



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN**

# THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**DOCTORAT**

Spécialité : *Catalyse et chimie verte*

Par :

**BENDEDOUCHE Wahiba Ep CHAKER**

Sur le thème

---

**MISE AU POINT DE NANOMATERIAUX  
CATALYTIQUES POUR LA LUTTE CONTRE LA  
POLLUTION. APPLICATION A LA PRODUCTION DE  
BIOCARBURANT**

---

Soutenue le : 27/02/21 à Tlemcen devant le jury composé de :

Zoheir ARRAR	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Sumeya BEDRANE	Professeure	Université de Tlemcen	Directrice de thèse
Mohamed SASSI	Professeur	Université d'Oran 1	Examinateur
Amina BERRICHI	MCA	Université d'Ain Témouchent	Examinatrice
Redouane BACHIR	Professeur	Université de Tlemcen	Examinateur

*Laboratoire Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO)  
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

## *Dédicaces*

*Je dédie ce travail*

*A mes chers parents, maman, papa*

*Qui n'ont jamais cessé, de formuler des prières à mon égard, de me soutenir et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs, je vous remercie.*

*A ma famille, qui m'a doté d'une éducation digne, son amour a fait de moi ce que je suis aujourd'hui.*

*A mon cher mari, pour son soutien, sa présence et son amour.*

*A la lumière qui illumine mes jours et mes nuits, mon fils Imrane, que Dieu te protège pour moi.*

*A mes chères sœurs, et mon cher frère.*

*A mon neveu Rassim.*

*A mes beaux-parents, mes belles sœurs et mes beaux-frères et leurs enfants.*

*A mes chères amies, Zineb, Soumia, Nesrine.*

*A la mémoire d'une chère personne, qui nous manque énormément El Hadj Mouhammed El Amine Sefrou, Allah yarahmou...*

*A toute personne qui a contribué de loin ou de près pour arriver à ce jour la  
Merci infiniment.....*

## Remerciements

*Ce travail de recherche a été réalisé au sein du Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO) de l'Université de Tlemcen, dirigé par le Professeur **CHOUKCHOU BRAHAM Nouredine**.*

*Cette thèse a été dirigée par **MADAME BEDRANE Sumeya**, Professeur à l'Université de Tlemcen, à qui je tiens à exprimer toute ma gratitude pour son encadrement, sa disponibilité, ses conseils et pour m'avoir fait bénéficier de l'étendue de ses connaissances. Je la remercie très chaleureusement pour son engagement, sa persévérance et les encouragements qu'elle a su me prodiguer jusqu'au dernier jour.*

*J'adresse mes sincères remerciements à notre Directeur de Laboratoire **Monsieur CHOUKCHOU BRAHAM Nouredine**, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour ses conseils toujours précieux et ses encouragements tout au long de ma formation au Laboratoire. Je tiens également à lui exprimer toute ma reconnaissance pour son aide et pour avoir toujours veillé au bon fonctionnement des bâtis et du parc d'analyse.*

*Mes vifs remerciements s'adressent à **Monsieur ARRAR ZOHEIR**, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour avoir accepté de donner de son temps pour juger ce travail et présider le jury de thèse.*

*J'adresse également mes remerciements les plus sincères à **Monsieur Mohamed SASSI**, Professeur à l'Université d'Oran 1 pour sa disponibilité à lire, examiner et juger ma thèse. Je tiens aussi à remercier **Madame Amina BERRICHI**, Maître de*

*Conférences A au Centre Universitaire de Ain Temouchent, d'avoir accepté d'examiner ce travail et siéger dans le jury de thèse.*

*Mes remerciements les plus chaleureux s'adressent à **Monsieur Redouane BACHIR**, Professeur à l'Université de Tlemcen pour l'honneur qu'il me fait en jugeant cette thèse et participant au jury et surtout pour sa générosité, sa main toujours tendue et toute l'aide qu'il m'a accordée durant mon parcours.*

*J'adresse également mes sincères remerciements au **team technique**, **Mme MOKRI Fatima Zohra**, **Mr NEGADI Sofiane**, pour leur patience et leur aide à la réalisation de différentes analyses effectuées dans cette étude.*

*Je tiens à remercier chaleureusement mes amies **ZITOUNI Asmaa**, **BERRAHOU Ghizlane**, **FEROUANI Ghania**, **KHALDI Khadidja**, **KERMAD Amina** et **Nacer Amina** pour leur disponibilité et leur aide qui m'a été précieuse dans la réalisation de cette thèse. Je leur dit merci beaucoup.*

*Je n'oublierai pas de remercier tous les membres du **LCSCO** pour leurs encouragements et leur amitié.*

### Réactifs et produits chimiques

**FAF**: furfural-acetone-furfural (1,5-bis(2furanyl)-1,4-pentadiene-3-one).

**H-FAF**: FAF partiellement hydrogéné .

**HCO** : produits de la réaction d'hydroxygénation à différent degrés d'oxydation.

**HC** : hydrocarbures.

**SiAl** : la silice-alumine,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

### Techniques et méthode de caractérisation

**DRX** : diffraction par rayon X.

**MET** : Microscopie en transmission électronique

**HAADF**: High-angle annular dark-field

**GC-SM** : chromatographie en phase gaz couplé à un spectromètre de masse.

**IR-TF** : Infrarouge à Transformée de Fourier.

**FX** : fluorescence X.

**BET** : Brunauer, Emmett et Teller.

**BJH** : Barret, Joyner et Hallenda

**RMN** : Résonance magnétique nucléaire.

**ATG-ATD** : Analyse thermogravimétrique- Analyse thermique différentielle.

**TPR** : Réduction en température programmé.

**TOF** : turnover frequency

<b>Tableau I-1</b> : Les différents type de liaisons liantes les composants de la lignocellulose.	9
<b>Tableau I-2</b> : Production de biocarburants de première génération	14
<b>Tableau I-3</b> : Les procédés de prétraitement de la biomasse lignocellulosique.	19
<b>Tableau I-4</b> : Les différentes filières issues de la biomasse.	22
<b>Tableau I-5</b> : Les principales molécules plateformes recensées par le US Departement Of Energy et le projet européen BREW.	23
<b>Tableau II-1</b> : Oxydes simples et mixtes silice alumine.	45
<b>Tableau II-2</b> : Matériaux étudiés et leurs teneurs théoriques.	45
<b>Tableau II-3</b> : Produits chimiques utilisés.	46
<b>Tableau II-4</b> : Fréquences d'adsorption obtenues lors de l'adsorption de pyridine sur un solide acide	57
<b>Tableau III-1</b> : Fragmentation de la molécule $C_{13}H_{10}O_3$ (FAF).	75
<b>Tableau III-2</b> : Caractéristiques des matériaux étudiés.	78
<b>Tableau III-3</b> : Conversions et sélectivités de la réaction de l'HDO après 24h de réaction.	82
<b>Tableau IV-1</b> : Les propriétés chimiques des oxydes supports.	89
<b>Tableau IV-2</b> : Les propriétés texturales des oxydes.	91
<b>Tableau IV-3</b> : Perte de masse des oxydes mixtes après l'analyse thermique.	94
<b>Tableau IV-4</b> : Réactions de transformation de $AlO(OH)$ en alumine ( $\gamma$ , $\delta$ , $\alpha$ )	95
<b>Tableau IV-5</b> : Quantification des sites acides à 150°C et à 300°C.	100
<b>Tableau IV-6</b> : Performances catalytiques des oxydes dans la réaction d'hydrodéoxygénation du FAF.	102
<b>Tableau VI-7</b> : Taille moyenne des particules de ruthénium calculée par l'équation de Scherrer.	108
<b>Tableau IV-8</b> : Propriétés texturales des catalyseurs supportés.	110
<b>Tableau IV-9</b> : Performances catalytiques des catalyseurs x%Ru/SiAl-7 (x = 0,5 ; 2 ; 5 et 7%) dans la réaction d'hydrodéoxygénation du FAF.	114
<b>Tableau IV-10</b> : Performances catalytiques des catalyseurs 5%Ru supporté sur les différents supports dans la réaction d'hydrodéoxygénation du FAF.	115
<b>Tableau IV-11</b> : Comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature	118
<b>Tableau 12</b> : Composés oxygénés identifiés par GC-SM.	124

<b>Figure-1</b> : Emissions mondiales de CO <sub>2</sub> liées à l'énergie	1
<b>Figure I-1</b> : Le cycle du dioxyde de carbone	5
<b>Figure I-2</b> : Organisation de la cellulose, l'hémicellulose et la lignine	8
<b>Figure I-3</b> : Structure du polymère de cellulose	9
<b>Figure I-4</b> : Structure de polymères de l'hémicellulose	11
<b>Figure I-5</b> : Structure des 3 monolignols précurseurs des unités p-hydroxyphényles H, guaiacyles G et syringyles S constitutives des lignines	12
<b>Figure I-6</b> : Diagramme de Van Krevelen	14
<b>Figure I-7</b> : La conversion thermochimique de la biomasse	16
<b>Figure I-8</b> : Pourcentage massique de pentosanes présent dans différent biomasse	26
<b>Figure I-9</b> : Quelques précurseurs synthétisés à partir du furfural	28
<b>Figure I-10</b> : La condensation aldolique entre le furfural et la cétone	30
<b>Figure I-11</b> : La condensation aldolique entre le furfural et l'acide lévulinique	30
<b>Figure I-12</b> : Trimérisation du méthyle furane	31
<b>Figure I-13</b> : Schéma représentatif de la formation de site acide Brønsted dans le réseau de la silice amorphe	39
<b>Figure I-14</b> : Formation de pseudo-pontant entre le groupement silanol et un site acide de Lewis Al	39
<b>Figure II- 1</b> : Schéma du procédé sol-gel	47
<b>Figure II-2</b> : Schéma de préparation de matériaux supportés par imprégnation	50
<b>Figure II-3</b> : Dispositif expérimental pour la calcination et la réduction	51
<b>Figure II-4</b> : L'appareil d'adsorption/désorption d'azote	55
<b>Figure II-5</b> : Formation de l'ion pyridine $\nu_{19b}$ : 1545 cm <sup>-1</sup>	57
<b>Figure II-6</b> : Spectre IR montrant l'air maximal et l'intensité d'une bande	58
<b>Figure II-7</b> : Spectrophotomètre infrarouge	59
<b>Figure II-8</b> : Dispositif de RTP	60
<b>Figure II-9</b> : Abaque température/pression	62
<b>FigureII-10</b> : Schéma descriptif du montage de la condensation aldolique	63
<b>Figure II-11</b> : Réaction de condensation de furfural	63
<b>Figure II-12</b> : Dispositif expérimental des tests catalytiques	65
<b>Figure II-13</b> : Schéma descriptif d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur à ionisation de flamme	67
<b>Figure II-14</b> : Schéma graphique de la Température de la colonne	67
<b>Figure III-1</b> : Schéma réactionnel de la synthèse du FAF	73
<b>Figure III-2</b> : Analyse IR de produit de la réaction	73
<b>FigureIII-3</b> : Analyse GC-SM de la molécule FAF	74

