotreatment of bio-oil using Pd/C catalyst. Fuel, 111, 709-717, 2013

[207] S. D. Davidson, H. Zhang, J. Sun, Y. Wang, Supported metal catalysts for alcohol/sugar alcohol steam reforming, Dalton Transaction, 43, 11782-11802, 2014

[208] A. Seretis, P. Tsiakaras, A thermodynamic analysis of hydrogen production via aqueous phase reforming of glycerol, Fuel Processing Technology, 134, 107–115, 2015

[209] D. P. Fernandez, A. R. Goodwin, E. W. Lemmon, J. M. H. L. Sengers, R. C. Williams, A Formulation for the Static Permittivity of Water and Steam at Temperatures from 238 K to 873 K at Pressures up to 1200 MPa, Including Derivatives and Debye-Hückel Coefficients. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 26, 1125-1166, 1997

[210] D. P. Fernandez, Y. Mulev, A. R. Goodwin, J. M. H. L. Sengers, A Database for the Static Dielectric Constant of Water and Steam. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 24, 33-70, 1995

[211] P. J. Linstrom, W. G. Mallard, NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2005

[212] M. L. Marshall, E. U. Franck, Ion product of water substance, 0-1000°C, 1-10,000 bars New International Formulation and its background. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 10, 295-304, 1981

[213] M. Knez Hrncic, R. H. Venderbosch, M. Škerget, L.Ilic, Ž. Knez, Phase equilibrium data of hydrogen in pyrolysis oil and hydrogenated pyrolysis oil at elevated pressures, Supercritical Fluids, 80, 86-89, 2013

[214] S. Zhang. Study of Hydrodeoxygenation of Bio-Oil from the Fast Pyrolysis of Biomass. Energy Sources, 25, 57-65, 2003

[215] D. C. Elliott. Historical developments in hydroprocessing bio-oils. Energy&Fuels, 21, 1792-1815, 2007

[216] E. G. Baker, D. C. Elliott, Catalytic Upgrading of Biomass Pyrolysis Oils. Research in Thermochemical Biomass ConVersion; Bridgwater, A. V., Kuester, J. L., Eds.; Elsevier Science Publishers, LTD.: Barking, pp 883-895, 1988

[217] W. Baldauf, U. Balfanz "Final report: Upgrading of pyrolysis oils in existing refinery structures Phase 1", Contract JOUB-0015 (Period march 1,1990 – february 29,1992),VEBA Oel AG., June 1992

[218] W. Baldauf, U. Balfanz, M. Rupp, Upgrading of Flash Pyrolysis Oil and Utilization in Refineries. Biomass Bioenergy, 7, 237-244, 1994

[219] A. Oasmaa and S. Czernik. Fuel Oil Quality of Biomass Pyrolysis OilsState of the Art for the End Users, Energy & Fuels, 13, 914-92, 1999

[220] Patent UOP: US 2015/0159093 A1

[221] Patent UOP: US 2013/0345487 A1

[222] X. Xu, C. Zhang, Y. Zhai, Y. Liu, R. Zhang, X. Tang, Upgrading of Bio-Oil Using Supercritical 1-Butanol over a Ru/C Heterogeneous Catalyst: Role of the Solvent, Energy Fuels, 28, 4611–4621, 2014

[223] W. Chen, Z. Luo, C. Yu, G. Li, Y. Yang, H. Zhang, Upgrading of bio-oil in supercritical ethanol: Catalysts screening, solvent recovery and catalyst stability study, The Journal of Supercritical Fluids, 95, 387– 393, 2014

[224] T. Sundqvist, A. Oasmaa, A. Koskinen, Upgrading Fast Pyrolysis Bio-Oil Quality by Esterification and Azeotropic Water Removal, Energy Fuels, 29, 2527–2534, 2015

[225] L. Ciddor, J. A. Bennett, J. A. Hunns, K. Wilson, A. Lee, Catalytic upgrading of bio-oils by esterification, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 90, 780-795, 2015

[226] Z. Suping, Y. Yan, T. Li, Z. Ren. Upgrading of liquid fuel from the pyrolysis of biomass. Bioressource Technol, 96, 545-550, 2005