<b>Figure III-4</b> : Spectre RMN <sup>1</sup> H de la molécule FAF	75
<b>Figure III-5</b> : Diffractogrammes des matériaux synthétisés	78
<b>Figure III-6</b> : Profils TPR des matériaux	79
<b>Figure III-7</b> : Formation de H-FAF C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	81
<b>Figure III-8</b> : Chromatographe du test à blanc après 24h de réaction à 280°C	81
<b>Figure III-9</b> : Formation de H-FAF C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub>	82
<b>Figure IV-1</b> : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote et distribution BJH des tailles de pores des oxydes	90
<b>Figure IV-2</b> : Diffractogrammes des oxydes	92
<b>Figure IV-3</b> : Analyse ATG-ATD des oxydes	93
<b>Figure IV-4</b> : Spectres IRTF des oxydes	95
<b>Figure IV-5</b> : Spectres IR réalisés sur la zone de vibration des groupements OH après dégazage à 300°C	96
<b>Figure IV-6</b> : Spectres <i>IRTF</i> in situ de l'adsorption de la pyridine pour les différents oxydes à 150 °C.	97
<b>Figure IV-7</b> : Spectres IRTF de l'adsorption de la pyridine à 150°C vs 300°C	99
<b>Figure IV-8</b> : Chromatogramme du test à blanc après 24h de réaction	101
<b>Figure VI-9</b> : Sélectivités des oxydes dans la réaction d'hydrodéoxygénation du FAF	102
<b>Figure IV-10</b> : Diffractogrammes des matériaux supportés	107
<b>Figure IV-11</b> : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote et distribution BJH des tailles de pores des matériaux supportés	110
<b>Figure IV-12a</b> : Cartographie HAADF-MET du matériau 5%Ru/SiAl-15	111
<b>Figure IV-12b</b> : Micrographie HAADF-MET du matériau 5%Ru/SiAl-15 et distribution en taille des nanoparticules du ruthénium	111
<b>Figure IV-13a</b> : Cartographie HAADF-MET du matériau 5%Ru/SiAl-7	112
<b>Figure IV-13b</b> : Micrographie HAADF-MET du matériau 5%Ru/SiAl-7 et distribution en taille des nanoparticules du ruthénium	112
<b>Figure IV-14a</b> : Cartographie HAADF-MET du matériau 5%Ru/SiAl-2,5	112
<b>Figure IV-14b</b> : Micrographie HAADF-MET du matériau 5%Ru/SiAl-2,5 et distribution en taille des nanoparticules du ruthénium	114
<b>Figure IV-15</b> : Sélectivités des catalyseurs x%Ru/SiAl-7 (x = 0,5 ; 2 ; 5 et 7%) dans la réaction d'hydrodéoxygénation du FAF	114
<b>Figure IV-16</b> : Sélectivités des catalyseurs 5%Ru supporté sur les différents oxydes dans la réaction d'hydrodéoxygénation du FAF	116
<b>Figure -1</b> : Polymérisation des molécules de FAF	126

---

## *Sommaire*

---

Introduction générale	1
<b>Chapitre I : Synthèse bibliographique : Valorisation des dérivés de la biomasse lignocellulosique</b>	
Introduction	5
<b>Volet1 : Bioénergie</b>	
Introduction	7
1 : La biomasse lignocellulosique	8
1.1. Constitution	9
2 : De la lignocellulose à l'énergie	13
2.1 : Biocarburant de première génération	14
2.2. Biocarburant de deuxième génération	15
3 : Conclusion	20
<b>Volet2 : Choix de molécule plateforme</b>	
Introduction	22
1 : Choix de la molécule plateforme : Pourquoi le furfural ?	24
1.1 : Propriétés et applications du furfural	24
1.2 : Production de furfural	25
1.3 : Propriétés chimiques	26
2 : Production de biocarburants à partir du furfural	27
2.1 : Hydrogénation	28
2.2 : Réarrangements	28
2.3 : La décarbonylation	29
2.4 : Couplage C-C	29
3 : Conclusion	31
<b>Volet3 : Le procédé d'hydrodéoxygénation</b>	
1 : Critères de production de biocarburant	34
2 : Mécanisme de l'hydrodéoxygénation	36
3 : Conditions opératoires de l'HDO	37
4 : Catalyseurs de HDO	38
a : Silice alumine	38
b : Acidité de la silice-alumine	49
c : Fonction métallique	40
5 : Conclusion	40
Références	41

## Chapitre II : Partie expérimentale

### Partie 1 : Synthèse des matériaux catalytiques

1 : Introduction	45
2 : Synthèse des matériaux	46
2.1 : Préparation des oxydes mixtes SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	46
2.2 : Préparation des matériaux supportés à base de métaux M/SiAl	48
2.3 : Traitement thermique	50

### Partie 2 : Techniques de caractérisation

1 : Diffraction des rayons X	52
2 : Analyse thermique (ATG-ATD)	53
3 : Analyse texturale par adsorption/désorption d'azote	54
4 : Mesure de l'acidité par Infrarouge à transformée de Fourier	56
5 : Analyse par spectroscopie infrarouge (IR)	59
6 : Réduction en température programmée	59

### Partie 3 : Tests catalytiques

1 : Introduction	61
2 : Réaction mises en œuvre	61
2.1 : Synthèse du FAF via condensation aldolique du furfural	62
2.2 : Production de biocarburant via hydrodéoxygénation du FAF	64
3 : Techniques d'analyse	66
3.1 : Analyse par résonance magnétique nucléaire (RMN)	66
3.2 : Chromatographie en phase gaz (CG)	66
3.3 : Chromatographie en phase gaz couplée à la spectroscopie de masse (CG-SM)	68
Références	70

## Chapitre III : tests préliminaires

Introduction	71
--------------	----

### Volet 1 : Synthèse et identification du FAF

1 : Synthèse du FAF	73
2 : Identification de la molécule	73
2.1 : Spectroscopie IR	73
2.2 : Analyse par GC-SM	75
2.3 : Analyse par RMN	75
3 : Conclusion	75

### Volet 2 : Tests préliminaires d'HDO en One-pot

## Sommaire

1 : CaractérisationS des matériaux	77
1.1 : Détermination de la surface spécifique	77
1.2 : Caractérisation par DRX	77
1.3 : Réduction en température programmée TPR	79
2 : Mise au point des conditions opératoires pour les tests catalytiques	80
2.1 : Tests à blanc	80
2.2 : Tests avec catalyseurs	81
2.3 : Conclusion	83
Références	85
<b>Chapitre IV : Résultats et discussion</b>	
Introduction	87
<b>Volet 1 : Les oxydes</b>	
1 : Caractérisation des oxydes	89
1.1 : Analyse texturale	89
1.2 : Analyse structurale	92
1.3 : Analyse spectroscopique	95
1.4 : Conclusion	100
2 : Tests catalytiques	101
<b>Volet2 : Les matériaux supportés</b>	
Introduction	106
1 : Caractérisation des catalyseurs supportés	106
1.1 : Caractérisation par Rayon X	106
1.2 : Adsorption/désorption d'azote	108
1.3 : Microscopie électronique en transmission (HAADF-MET)	111
1.4 : Conclusion	113
2 : Tests catalytiques	114
2.1 : Effet de la teneur en Ru	114
3 : Conclusion	117
Références	120
Discussion et conclusion générale	123



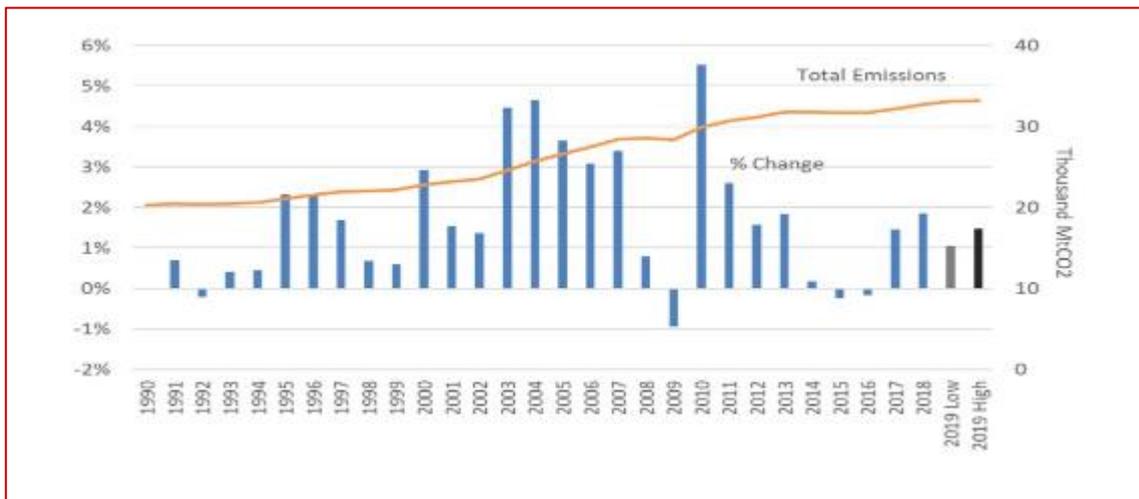
---

## *Introduction générale*

---

L'évolution de la société humaine est fortement liée à la disponibilité de l'énergie. En apprenant à maîtriser le feu, la force du vent et de l'eau, à utiliser le bois, le charbon, et le pétrole, sans cesse, l'être humain a évolué et amélioré sa qualité de vie, créant un besoin énergétique grandissant.