[227] X. Xu, C. Zhang, Y. Liu, Y. Zhai, R. Zhang. Two-step catalytic hydrodeoxygenation of fast pyrolysis oil to hydrocarbon liquid fuels. Chemosphere, 93, 652-660, 2013

[228] M. V. Olarte, A. H. Zacher, A. B. Padmaperuma, S. D. Burton, H. M. Job, T. L. Lemmon, M. S. Swita, L. J. Rotness, G. N. Neuenschwander, J. G. Frye, D. C. Elliott, Stabilization of Softwood-Derived Pyrolysis Oils for Continuous, Bio-oil Hydroprocessing, Topics in Catalysis, 59, 55–64, 2016

[229] D. C. Elliott, H. Wang, Hydrocarbon Liquid Production via Catalytic Hydroprocessing of Phenolic Oils Fractionated from Fast Pyrolysis of Red Oak and Corn Stover, ACS Sustainable Chem. Eng., 3, 892–902, 2015

[230] D. C. Elliott, T. R. Hart. Catalytic Hydroprocessing of Chemical Models for Bio-oil. Energy Fuels, 23, 631-637, 2009

[231] C. Fisk, T. Morgan, Y. Ji, M. Crocker, C. Crofcheck, S. A. Lewis. Bio-oil upgrading over platinum catalysts using in situ generated hydrogen. Applied Catalysis A: General, 358, 150-156, 2009

[232] D.C. Elliott, GG. Neuenschwander, T.R. Hart, J. Hu, E.A. Solana, C. Cao, Hydrogenation of bio-oilfor chemical and fuel production, PNNL, A.V. Brigdwater and D.G.B. Boocock, 2006

[233] E. Laurent, B. Delmon, Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacyl group over sulfied CoMo/GammaAl₂O₃ and NiMo/GammaAl₂O₃ catalysts., Applied Catalysis A: General, 109, 97-115, 1994

[234] X. Hu, Y. Wang, D. Mourant, R. Gunawan, C. Lievens, W. Chaiwat, M. Gholizadeh, L. Wu, X. Li, and C. Li. Polymerization on heating up of bio-oil: A model compound study. AICHE J, 59, 888-900, 2013

[235] A. Pinheiro, D. Hudebine, N. Dupassieux, C. Geantet. Impact of Oxygenated Compounds from Lignocellulosic Biomass Pyrolysis Oils on Gas Oil Hydrotreatment. Energy and Fuel, 23, 1007-1014, 2009

[236] R. C. Runnebaum, T. Nimmanwudipong, D. E. Block, B. C. Gates. Catalytic conversion of compounds representative of lignin-derived bio-oils: a reaction network for guaiacol, anisole, 4-methylanisole, and cyclohexanone conversion catalysed by Pt/[gamma]-Al₂O₃. Catalysis Science and Technology, 2, 113-118, 2012 [237] E. Furimsky. Catalytic hydrodeoxygenation. Applied Catalysis A: General, 199, 147-190, 2000

[238] M. Kawai, T. Kawai, K. Tamaru. Production of hydrogen and hydrocarbon from cellulose and water. Chemistry Letters, 10, 1185-1188, 1981

[239] R. R. Davda, J. W. Shabaker, G. W. Huber, R. D. Cortright, J. A. Dumesic. Aqueous-phase reforming of ethylene glycol on silica-supported metal catalysts. Applied Catalysis B: Environmental, 43, 13-26, 2003

[240] R. D. Cortright, R. R. Davda, J. A. Dumesic. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. Nature, 418, 964-967, 2002

[241] C. Rhodes, G. J. Hutchings, A. M. Ward. Water-gas shift reaction: finding the mechanistic boundary. Catalysis Today, 23, 43-58, 1995

[242] G. W. Huber, J. N. Chheda, C. J. Barrett, J. A. Dumesic. Production of Liquid Alkanes by Aqueous-Phase Processing of Biomass-Derived Carbohydrates. Science, 308, 1446-1450, 2005

[243] R. R. Davda, J. W. Shabaker, G. W. Huber, R. D. Cortright, J. A. Dumesic. A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts. Applied Catalysis B: Environmental, 56, 171-186, 2005

[244] G. W. Huber, James A. Dumesic. An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery. Catalysis Today, 111, 119-132, 2006

[245] D. Giraud, C. Montassier, Polyol transformation by liquid-phase heterogeneous catalysis over metals. Bulletin de la société chimique de France, 41, 148-155, 1989

[246] G. Wen, Y. Xu, H. Ma, Z. Xu, Z. Tian. Production of hydrogen by aqueous-phase reforming of glycerol. International Journal of Hydrogen Energy, 33, 6657-6666, 2008

[247] G. W. Huber, J. N. Chheda, C. J. Barrett, J. A. Dumesic. Production of Liquid Alkanes by Aqueous-Phase Processing of Biomass-Derived Carbohydrates. Science, 308, 1446-1450, 2005

[248] R. Gunawan, X. Li, A. Larcher, X. Hu, D. Mourant, W. Chaiwat, H. Wu, C. Zhu Li. Fuel. 95, 146-151, 2012

[249] A.B. Bindwal, P.D. Vaidya, Industrial and engineering chemistry research, 52, 17781-17789, 2013

[250] T.P. Vispute, G. W. Huber, Green Chem., 11, 1433–1445, 2009

[251] S. Helle, N.M. Bennett, K. Lau, J.H. Matsuib, S.J.B. Duffb, Carbohydrate Research. 342, 2365–2370, 2007

[252] M. Watanabe, Y. Aizawa, T. Iida, T. M. Aida, C. Levy, K. Sue, H. Inomata. Glucose reactions with acid and base catalysts in hot compressed water at 473K. Carbohydrate Research, 340, 1925-1930, 2005

[253] M. Watanabe, Y. Aizawa, T. Iida, L. Caroline, T. M. Aida, H. Inomata. Glucose reactions within the heating period and the effect of heating rate on the reactions in hot compressed water. Carbohydrate Research, 340, 1931-1939, 2005

[254] N. Li, G. W. Huber. Aqueous-phase hydrodeoxygenation of sorbitol with Pt/SiO2-Al2O3: Identification of reaction intermediates. Journal of Catalysis, 270, 48-59, 2010

[255] L. Vilcocq, A. Cabiac, C. Especel, E. Guillon, D. Duprez. Transformation of Sorbitol to Biofuels by Heterogeneous Catalysis: Chemical and Industrial Considerations. Oil Gas Sci.Technol Rev.IFP Energies nouvelles, 68, 841-860, 2013

[256] J. Buffle, Acta hydrochimica et hydrobiologica. 17, 230, 1989

[257] M. Sevilla, A. B. Fuertes. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. Carbon, 47, 2281-2289, 2009

[258] S. K. R. Patil, C. R. F. Lund. Formation and Growth of Humins via Aldol Addition and Condensation during Acid-Catalyzed Conversion of 5-Hydroxymethylfurfural. Energy Fuels, 25, 4745-4755, 2011

[259] S. K. R. Patil, Jacob Heltzel, C. R. F. Lund. Comparison of Structural Features of Humins Formed Catalytically from D-glucose, Fructose, and 5-Hydroxymethylfurfuraldehyde. Energy Fuels 26, 5281-5293, 2012 [260] A. T. Pedersen, R. Ringborg, T. Grotkjær, S. Pedersen, J. M. Woodley, Synthesis of 5hydroxymethylfurfural (HMF) by acid catalyzed dehydration of glucose–fructose mixtures, Chemical Engineering Journal, 273, 455–464, 2015 [261] X. Hu, C. Z. Li. Levulinic esters from the acid-catalysed reactions of sugars and alcohols as part of a bio-refinery. Green Chemistry, 13, 1676-1679, 2011

[262] X. Hu, L. Wu, Y. Wang, D. Mourant, C. Lievens, R. Gunawan, C. Z. Li. Mediating acid-catalyzed conversion of levoglucosan into platform chemicals with various solvents. Green Chemistry, 14, 3087-3098, 2012

[263] X. Hu, R. J. M. Westerhof, L. Wu, D. Dong, C. Zhu Li. Upgrading biomass-derived furans via acidcatalysis/hydrogenation: the remarkable difference between water and methanol as the solvent. Green Chemistry, 17, 219-224, 2015

[264] R. Mariscal, P. Maireles-Torres, M. Ojeda, I. Sádaba, M. López Granados, Furfural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels, Energy Environmental science, 9, 1144-1189, 2016