À la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle, le couple charbon – vapeur donne le coup d'envoi à la Révolution Industrielle. L'énergie devient ainsi disponible en plus grande quantité sur un même lieu. Il est alors possible de faire fonctionner de nombreuses machines-outils, de faire avancer une locomotive, des bateaux à vapeur...etc. Au début du XX<sup>e</sup> siècle, l'utilisation du gaz, du pétrole et de l'électricité change radicalement le mode de vie des pays riches. Cela modifie également la vie dans les pays qui possèdent des mines ou des gisements dans leurs sous-sols. L'innovation et la recherche se poursuivent. En 1896, la radioactivité naturelle est découverte sur des sels d'uranium par le physicien Henri Becquerel [1] et les premières centrales nucléaires ouvrent dans les années 1950. Depuis, la consommation d'énergie ne cesse de croître, les besoins sont en constante augmentation, le monde continue à exploiter toutes les énergies disponibles. Toutefois, selon la façon dont l'énergie est produite, partagée ou utilisée, elle peut aussi être un facteur de régression.



**Figure-1** : Émissions mondiales de CO<sub>2</sub> liées à l'énergie. [2]

D'après les dernières statistiques faites par l'agence internationale de l'énergie et Enerdata (2019) [2], les émissions globales et mondiales de CO<sub>2</sub> liées à l'énergie sont montrées en figure 1. Sous l'effet d'une augmentation de la consommation d'énergie, les émissions mondiales de CO<sub>2</sub> provenant de la combustion d'énergie a marqué une hausse de +1,5 % en 2019 (36,8 Gt en CO<sub>2</sub>). La consommation de combustibles fossiles augmente de +1,9% avec une augmentation significative (+4,7%) pour le gaz, qui

prend des parts de marché tandis que le charbon diminue légèrement après deux années consécutives de hausse. Le pétrole poursuit sa croissance par +1,7%. Alors que la période 2013-2016 a reconnu une stabilité relative de ces émissions. Ces statistiques soulignent également que depuis les années soixante-dix, les émissions ont plus que doublé et ont augmenté d'environ 40% depuis 2000. Cette augmentation est liée à une croissance économique accrue gourmande en énergie[2].

Le début du 21<sup>e</sup> siècle, a été marqué par des préoccupations énergétiques et environnementales ; répondre aux besoins énergétiques croissants, voire exponentiels dans certaines zones du monde, alors que les énergies fossiles se raréfient et que la sonnette d'alarme en matière environnementale a été tirée depuis plusieurs décennies. La promotion du développement durable et la lutte contre le changement climatique font désormais partie intégrante de la planification, de l'analyse et de la définition des politiques énergétiques. Étant donné que l'énergie représente les deux tiers des émissions totales de gaz à effet de serre et 80% du CO<sub>2</sub>, [3] tout effort visant à réduire les émissions et à atténuer les effets du changement climatique doit inclure le secteur de l'énergie. Ces enjeux environnementaux et socioéconomiques ont poussé de nombreux pays à travers le monde à promouvoir le développement des énergies renouvelables. Parmi la panoplie des sources d'énergies renouvelables exploitées actuellement dans le monde, les bioénergies occupent une place prépondérante. Près de 10 % de l'approvisionnement énergétique mondial est aujourd'hui assuré par les bioénergies[3].

Les bioénergies dites « *énergies propres* » sont l'ensemble des énergies dérivées de la conversion de l'énergie solaire en biomasse par des processus biologiques, autrement dit par la photosynthèse. Dans des conditions d'exploitation durable, ces énergies sont considérées comme renouvelables et neutres en carbone[4]. Néanmoins, dans un avenir proche, il faut compter sur un bouquet énergétique regroupant plusieurs sources d'énergies : fossile, nucléaire, solaire, éolien, géothermique, hydraulique, biomasse, énergies marines...

Bien que l'énergie solaire, éolienne, hydraulique, ou encore les différentes énergies que l'on pourrait tirer des océans, comme l'énergie de la houle, des courants marins ou du gradient thermique des mers sont inépuisables, elles sont présentes en quantité limitée, à un endroit et en un instant donné. Dans le cas de la biomasse, le caractère renouvelable n'est réel que si l'on veille à la pérennité de la ressource [5].

La biomasse qui désigne l'ensemble des matières organiques valorisables en énergie, comprend aussi bien des matières d'origine végétale (déchets forestiers, agricoles, résidus alimentaires, ...), que des matières d'origine animale (cadavres d'animaux décomposés dans le sol).

Aussi, la biomasse lingocellulosique, une source énergétique renouvelable très abondante, constitue une excellente alternative pour la production de biocarburants utilisant différentes technologies catalytiques parallèles à celles du raffinage du pétrole (bioraffinerie).

Ce travail se situe dans ce contexte et a pour but de valoriser les dérivés de la biomasse lingocellulosique en biocarburant par le processus d'hydrodéoxygénation en *One-pot*, catalysé par des matériaux à base de ruthénium supporté sur la silice alumine ( $\text{Ru}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

Le premier chapitre de ce manuscrit sera consacré à une synthèse bibliographique concernant la biomasse lingocellulosique, ses filières, et à sa valorisation en molécules plateformes. Nous représenterons par la suite une description du processus de l'hydrodéoxygénation, les difficultés rencontrées dans ce processus et les différentes réactions mises en jeu.

Le deuxième chapitre contiendra trois parties : la première partie portera sur la préparation des oxydes simples et mixtes par voie sol-gel, ainsi que la synthèse des matériaux à base de métaux supportés. La deuxième partie décrira les différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail. Et la dernière partie concernera le test catalytique, la réaction de condensation aldolique et les techniques d'identification des différents produits obtenus.

Le troisième chapitre sera consacré aux tests préliminaires afin de mettre au point les conditions opératoires du processus, et à la synthèse du réactif FAF.

Dans le quatrième chapitre sont abordés les résultats des caractérisations et du test catalytique, en deux volets : (i) le premier volet focalisé sur les caractérisations des oxydes et leurs performances catalytiques en hydrodéoxygénation, (ii) le second consacré aux matériaux supportés ainsi qu'à leurs activités catalytiques en hydrodéoxygénation.

Le manuscrit se termine par une discussion et conclusion générale sur ce travail.

## Références

- [1] P. Fournier and J. Fournier, *Revue d'histoire des sciences*, (1999) 51.
- [2] Enerdata, *Global Energy & CO<sub>2</sub> Data*, Rapport 2019.
- [3] *Rapport de l'Agence Internationale de l'Energie : Perspectives Énergétiques Mondiales* (2019).
- [4] P. Laurent, J.R. , J.-L.W. , A.R. and M.P. , *Biotechnol. Agron. Soc. Environ*, 4 (2011) 597.
- [5] B.C. Jean-Louis Bal, *Earth and Planetary Sciences*, 333 (2001) 827.

---

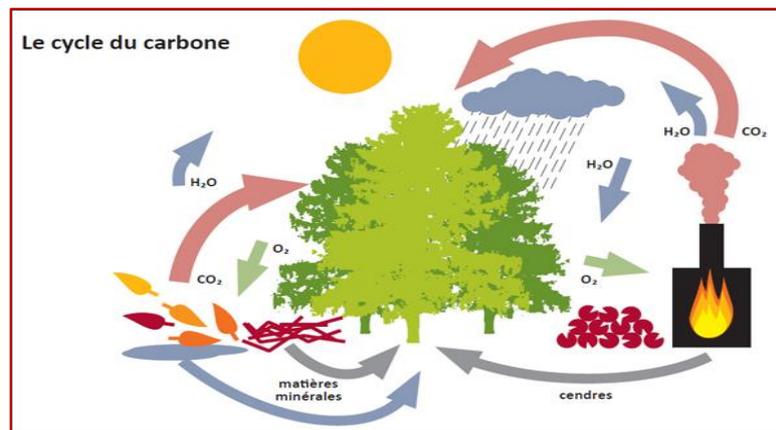
*Synthèse bibliographique*

---

## Introduction

Le présent travail porte sur la valorisation des dérivés de la biomasse lignocellulosique en biocarburants de seconde génération. Dans ce chapitre, nous allons présenter la biomasse lignocellulosique et les différentes molécules issues de sa transformation. Puis, la valorisation de ces molécules platerofmes via le processus catalytique d'hydrodéoxygénation.

La Cellulose (40-50%), l'hemicellulose (25-35%) et la lignine (15-20%), sont les trois constituants majeurs de la biomasse lignocellulosique, matière première dans la production de biocarburants et de produits à haute valeur ajoutée. L'usage de la biomasse lingocellulosique comme source d'énergie rentre dans le cycle naturel du carbone, ce qui fait d'elle une source d'énergie renouvelable.



**Figure I-1** : Cycle du dioxyde de carbone

En effet, trois voies thermiques de transformation existent : la gazéification, la pyrolyse et le prétraitement/hydrolyse.

La gazéification et la pyrolyse sont des voies purement thermiques transformant la lignocellulose en gaz synthétique et en fraction liquide (les bio-huiles) qui sont des intermédiaires pour la production de biocarburants et autres produits chimiques. Tandis que, les conditions sévères utilisées durant la pyrolyse mènent à la formation d'intermédiaires à haut degré d'impuretés qui nécessitent d'autres étapes de purification[1].

La voie prétraitement/hydrolyse fractionne la lignocellulose en carbohydrates et lignine. La lignine est utilisée pour générer de l'électricité ou bien tout simplement brûlée pour produire de la chaleur. Alors

que la fraction sucre est valorisée en molécules plateformes qui, à leurs tours, peuvent d'être converties en molécules à haute valeur ajoutée, entre autres, les biocarburants. Ces composés sont généralement hautement oxygénés et leur conversion en carburant nécessite des réactions d'élimination de l'oxygène.