[265] D. Kubicka et I. Kubickova, Heterogenous catalysis in biomass to chemicals and fuels - Chapt. 5 Furfural as chemical platform for biofuel production, 2011

[266] S. Sitthisa, D.E. Resasco. Hydrodeoxygenation of Furfural Over Supported Metal Catalysts: A Comparative Study of Cu, Pd and Ni. Catal Lett, 141, 784-791, 2011

[267] Z. Xinghua, W. Tiejun, M. Longlong, W. Chuangzhi. Aqueous-phase catalytic process for production of pentane from furfural over nickel-based catalysts. Fuel, 89, 2697-2702, 2010

[268] S. Sitthisa, T. Pham, T. Prasomsri, T. Sooknoi, R. G. Mallinson, D. E. Resasco. Conversion of furfural and 2-methylpentanal on Pd/SiO₂ and Pd-Cu/SiO₂ catalysts. Journal of Catalysis, 280, 17-27, 2011

[269] Z. Xinghua, W. Tiejun, M. Longlong, W. Chuangzhi. Aqueous-phase catalytic process for production of pentane from furfural over nickel-based catalysts. Fuel, 89, 2697-2702, 2010

[270] S. Sitthisa, T. Sooknoi, Y. Ma, P. B. Balbuena, D. E. Resasco. Kinetics and mechanism of hydrogenation of furfural on Cu/SiO2 catalysts. Journal of Catalysis, 277, 1-13, 2011

[271] K. J. Zeitsch, in: Sugar Series Vol. 13, Elsevier, The Netherlands, 214-222, 2000

[272] A.V. Subrahmanyam, S. Thayumanavan, G. W. Huber, C-C Bond Formation Reactions for Biomass-Derived Molecules ChemSusChem, 3, 1158–1161, 2010

[273] A. Gandini, M.N. Belgacem, Furans in polymer chemistry, Progress in polymer science, 22, 1203-1379, 1997

[274] H.-G. Elias, Macromolecules, Volume 3: Physical Structures and Properties, ISBN: 978-3-527-31174-3, Wiley Ed., 2008

[275] H. Wan, R. V. Chaudhari, B. A. Subramaniam. Aqueous Phase Hydrogenation of Acetic Acid and Its Promotional Effect on p-Cresol Hydrodeoxygenation. Energy Fuels, 27, 487-493, 2012

[276] D. Kubika, L. Kalua. Deoxygenation of vegetable oils over sulfided Ni, Mo and NiMo catalysts. Applied Catalysis A: General, 372, 199-208, 2010

[277] M. Ruinart de Brimont, C. Dupont, A. Daudin, C. Geantet, P. Raybaud. Deoxygenation mechanisms on Ni-promoted MoS2 bulk catalysts: A combined experimental and theoretical study. Journal of Catalysis, 286, 153-164, 2012

[278] M. Ruinart de Brimont, Activité et stabilité de phases sulfures pour l'hydrotraitement d'huiles végétales, Thèse de Doctorat de l'université de Lyon, 2011

[279] N. Joshi, A. Lawal. Hydrodeoxygenation of acetic acid in a microreactor. Chemical Engineering Science, 84, 761-771, 2012

[280] G. Onyestyák, S. Harnos, A. Kaszonyi, M. Štolcová, D. Kalló. Acetic acid hydroconversion to ethanol over novel InNi/Al2O3 catalysts. Catalysis Communications, 27, 159-163, 2012

[281] J. van den Brand, O. Blajiev, P. C. J. Beentjes, H. Terryn, J. H. W. de Wit, Interaction of anhydride and carboxylic acid compounds with aluminum oxide surfaces studied using infrared reflection absorption spectroscopy, Langmuir, 20, 6308-6317, 2004

[282] N. Phambu, Adsorption of Carboxylic Acids on Submicrocrystalline Aluminum Hydroxides in Aqueous Solution. Part I: Qualitative Study by Infrared and Raman Spectroscopy, Applied Spectroscopy, 56, 756-761, 2002

[283] E. Laurent, B. Delmon. Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, catalytic and guaiacyl groups over sulfided CoMo/Al2O3 and NiMo/Al2O3 catalysts: I. Catalytic reaction schemes. Applied Catalysis A: General, 109, 77-96, 1994