En effet, pour les dérivés de la biomasse, la teneur en oxygène peut approcher 500 000ppm (50% en poids) [2]. Ces composés riches en oxygène se polymérisent facilement entre eux, et sont fortement indésirables dans la composition des carburants à cause de l'instabilité et des problèmes de combustion qu'ils génèrent. De plus, pendant l'hydroprocessus de conversion, ces composés peuvent être à l'origine d'une désactivation rapide du catalyseur.

Actuellement, l'hydrodéoxygénation (HDO) peut être considérée comme l'hydroprocessus le plus efficace pour la valorisation des dérivées de la biomasse lignocellulosique, en réduisant le rapport O/H et augmentant le rapport H/C, conduisant éventuellement à des hydrocarbures [3-6].

Ces réactions utilisent de l'hydrogène à haute pression afin d'éliminer l'oxygène à travers une série d'étapes d'hydrogénolyse et d'hydrogénation [7] en présence d'un catalyseur bifonctionnel.

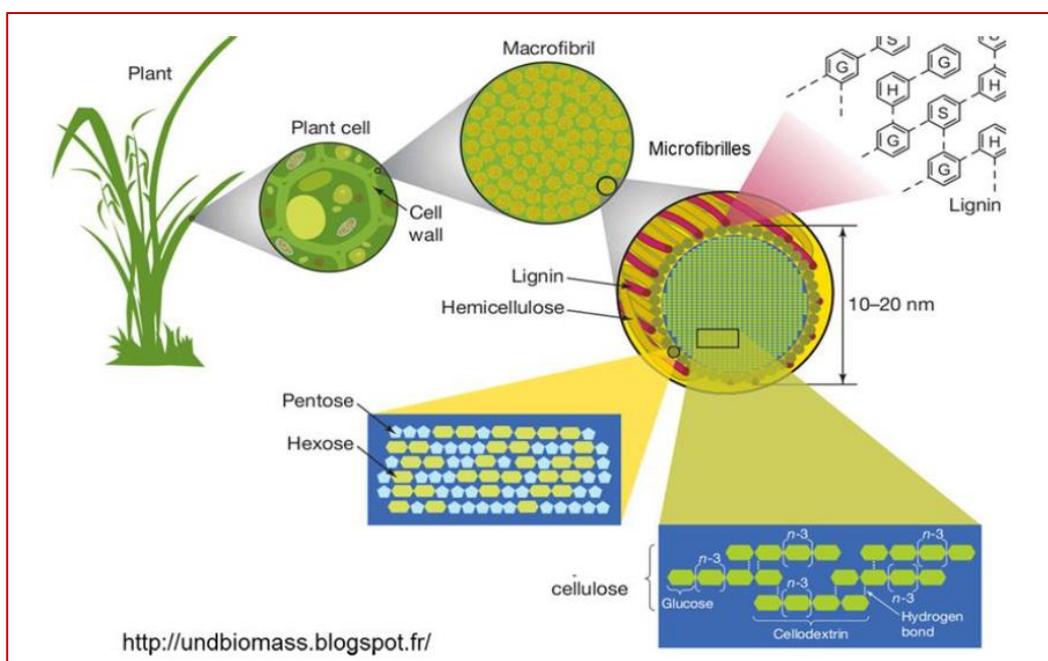
Ce chapitre est structuré en trois volets ; le premier sera consacré à la bioénergie et les transformations de la biomasse en produits à haute valeur ajoutée. Le second portera sur le choix de la molécule plateforme, ces propriétés, son utilisation. Le dernier volet portera sur le procédé de l'hydrodéoxygénation, tout en détaillant les conditions opératoires, les différentes réactions et les catalyseurs utilisés dans ce procédé.

*Volet 1 :*  
*Bioénergie*

## 1. La biomasse lingocellulosique

La biomasse lingocellulosique est considérée comme une source de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. Elle est composée essentiellement de 3 polymères : la cellulose, l'hémicellulose, et la lignine, dont les teneurs sont variables d'une espèce végétale à l'autre [8].

La **figure I-2** montre la composition de la biomasse lingocellulosique. La cellulose est enrobée dans une gangue formée par l'hémicellulose et la lignine. Cette gangue est formée principalement de 70% de lignine et de cellulose et de 30% d'hémicellulose. L'association de ces trois polymères constitue le complexe lingocellulosique.



**Figure I.2 :** organisation de la cellulose, l'hémicellulose et la lignine [9]

Dans le **tableau I.1** sont regroupées les différentes liaisons reliant les polymères. On distingue deux catégories : les liaisons interpolymères qui relient les unités d'un seul polymère, et les liaisons intrapolymères qui relient les différents composants qui constituent le complexe lingocellulosique.

**Tableau I.1 :** les différents type de liaisons liant les composants de la lignocellulose[2].

Liaisons intrapolymères	
Liaison type éther	Lignine, (hémi) cellulose
Carbone-carbone	Lignine
Liaison type hydrogène	Cellulose
Liaison type ester	Hémicellulose
Liaisons interpolymères	
Liaison type éther	Cellulose-lignine Hémicellulose-lignine
Liaison type ester	Hémicellulose-lignine
Liaison hydrogène	Cellulose-hémicellulose Hemicellulose-lignine Cellulose-lignine

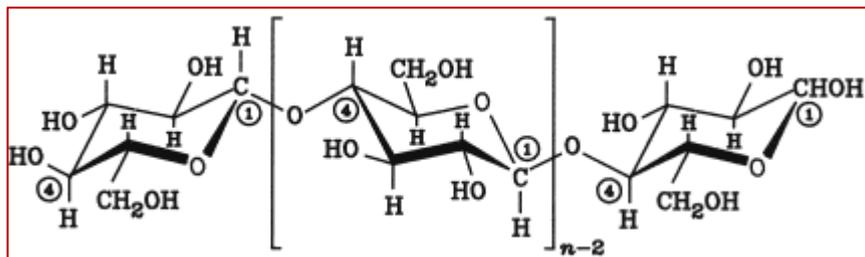
## 1.1. Constitution

### 1.1.1. La cellulose

La structure pariétale de cellules végétales est composée principalement des polysaccharides qui sont des polymères carbohydrates de haut poids moléculaire, et représentent près de 80% de la masse globale des biomasses lingocellulosiques[2].

#### a. Structure de la cellulose

La cellulose est le composant structurel majeur des parois cellulaires et fournit une résistance mécanique et stabilité chimique aux plantes. C'est d'ailleurs le composé organique le plus abondant de la biosphère. C'est un polymère d'unités dimères de cellobiose en  $\beta$  1-4-polyacétal ((4-O-  $\beta$  -D-glucopyranosyl-D-glucose). Il est considéré comme un polymère de glucose (D-glucopyranose), dont deux sous unités de glucose sont liées entres elles à  $180^\circ$  par un pont ( $\beta$  1-4) (**figure I-3**).



**Figure I-3 :** Structure du polymère de la cellulose[2].

Les fonctions hydroxyl –OH sont les principaux groupes fonctionnels de la cellulose. Elles sont distribuées de manière homogène. Les fonctions –OH ont la propriété de former des liaisons hydrogènes avec les atomes -O, -N, et -S, et également avec les fonctions –OH d'autres chaînes de cellulose. La chaîne polymérique linéaire présente une fonction aldéhyde à l'une de ses extrémités (notée C1), qui lui confère des propriétés réductrices. Le degré de polymérisation (DP) de la cellulose diffère d'une plante à l'autre. Par exemple, le nombre d'unités glucopyranoses du coton est d'environ 1500, alors que pour la cellulose de bois, il peut atteindre 10000 unités. En général un polymère glucidique est constitué de 700 à 15 000 unités de glucose, formant des molécules de haut poids moléculaire, pouvant atteindre une valeur de 500 000. Le degré de polymérisation confie aussi à la cellulose de nombreuses propriétés physico-chimiques, dont on la cristallinité, la stabilité thermique est la solubilité [8].

### **b. Solubilité de la cellulose**

La cellulose est un matériau relativement hygroscopique absorbant 8-14% d'eau dans des conditions atmosphériques normales (20 °C, 60% d'humidité relative). Néanmoins, malgré la présence des fonctions –OH qui lui confèrent des propriétés hydrophiles, il est insoluble dans l'eau où il gonfle [2]. La cellulose est également insoluble dans les solutions acides diluées à basse température. La solubilité du polymère est fortement liée au degré d'hydrolyse obtenu. En conséquence, des facteurs qui affectent la vitesse d'hydrolyse de la cellulose affectent également sa solubilité. À des températures plus élevées, il devient soluble, car l'énergie fournie est suffisante pour rompre les liaisons hydrogène qui maintiennent la structure cristalline de la molécule. La cellulose est également soluble dans les acides concentrés, mais une grave dégradation du polymère par hydrolyse est provoquée. Dans les solutions alcalines, il se produit un gonflement important de la cellulose, ainsi que la dissolution des fractions de faible poids moléculaire du polymère (DP <200) [10]. Les solvants de cellulose qui ont été appliqués dans des pratiques industrielles ou de laboratoire incluent des systèmes peu communs et complexes, tels que l'hydroxyde de cupriéthylènediamine (cuen) ou le complexe cadmium Cadoxen. De plus, des solutions salines aqueuses, telles que le chlorure de zinc, dissolvent des quantités limitées de cellulose [2]. La cellulose ne fond pas avec la température, mais sa décomposition commence à 180°C [11].