[284] E. Laurent, B. Delmon. Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacyl groups over sulfided CoMo/Al2O3 and NiMo/Al2O3 catalyst: II. Influence of water, ammonia and hydrogen sulfide. Applied Catalysis A: General, 109, 97-115, 1994

[285] Y. C. Lin, C. L. Li, H. P. Wan, H. T. Lee, C. F. Liu. Catalytic Hydrodeoxygenation of Guaiacol on Rh-Based and Sulfided CoMo and NiMo Catalysts. Energy Fuels, 25, 890-896, 2011

[286] V. N. Bui, D. Laurenti, P. Delichère, C. Geantet. Hydrodeoxygenation of guaiacol: Part II: Support effect for CoMoS catalysts on HDO activity and selectivity. Applied Catalysis B: Environmental, 101, 246-255, 2011

Références

[287] M. V. Bykova, O. A. Bulavchenko, D. Yu Ermakov, M. Yu Lebedev, V. A. Yakovlev, and V. N. Parmon. Guaiacol hydrodeoxygenation in the presence of Ni-containing catalysts. Catalysis in industry, 3, 15-22, 2011

[288] M. V. Bykova, D. Yu Ermakov, V. V. Kaichev, O. A. Bulavchenko, A. A. Saraev, M. Yu Lebedev, V. É Yakovlev. Ni-based sol-gel catalysts as promising systems for crude bio-oil upgrading: Guaiacol hydrodeoxygenation study. Applied Catalysis B: Environmental, 113-114, 296-307, 2012

[289] M. B. McBride, L. G. Wesselink, Chemisorption of catechol on gibbsite, boehmite, and noncrystalline alumina surfaces, Environmental and Science Technology, 22, 703–708, 1988

[290] A. Popov, E. Kondratieva, J.-M. Goupil, L. Mariey, P. Bazin, J.-P. Gilson, A. Travert, F. Maugé, Biooils Hydrodeoxygenation: Adsorption of Phenolic Molecules on Oxidic Catalyst Supports, Journal of physical chemistry C, 114, 15661–15670, 2010

[291] A. Popov, E. Kondratieva, J.-M. Goupil, L. Mariey, J. El Fallah, J.-P. Gilson, A. Travert, F. Maugé, Bio-oil hydrodeoxygenation: Adsorption of phenolic compounds on sulfided (Co)Mo catalysts, Journal of Catalysis, 297, 176–186, 2013

[292] I.-C. Yeh, J. L. Lenhart, B. C. Rinderspacher, Molecular Dynamics Simulations of Adsorption of Catechol and Related Phenolic Compounds to Alumina Surfaces, Journal of physical chemistry C, 119, 7721–7731, 2015

[293] M. Otromke, L. Theiss, A. Wunsch, A. Susdorfa, T. Aichera, Selective and controllable purification of monomeric lignin model compounds via aqueous phase reforming, Green Chemistry, 17, 3621-3631, 2015

[294] S. Li, S. Zhang, Z. Feng, Y. Yan, Coke formation in the catalytic cracking of bio-oil model compounds, Environmental progress and sustainable energy, 34, 240–247, 2015

[295] X. Zhang, T. Wang, L. Ma, Q. Zhang, Y. Yu, Q. Liu. Characterization and catalytic properties of Ni and NiCu catalysts supported on ZrO2-SiO2 for guaiacol hydrodeoxygenation. Catalysis Communications, 33, 15-19, 2013

[296] C. Besson-Blondel, « Etude cinétique et mécanistique en liquéfaction directe du charbon : Impact des conditions opératoires et du solvant donneur d'hydrogène », Thèse de doctorat, Université de Lyon, 2013

[297] J. Barbier, « Relation structure/réactivité en conversion hydrothermale des macromolecules de lignocellulose », Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, 2010

[298] J.T. Scanlon, D.E., Willis, D.E., Calculation of flame ionization detector relative response factors using the effective carbon number concept. Journal of Chromatographic Science 23, 333-340, 1985