#### **1.1.2. L'hémicellulose**

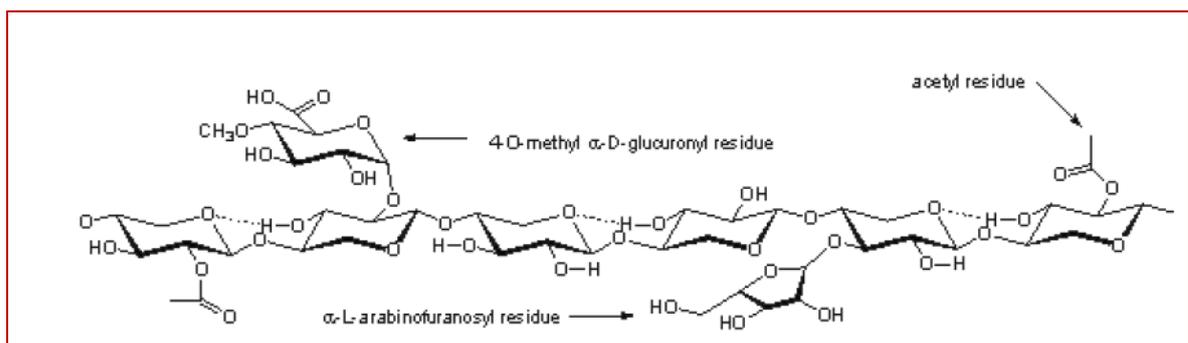
Le terme hémicellulose réunit les polymères hydrocarbonés constitués d'unités monomériques sucres liées entre eux par plusieurs types de liaisons glycosidiques. Elle représente une famille de

polysaccharides tels que les arabino-xylanes, les gluco-mannanes, les galactanes et d'autres composés présents dans la paroi cellulaire végétale et dont la composition et la structure diffèrent selon leur source et la méthode d'extraction, contrairement à la cellulose dont la structure est la même chez toutes les espèces végétales.

### a. Structure de l'hémicellulose

Les hémicelluloses de feuillus sont généralement plus riches en pentoses, tandis que les hémicelluloses de résineux contiennent habituellement davantage d'hexoses. Les hémicelluloses se diffèrent également de la cellulose par leurs poids moléculaire nettement plus faible et par la présence de chaînes latérales courtes branchées sur la chaîne polymérique principale [2].

Les monosaccharides incluent les pentoses C5 (xylose, rhamnose et arabinose), les hexoses C6 (glucose, mannose et galactose) et les acides uroniques (tels que l'acide 4-O-méthyl-glucuronique, l'acide D-glucuronique et l'acide D-galacturonique). Les xyloses et les mannoses sont les monomères les plus abondants. Il s'agit donc d'hétéropolymères constitués de chaînes principales généralement de anhydro-  $\beta$  -(1-4)-D-xylopyranose, mannopyranose, glucopyranose et galactopyranose avec de nombreuses substitutions et ramifications [12]. Les hémicelluloses sont chimiquement associées à d'autres polysaccharides, aux protéines et à la lignine. Les xylanes, polymères de xyloses, auraient d'ailleurs un rôle majeur dans l'interface entre la lignine et les polysaccharides.



**Figure I-4 :** structure de polymères de l'hémicellulose ( Une représentation schématique de l'épine dorsale hémicellulosique des plantes arborescente)[2].

## b. Solubilité de l'hémicellulose

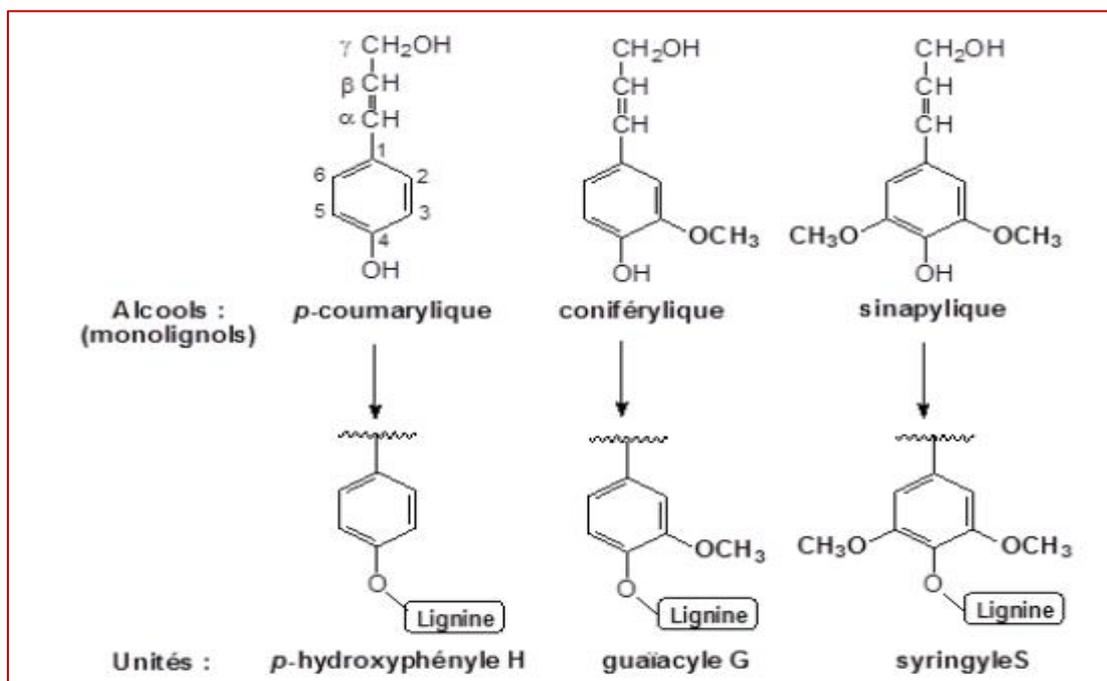
L'hémicellulose est insoluble dans l'eau à basse température. Cependant, son hydrolyse commence à une température inférieure à celle de la cellulose, ce qui la rend soluble aux températures élevées. La présence d'acide améliore grandement la solubilité de l'hémicellulose dans l'eau [12].

### 1.1.3. La lignine

La matière noire au milieu des cellules de bois, des lamelles, est principalement de la lignine. Elle maintient les cellules de bois ensemble. On la trouve également au niveau des parois cellulaires primaires et secondaires. La lignine est le polymère naturel le plus complexe.

#### a. Structure de la lignine

Il s'agit d'un polymère tridimensionnel amorphe. Elle constitue 25-30% et 20-25% des résineux et des feuillus, respectivement. La lignine est principalement composée d'unités phénylpropane, qui sont généralement reliées par des liaisons éther et carbone-carbone (DP 10–50). Les résineux contiennent principalement des unités de gaïacol de phénylpropane, et les feuillus contiennent presque une quantité égale de motifs gaïacol et syringyle de phénylpropane. Les deux contiennent peu de *p*-hydroxyle phénylpropane [12].



**Figure I-5 :** Structure des 3 monolignols précurseurs des unités *p*-hydroxyphényles H, guaiacyles G et syringyles S constitutives des lignines [2].

### **b. Solubilité de la lignine**

La lignine est insoluble dans l'eau. Les solvants qui ont été identifiés pour dissoudre de manière significative la lignine comprennent les alcools de faible poids moléculaire, le dioxane, l'acétone, la pyridine et le diméthylsulfoxyde. De plus, il a été observé qu'à des températures élevées, il se produit un ramollissement thermique de la lignine, ce qui permet aux réactions de dépolymérisation de nature acide ou alcaline de s'accélérer[2].

Dans le but de produire le sucre monomère, le bioéthanol ou d'autres produits chimiques à partir de la lignocellulose, les différents groupements fonctionnels les plus intéressants sont répartis en deux catégories :

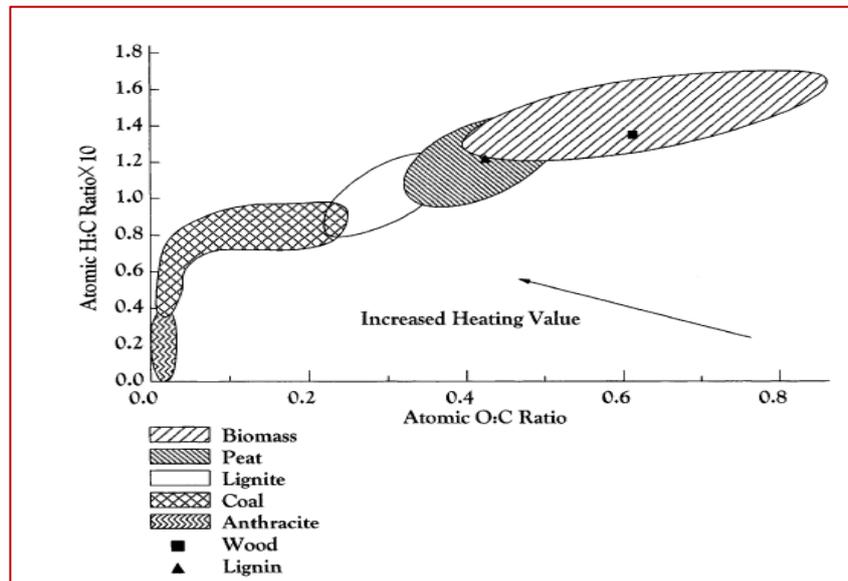
1. Les groupes fonctionnels impliqués dans l'hydrolyse de polysaccharides en sucres monomères et les réactions de dégradation possibles (par exemple : la production de furfural).
2. Les groupes fonctionnels impliqués dans la dépolymérisation de la lignine en fragments ou composés phénoliques. Cette opération permet à la fraction cellulose de devenir plus accessible aux enzymes.

## **2. De la lignocellulose à l'énergie**

La conversion de la biomasse en formes d'énergie utiles, implique plusieurs processus. Le type et la quantité de la biomasse, la forme d'énergie désirée, c'est-à-dire les exigences d'utilisation finale ; normes environnementales ; conditions économiques ; et facteurs spécifiques au projet sont les principaux facteurs importants pour le choix du processus de la conversion. Dans le cas général, c'est la forme dans laquelle l'énergie requise est déterminante pour le processus, suivie par le type et la quantité de la biomasse disponible.

En effet, La biomasse peut être convertie en trois principaux produits liés à la chaleur, aux carburants de transport, et à la matière première chimique[1]. Deux voies majeures sont utilisées dans la conversion : la voie thermochimique et la voie biochimique/biologique. L'extraction mécanique, par estérification est également utilisée à moindre échelle pour la production de l'énergie à partir de la biomasse par exemple l'ester méthylique de colza, additif de biodiesel.