[299] B. Joffres, C. Lorentz, M. Vidalie, D. Laurenti, A. Quoineaud, N. Charon, A. Daudin, A. Quignard, C. Geantet, Catalytic hydroconversion of a wheat straw soda lignin: Characterization of the products and the lignin residue, Applied Catalysis B: Environmental, 145, 167-176, 2014

[300] J.F. Le Page, Catalyse de contact : Conception, preparation et mise en oeuvre des catalyseurs industriels. Editions Technip, 1978

[301] C. Nédez, J.P. Boitiaux, C.J. Cameron, B. Didillon, Optimization of the textural characteristics of an alumina to capture contaminants in natural gas. Langmuir 12, 3927–3931, 1996

[302] J. Stihle, D. Uzio, C. Lorentz, N. Charon, J. Ponthus, C. Geantet, Detailed characterization of coalderived liquids from direct coal liquefaction on supported catalysts. Fuel 95, 79-87, 2012

[303] Y. Yu, Y. W. Chua, H. Wu, Characterization of Pyrolytic Sugars in Bio-Oil Produced from Biomass Fast Pyrolysis. Energy&Fuels 30, 4145-4149, 2016

[304] M. Oka, C. Hsueh-Chia, G.R. Gavalas, Computer-assisted molecular structure construction for coalderived compounds. Fuel 56, 3–8, 1977

[305] S. Sato, A. Matsumura, Y. Urushigawa, M. Metwally, S. Al-Muzaini, Structural analysis of weathered oil from kuwait's environment, Environment International 24, 77-87, 1998

[306] J. Verstraete, Ph. Schnongs, H. Dulot, D. Hudebine, Molecular reconstruction of heavy petroleum residue fractions, Chemical Engineering Science 65, 304-312, 2010

Schémas réactionnels et principales conclusions du Chapitre III






	Hydroconversion catalytique	Sans catalyseur sous N ₂
Bilan	Stabilité des bilans matière. Formation	Forte production de résidus sur le catalyseur (en
matière	majoritaire d'une phase liquide aqueuse.	présence d'azote) ou déposé dans le réacteur.
Bilan	Augmentation progressive avec le temps	
carbone	et la température du carbone non détecté	Augmentation du carbone non détecté.
global	par GC en phase liquide.	
	35 composés détectés sur deux voies	
Détection	réactionnelles principales :	Chute de la détection par GC. Mise en évidence
moléculaire	hydrogénation du pont éther	du manque de caractérisation en phase liquide.
	(majoritaire) et décarbonylation.	
	Présence de composés dont la masse	
	moléculaire peut aller jusqu'à 400 g/mol	Augmentation des intensités dans le domaine
SEC	éq. PS. Détection de ces espèces en RI	des macromolécules.
	et en UV 254 nm.	



	Hydroconversion catalytique	Sans catalyseur sous N ₂
Bilan	Stabilité des bilans matière. Formation	Stabilité des bilans matière. Formation
matière	majoritaire d'une phase liquide organique.	majoritaire d'une phase liquide organique.
Bilan	Augmentation du carbone non détecté par GC	
carbone	en phase liquide avec le temps et la	Augmentation du carbone non détecté.
global	température.	
	16 composés détectés. Conversion partielle du	
	guaiacol augmentant avec le temps et la	
Détection	température (38,7 % dans les conditions les	Chute de la détection par GC. Mise en évidence
moléculaire	plus drastiques : 300°C pendant 5h). Aucun	du manque de caractérisation en phase liquide.
	produit complètement désoxygéné. Production	
	majoritaire de phénol et benzenèdiol.	
	Présence majoritaire de composés dont la	
	masse moléculaire est inférieure à 200 g/mol	Pas de variation significative avec le test en
SEC	éq. PS. Faibles intensités entre 300 et 400	condition d'hydroconversion catalytique dans les
	g/mol éq. PS Détection de ces espèces en RI	mêmes conditions opératoires.
	et en UV 254 nm.	

Résumé

La pyrolyse rapide est un procédé thermochimique permettant la transformation de la biomasse lignocellulosique en liquide. Cette bio-huile n'est pas utilisable directement de par son instabilité thermique, sa faible capacité calorifique et son immiscibilité avec les hydrocarbures due à une teneur élevée en composés organiques oxygénés. Un procédé de raffinage prometteur est l'hydroconversion catalytique permettant la conversion de ces composés et le retrait significatif de l'oxygène. Cependant, des réactions compétitives telles que la condensation ou l'oligomérisation sont observées. Compte tenu de la complexité des bio-huiles, des molécules modèles sont étudiées pour mieux comprendre ces réactions. Les molécules choisies pour cette thèse sont le D-glucose, le furfural, l'acide acétique et le guaiacol dans l'eau. Les tests expérimentaux ont été effectués dans un réacteur fermé isotherme dont la charge est constituée de 150 g de mélanges et 15 g de catalyseur frais NiMo/γ-Al₂O₃. La température d'étude varie entre 200°C et 300° C jusqu'à 3 h de réaction. Une pression d'H₂ a été maintenue constante afin de rejoindre une pression totale de 13 MPa. Les réactions de désoxygénation et compétitives ont été observées à travers la complexification croissante de la charge assistée par une stratégie analytique multi-technique des effluents liquides et solides. L'hydroconversion catalytique du furfural et du D-glucose mène vers une grande variété de composés provenant de réactions d'hydrogénation, de déshydratation, de décarbonylation et de décarboxylation ou de retro-aldolisation. Une faible quantité de produits a été détectée par GC et LC mais, en parallèle, l'analyse SEC a mis en évidence la formation de macromolécules. En phase aqueuse, ces macromolécules précipitent au-delà de 700 g/mol PS équivalent. Les analyses ¹³C RMN de résidus solides formés par le D-glucose ont montré la présence de liaisons furaniques et aromatiques produites en phase liquide par des réactions de déshydratation. Le mélange à 4 composés a mis en évidence le rôle du guaiacol comme limitant de résidus en solubilisant et en réagissant avec ces macromolécules pour en former des structures dépassant 5000 g/mol PS équivalent. Les mêmes conditions opératoires ont été adoptées pour l'étude d'une bio-huiles de pyrolyse de résidus forestiers dont la conversion a présenté des similitudes concernant notamment les voies de formation et la structure des macromolécules.

Mots clés : Bio-huile de pyrolyse, hydroconversion catalytique, caractérisation de macromolécules, D-glucose

Abstract

One of the thermochemical liquefaction processes used to transform lignocellulosic biomass into liquid is flash pyrolysis. The obtained bio-oils have limited end-user application due to their thermal instability, low heat capacity and immiscibility with hydrocarbons resulting from a high oxygen content. A promising upgrading process is the catalytic hydroconversion that performs a significant oxygen removal. However competitive reactions such as condensation or oligomerization can be observed. Regarding the bio-oil complexity, model molecules lead to a better understanding of those reaction. Investigated model compounds in this PhD. were D-glucose, furfural, acetic acid and guaiacol in water. Experimental tests were carried out in an isothermal 500 ml stirred batch reactor subsequently feed by 150 g mixture and 15 g of fresh reduced NiMo/y-Al₂O₃ catalyst. The reaction temperature varied from 200°C to 300°C during a reaction time up to 3 h. A H₂ atmosphere was set to maintain a constant total pressure of 13 MPa during the run. Deoxygenation and side-reactions were observed through a gradual reactant addition in the studied mixtures using an original analytical strategy of liquid and solid effluents based on various technique. Furfural and D-glucose single hydroconversion lead to a wide range of by-products mainly issued from hydrogenation, dehydration, decarbonylation/decarboxylation or aldol reactions. A low quantity of carbon quantified by GC and LC in the liquid phase was observed during the conversion corresponding to the formation of soluble macromolecules which were detected by the size-exclusion chromatography (SEC) analysis. In a water medium, those products were prone to precipitate from 700 g/mol PS equivalent. ¹³C NMR of D-glucose' solid residues revealed furanic and aromatic boundaries. Such compounds were likely formed through dehydration reactions. Regarding the final 4-component mixture, the presence of guaiacol decreased the solid production by solubilizing and/or reacting with macromolecules arising from D-glucose and furfural leading to the production of larger macromolecules (up to 5.000 g/mol) in the liquid phase. The same operational conditions were used with bio-oil to observe and characterize similar macromolecules formation and structures.

Keywords: Pyrolysis bio-oil, catalytic hydroconversion, macromolecules characterization, D-Glucose