Un moyen utile de comparer la biomasse et les combustibles fossiles est leur rapport O: C et H: C, appelé diagramme de Van Krevlen, présenté en **figure I-6**. Plus les rapports respectifs sont faibles, plus le contenu énergétique du matériau est important.



**Figure I-6** : Diagramme de Van Krevlen [1]

Enfin, en fonction de la matière première utilisée, il est important de distinguer les biocarburants de première génération ceux de deuxième génération.

### 2.1. Biocarburants de première génération :

C'est la filière de biocarburants produits à partir de la biomasse agricole comme, par exemple, le tournesol, la betterave sucrière, le colza, le soja, le blé, le maïs, etc. Dans cette catégorie, on génère essentiellement du bioéthanol et du biodiesel [13, 14] en utilisant les procédés de fermentation et de transestérification.

**Tableau I.2** : production de biocarburants de première génération [14]

Carburant	Procédé	Matière première	Sous-produits
Bioéthanol	Fermentation	Sucre	Drêches/Glycérol
Biodiesel	Transestérification	Huile	Glycérol

D'une part, le bioéthanol de première génération est obtenu par le procédé de fermentation alcoolique de sucres fermentables (saccharose, glucose, etc.) [15, 16]. Ces derniers sont soit présents directement dans la plante (comme la canne à sucre ou la betterave), soit extraits après hydrolyse enzymatique de l'amidon contenu dans les grains de blé ou de maïs. D'autre part, le biodiesel de

première génération est un mélange d'esters méthyliques d'acides gras (*Fatty Acid Methyl Esters* – FAME) produit après transestérification des triglycérides présents dans les huiles végétales comestibles telles que l'huile de soja, l'huile de palme ou l'huile de colza, dans les graisses animales ou dans les graisses recyclées [17].

Toutefois, dans une bioraffinerie de première génération (comme dans le cas d'une raffinerie pétrochimique) on fabrique aussi des produits chimiques, comme l'acide polylactique (PLA), l'acide succinique ou le 1,3-propanediol, le chlorure de polyvinyle (PVC), du polyéthylène (PE) ou du polyéthylène téréphthalate (PET)[18].

Néanmoins, la production de biocarburants de première génération présente des inconvénients certains. Le plus important, d'ordre éthique, est la compétition avec la filière alimentaire. Il est inconcevable, dans un monde où des populations souffrent de famine, qu'une partie des produits agricoles pouvant être destinées à l'alimentation des êtres vivants soit destinée la bioraffinerie. Existe également le risque de culture intensive, l'appauvrissement de la qualité organique et minérale du sol par l'utilisation abusive d'engrais et de pesticides afin d'améliorer les rendements de production. Ces facteurs ont contribué à l'abandon progressif des biocarburants de première génération, en faveur des biocarburants de deuxième génération.

## **2.2. Biocarburants de deuxième génération**

Cette deuxième catégorie de biocarburants qui fait l'objectif de notre étude, est la filière qui utilise exclusivement la biomasse non comestible, telle que la biomasse lignocellulosique comme matière première pour alimenter les bioraffineries. Toutefois, les technologies de production de biocarburants à partir de biomasse lignocellulosique sont encore en cours de développement et doivent encore être optimisées. A l'heure actuelle sont connues les voies thermochimique et biochimique.

### **2.2.1. La voie thermochimique :**

La voie, dite « thermochimique » (connue aussi par la voie sèche) combine deux conversions ; une thermique (sous l'effet de la chaleur) et une chimique (par réaction des composés mis en contact). Elle peut se faire par quatre processus différents : la combustion, la pyrolyse, la gazéification et la liquéfaction. Les processus principaux, les vecteurs énergétiques intermédiaires et les produits énergétiques finis résultant de la conversion thermochimique sont illustrés dans l'organigramme présenté à la **figure I-7** [19-22].

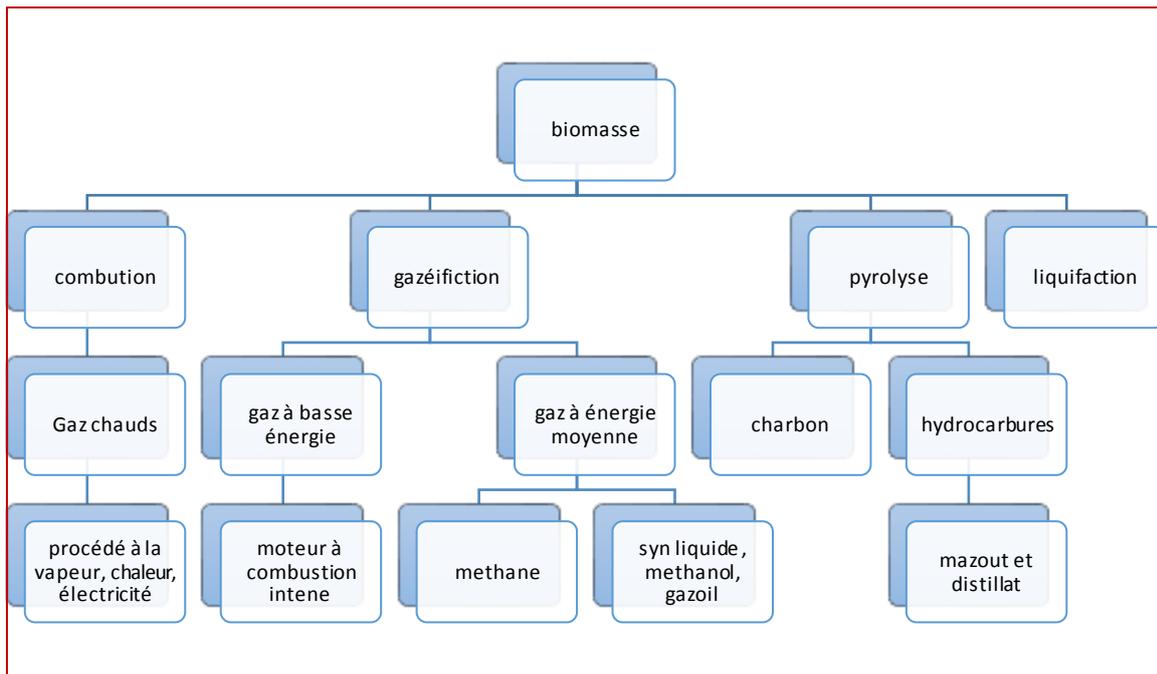


Figure I-7 : conversion thermo-chimique de la biomasse.

#### a. La pyrolyse :

La pyrolyse est le processus de réaction chimique de base pour les procédés de gazéification et combustion. Elle regroupe les différents changements chimiques qui se produisent lorsque la chaleur est appliquée sur un matériau en absence totale ou majoritaire d'oxygène.

En fonction de la température, la vitesse de chauffe est le temps de séjour de la matière première dans le réacteur, la réaction s'oriente vers la production préférentielle soit d'une phase liquide, solide ou gazeuse. De plus, le contrôle de ces paramètres opératoires permet de maximiser les rendements de la transformation. Toutefois, selon ces paramètres, on distingue trois types de pyrolyse, à savoir la pyrolyse lente, la pyrolyse rapide et la pyrolyse flash [23].

La pyrolyse produit des gaz permanents ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ...), des vapeurs condensables et un solide en proportions variables que peuvent être valorisés à différents niveaux [24].

##### La pyrolyse lente :

Appelée aussi pyrolyse conventionnelle, elle produit essentiellement le charbon de bois, des faibles proportions de liquide et de produits gazeux [25]. La matière première est pyrolysée suivant une vitesse de chauffe très lente 5-10°C/min.

##### La pyrolyse rapide :

Elle produit essentiellement des bio-huiles de haute qualité, elle s'effectue dans des réacteurs à lit fluidisé car cette dernière offre des vitesses de chauffe très élevées de l'ordre de 300°C/min, une facilité de contrôle de la collecte des produits et une dévolatilisation rapide [26].

La pyrolyse flash :

La pyrolyse flash, comme son nom l'indique est le processus dont le temps de réaction est seulement de quelques secondes. La pyrolyse flash génère essentiellement des bio-huiles qui sont principalement des composés chimiques oxygénés, dans la proportion est variable d'un composé à l'autre. Cette variabilité influence d'une façon très claire les propriétés physico-chimiques de ces produits, notamment la densité, le pouvoir calorifique, la viscosité et l'acidité. Ce qui limite leurs utilisation comme carburant en les mélangeant avec du gazole [27].

**b. La combustion :**

La combustion est classée parmi les procédés de conversion thermo-chimique du bois ; elle correspond globalement à une oxydation totale du bois en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  [28]. En effet, c'est un procédé qui génère des gaz inflammables initialement, à partir de  $300^\circ\text{C}$ , en parallèle avec le charbon de bois et les goudrons composés principalement de produits aromatiques plus ou moins condensés (cette étape est considérée comme une pyrolyse à haute température), suivie d'une réaction de combustion des gaz. Cette réaction a lieu soit en phase gazeuse, avec production d'une flamme, soit à la surface du charbon de bois et est responsable de l'incandescence.

La combustion s'effectue à des températures très élevées comprises entre  $500$  et  $2000^\circ\text{C}$ . Le produit primaire et principal de la réaction est probablement du CO selon :



Qui s'oxyde ensuite conformément à la réaction :



Le temps de séjour des gaz dans le bruleur joue un rôle très important dans les réactions d'oxydation de CO. En effet, il est très important de laisser le temps aux réactions d'oxydation de CO d'agir, sinon le CO peut facilement être entraîné dans les fumées et rejeté dans l'atmosphère. Ainsi un mauvais réglage de la combustion se traduit par la formation d'une quantité de suies importantes. Notons toutefois que le  $\text{CO}_2$  rejeté dans l'atmosphère bien qu'il ne soit pas considéré comme polluant nocif pour la santé, il est néanmoins responsable du réchauffement global par effet de serre.

Le procédé de la combustion génère des cendres, constituées généralement de  $\text{SiO}_2$  et d'oxydes d'alcalins ou d'alcalino-terreux ( $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ) et des oxydes métalliques de fer, etc. Aussi l'oxydation de l'azote atmosphérique avec la flamme à température élevée peut mener à la formation de  $\text{NO}_x$ .

### c. La gazéification

La première étape de la gazéification se fait en utilisant une quantité d'air ou d'oxygène et de la vapeur d'eau afin de convertir le charbon de bois et le goudron dans un seul réacteur :

— la gazéification à l'air est particulièrement simple, mais ne fournit qu'un gaz pauvre ( $5\,000\text{ kJ/m}^3$ ) car il est dilué par l'azote de l'air.

— la gazéification à l'oxygène produit un gaz à pouvoir calorifique moyen ( $12\,500\text{ kJ/m}^3$ ) composé principalement d'hydrogène et d'oxyde de carbone. Les réactions ayant lieu sont les suivantes :

- Séchage à  $100\text{-}200\text{ }^\circ\text{C}$



- Pyrolyse à  $200\text{-}500\text{ }^\circ\text{C}$



- Gazéification-combustion (oxydation partielle)



Le gaz combustible formé lors de la gazéification peut être valorisé dans différents types d'applications. L'utilisation la plus courante est le couplage avec un moteur à gaz pour la cogénération d'électricité et de chaleur. D'autres technologies (moteurs ou turbines à vapeur) existent pour produire de l'électricité à partir du bois, mais pour des installations de puissance moyenne ( $<10\text{ MWe}$ ) les rendements électriques sont bien inférieurs à ceux des moteurs à gaz (13% pour un moteur à vapeur, 20-25% pour un moteur à gaz couplé à une installation de gazéification).

La gazéification transforme du bois en un vecteur énergétique qui est le gaz de synthèse. Ce dernier présente de multiples possibilités de valorisation énergétique intéressantes comme la pile à combustible, le moteur ou la turbine à gaz ou encore la synthèse de carburant liquide par la réaction de Fischer-Tropsch[28].

### d. Liquéfaction

Ce procédé de conversion thermo-chimique transforme le bois solide directement en combustible liquide en présence d'un gaz réducteur qui peut être l'hydrogène l'oxyde de carbone ou un mélange des deux. Ces gaz ce sont des produits d'une étape précédente de gazéification d'une partie du bois. Néanmoins, ces procédés devraient être intéressants car ils permettraient l'obtention d'une huile à haut pouvoir calorifique (fuel synthétique), pouvant être également une source de produits chimiques aromatiques[28].

### 2.2.2. La voie biochimique

L'avantage majeur de la conversion biochimique réside dans le fait qu'elle se déroule à des températures inférieures à celles utilisées dans les voies thermochimiques et peuvent mener à des hautes sélectivités quant aux produits obtenus. Par ailleurs, pour la production d'éthanol cellulosique et des molécules à haute valeur ajoutée par cette même voie, les scientifiques se sont surtout concentrés sur l'hydrolyse acide et/ou enzymatique de la biomasse lignocellulosique.

#### a. La fermentation

C'est la filière de production de bioéthanol qui est un carburant de grande qualité. Par vapo-reformage, il se transforme en hydrogène pour une utilisation en pile à combustible  $H_2/O_2$ . Sa production dépend de la nature de la matière première. Alors que les sucres d'origine betterave ou canne à sucre sont fermentés directement, la fermentation des sucres d'origine amidon ou cellulose, nécessite d'abord une étape de prétraitements et préparation de la matière première dans le but de déstructurer les matériaux lignocellulosiques pour permettre l'accès aux lignines, aux hémicelluloses et à la cellulose qui sont intimement liés entre eux [18].

Le découpage le broyage, la défibrillation ou la micronisation sont des étapes primaires qui précèdent le prétraitement dans le but de rendre facile cette étape.

Les prétraitements de la matière première sont nombreux comme indiqué dans le tableau I-3. Le but de cette étape étant de préparer l'hydrolyse des constituants de la biomasse lignocellulosique en évitant de perdre ou de dégrader les sucres.

**Tableau I-3** : les procédés de prétraitement de la biomasse lignocellulosique [18]

Procédés physiques	Prétraitement mécanique Thermolyse	Broyage (<2mm) 250-300°C
Procédés physico-chimiques	Thermolyse Explosion à la vapeur Explosion à la vapeur en conditions acides Explosion à la vapeur en présence d'ammoniaque Explosion au dioxyde de carbone	$H_2O$ , 200-230°C, 50 bar 180-270°C, 10-50 bar $H_2SO_4$ 0,1N $NH_4OH$ , 50-90°C, 30min $CO_2$
Procédés chimiques	Prétraitement à l'acide dilué Prétraitement alcalin Procédé organosolv Oxydation chimique Oxydation biologique	100-200°C, acide dilué 1% 80-120°C, NaOH 10% Solvant, 150-200°C Ozone peroxydase

La fermentation alcoolique est une transformation du glucose en éthanol. C'est une voie métabolique qui suit l'enchaînement des réactions de la glycolyse, le pyruvate, transformé ensuite en éthanol via l'acétaldéhyde.

Le bioéthanol produit peut être utilisé directement ou en mélange dans les essences, ou après sa transformation en éthyl tertio butyl éther.

#### **b. La digestion anaérobie (ou biométhanisation)**

Il s'agit d'un procédé dont la biomasse est digérée ou décomposée par des bactéries anaérobies dans un milieu sans air.

Le procédé produit principalement du biogaz riche en méthane et en gaz carbonique contenant 20 à 40% environ de la valeur énergétique de la matière première.

La digestion anaérobie est une technologie largement utilisée et éprouvée pour la valorisation des déchets organiques humides. Le gaz produit est utilisé directement dans les moteurs, et aussi pour produire l'électricité[1, 24].

### **3. Conclusion**

Dans ce volet, nous avons présenté une énergie moderne, à savoir l'utilisation de la biomasse comme source d'énergie renouvelable. En effet, à l'échelle mondiale, il est accepté qu'une utilisation rationnelle et durable de la biomasse non comestible puisse potentiellement remplacer une partie des ressources d'origine fossile tant pour le secteur énergétique que pour d'autres secteurs comme l'industrie chimique ou métallurgie.

La valorisation de l'ensemble de la plante peut générer des produits à haute valeur ajoutée. De là est né le concept du bioraffinage et de la bioraffinerie, qui se réfère à l'ensemble de processus de transformation durable et conversion de la biomasse en une gamme de produits bio-basés, comme les produits alimentaires, les biomatériaux et les produits chimiques, ainsi que la bioénergie comme les biocarburants, la chaleur et l'électricité, tout en minimisant les émissions des gaz à effet de serre et les déchets. Aujourd'hui ce concept est toujours à ses débuts.

L'utilisation des ressources lignocellulosiques comme matière première du bioraffinage peut laisser penser à certaines cultures énergétiques et aussi à une grande diversité de sous-produits tels que ; la pailles, tourteaux déprotéinés, déchets de papeterie, sciures de bois, rafles de maïs, sous-produits agro-industriels, dont leur utilisation permettra d'éviter de mettre en concurrence les usages alimentaires et non-alimentaires de l'agriculture, et aussi de valoriser la plante en entier. De ce fait, les bioraffineries à venir devront donc être adaptées à l'utilisation de cette filière de biomasse afin de produire l'énergie, les biocarburants, et de générer une large gamme de produits bio-basés, d'une manière respectueuse de l'environnement.

*Volet 2 :*  
*Choix de la molécule*  
*plateforme*

## Introduction

La transition de la chimie à base de pétrole vers la chimie à base de biomasse nécessite une définition des molécules plateformes provenant de la biomasse. Ces molécules sont aussi connues sous la dénomination de building blocks, briques élémentaires, ou synthons. En effet, 291 synthons ou molécules plateformes ont été identifiées et sont considérées comme les principales filières issues de la biomasse, dont la sélection a été faite suivant des critères de disponibilité, d'abondance et de facilité d'obtention, pour chaque molécule [29]. Le **tableau I-4** rassemble les différentes filières identifiées et des exemples de molécules plateformes produites.

**Tableau I-4** : les différentes filières issues de la biomasse [29]

Filières	Exemples	Sources
Saccharides	Furfural, acides fermentaires	Présent dans la rafle de maïs, la bagasse...
	Butan-1-ol, éthanol, huile de fusel	Fermentation des sucres
Huiles végétales	Glycérol	Coproduit de la transestérification des huiles végétales (produits biodiesel)
	Acide oléique	Huiles de tournesol
Terpènes	Citral, limonène	Extraction des huiles essentielles
Lignine	Vanilline	Oxydation de déchets de l'industrie papetière
Polyphénols	Chalcone, coumarine	Huiles végétales, co-extraction de la lignine et des milieux fermentaires
Protéines	Glutamines, lysines	Plante légumineuses
Biogaz ou syngaz	Dihydrogène, méthane	Issu de l'unité de méthanisation
Algues, microalgues	Acides gras	Bassin de cultures d'algues

Le US Department Of Energy DOE a recensé 30 molécules plateformes et mis en avant le « *TOP 12 CANDIDATES* », regroupant les 12 meilleures molécules plateformes potentiellement utilisées dans le

marché, leurs dérivés, et leurs facilité de synthèse [30]. Des travaux semblables dans le cadre du projet Brew financé par la Commission Européenne, ont mis en évidence les molécules plateformes prometteuses émergentes dans le domaine des biotechnologies. Le **tableau I-5** recense ces molécules plateformes classées par le DOE et le projet Brew selon leur nombre d'atomes de carbone et non en fonction de leurs origines.

**Tableau I-5** : les principales molécules plateformes recensées par le US Departement Of Energy et le projet européen BREW [30, 31]

Nombre d'atomes de carbone	DOE	BREW
0-1	Monoxyde de carbone et hydrogène (syngaz)	Hydrogène
2	-	Ethanol, acide acétique
3	Glycérol, Acide 3-hydroxypropionique, Acide lactique, acide malonique, acide propionique, sérine.	Acide lactique, Acide 3-hydroxypropionique, propane-1,3-diol, acide acrylique, acrylamide
4	Acétoïne, acide aspartique, acide fumarique, 3-hydroxybutyrolactone, acide maléique, acide succinique, thréonine.	Acide succinique, acide fumarique, acide aspartique, butan-1-ol, butane-1,4-diol
5	Arabinitol, furfural, acide glutamique, acide itaconique, acide lévulinique, proline, xylitol, acide xyloique	-
6	Acide aconitique, acide citrique, acide furan-2,5-dicarboxylique, acide glutarique, lysine, levoglucosane, sorbitol.	Sorbitol, 5-hydroxyméthylfurfural, acide adipique, acide citrique, caprolactame, lysine.
complexe	-	Graisses naturelles et dérivés d'huiles, polyhydroxyalkanoates.

Les dénominations « *platform molecule* » et « *platformchemical* », sont des termes de plus en plus utilisés dans la littérature, décrivant les molécules d'origine bio. La gamma-valérolactone [32], lactone de l'acide triacétique [33], acide succinique [34, 35], acide lactique [36], hydroxyméthylfurfural [37], glycérol [38] et furfural [39] attirent de plus en plus l'attention des chercheurs en raison de leur grand potentiel. Nous expliquerons dans ce qui suit pourquoi avons-nous choisis le furfural comme molécule plateforme dans notre projet.

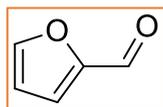
## 1. Choix de la molécule plateforme : Pourquoi le furfural ?

Le furfural est considéré comme une molécule plateforme, à 5 carbones, de formule brute  $C_5H_4O_2$  et de masse molaire de 96,08 g/mol issu de la filière des saccharides. Il est disponible industriellement et à partir des résidus agricoles, dont réside l'intérêt de son utilisation, sans compétition avec la filière agro-alimentaire.

A l'échelle modiale, le furfural est fabriqué à partir des résidus agricoles riche en pentoses, comme l'épi de maïs, coques d'avoine, bagasse, etc [40]. Il est utilisé principalement comme matière première de synthèse d'une multitude de produits chimiques tels que l'alcool furfurylique, le méthyltétrahydrofurane et le furane [41]. Depuis quelques années, certaines études ont été consacrées à la valorisation de ce composé et ses dérivés surtout dans la production des biocarburants [4, 6] et une nouvelle génération de bioproduits et bioplastiques.

### 1.1. Propriétés et applications du furfural

La production du furfural a connu la lumière depuis 1832, découverte par Döbereiner comme produit secondaire, après avoir traité des carbohydrates avec  $H_2SO_4$  et  $MnO_2$ , en synthétisant l'acide formique [42]. Treize ans après, en 1845, G.Fowens a réussi à isoler la même substance de formule brute  $C_5H_4O_2$  par digestion acide de son de blé et d'avoine d'où vient l'origine du nom furfural en référence au mot latin *furfur* signifiant « son » [42]. Il est connu aussi sous les dénominations suivantes : 2-furancarboneal, 2-furaldéhyde, furfuraldéhyde, aldéhyde pyromucique, aldéhyde furfurylique, et furan-2-carboxaldéhyde.



La molécule de furfural

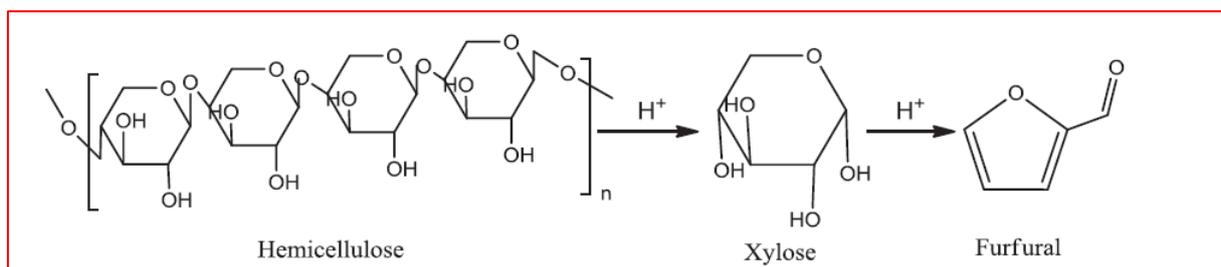
Le furfural, liquide huileux à l'odeur d'amande, est incolore mais brunit en contact de l'air. Naturellement, il est présent dans de nombreux fruits, le thé, le café, le cacao et les boissons alcoolisées.

C'est un agent de sapidité, d'ailleurs, il est utilisé comme aromatisant dans l'industrie alimentaire et est enregistré sous le code (EC,2002) [42]. Il entre dans la fabrication d'arômes, caramel, café, etc. ainsi que dans la fabrication des produits pharmaceutiques ou encore comme parfum dans les savons, les détergents et les produits cosmétiques.

Ses propriétés physiques exceptionnelles font de cet aldéhyde hétéroaromatique un extracteur sélectif [40] : (i) pour éliminer les aromatiques présents dans des huiles lubrifiantes afin d'améliorer la relation entre la viscosité et la température, (ii) pour éliminer les aromatiques des carburants diesel pour améliorer les propriétés d'allumage et (iii) pour former des polymères [27,28]. En outre, il est également utilisé comme fongicide efficace [14]. Il est également utilisé comme réactif en industrie chimique, ou encore comme composant d'un marqueur pour gasoil.

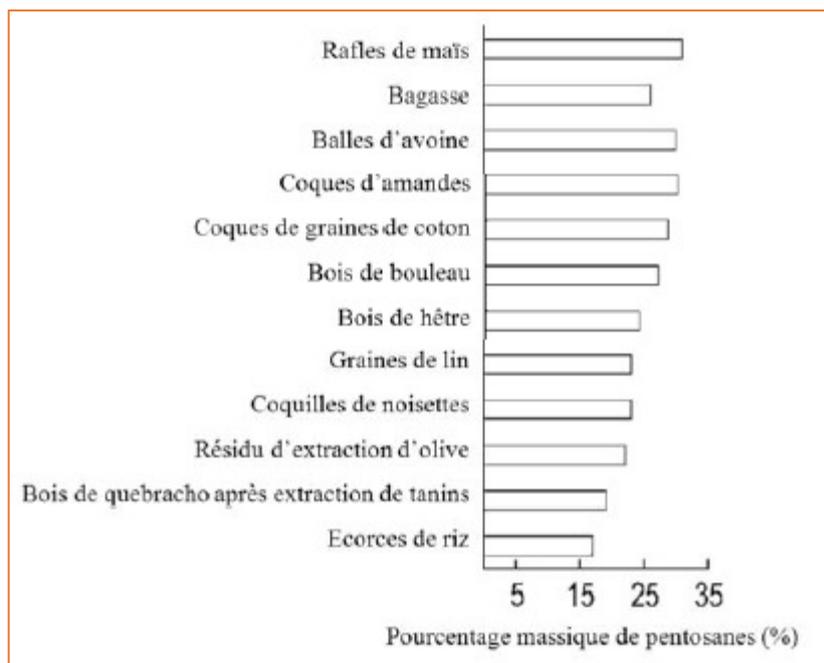
### 1.2. Production de furfural

Les différents procédés d'obtention du furfural sont basés sur la déshydratation des pentoses (sucres en C5) issus de la lignocellulose (voir **schéma I-1**), dont le rendement varie en fonction de la teneur en sucre C5 dans la matière sèche (biomasse).



**Schéma I.1** : Chemin réactionnel de production du furfural [43]

La production du furfural comprend deux étapes ; la première étape est une hydrolyse catalysée par un acide, où les oligomères n-xylose sont hydrolysés en monomères de xylose sous des conditions douces dans un milieu aqueux. Dans la deuxième étape, la xylose est convertie en furfural via une déshydratation biphasique, dans laquelle le furfural produit est extrait dans la phase organique.



**Figure I.8 :** Pourcentage massique de pentosanes présents dans différentes biomasses

### 1.3. Propriétés chimiques

Le furfural présente deux groupements fonctionnels efficaces, un aldéhyde ( $C=O$ ) et un système conjugué ( $C=C-C=C$ ), ce qui lui confère la propriété de « building block ou molécule plateforme » pour différentes applications. En effet, le groupe aldéhyde ( $C=O$ ) peut subir plusieurs réactions comme l'acétylation, l'acylation, les condensations aldol et Knoevenagel, la réduction en alcools, l'amination réductive, la décarbonylation, l'oxydation pour former l'acide carboxylique, et la réaction de Grignard[42].

Le noyau furanique et son système conjugué permet aussi de faire l'alkylation, l'hydrogénation, l'oxydation, l'halogénéation, l'ouverture du cycle et les réactions de nitration. En effet, il est employé comme molécule plateforme lors de la synthèse de nombreux composés furaniques à haute valeur ajoutée considérés comme précurseurs de plusieurs produits chimiques[44].

De par ses spécificités, le furfural est le précurseur de nombreuses molécules à usage industriel. Nous présentons dans ce qui suit, brièvement, la famille des dérivés du furfural et leurs applications.

Par exemple l'alcool furfurylique, produit de l'hydrogénation du furfural, est utilisé en tant que monomère dans la synthèse de la résine ou des colles, comme surtout solvant de colorants, de résines (naturelles ou époxydes), d'esters et d'éthers cellulosiques. Il est utilisé aussi comme précurseur pour la production des biosolvants [45].

Par hydroxyméthylation du furfural, l'*hydroxyméthylfurfural* (HMF) est produit. Il est qualifié de « *sleeping giant* » en raison de ses potentiels énormes en tant que molécule plateforme [46]. Il est converti en FDCA (Furan DiCarboxylic Acid ou acide 2,5-furanedicarboxylique) par oxydation sélective pour être utilisé comme agent de remplacement de l'acide téréphtalique.

De plus et par une réduction, le HMF est transformé en 2,5-dihydroxyméthylfurane et au 2,5 bis(hydroxyméthyltétrahydrofurane qui sont des intermédiaires dans la synthèse de polyesters d'origine bio. Le HMF peut également être converti en 2,5-diméthylfurane (DMF) utilisé comme carburant. Les dérivés furaniques disubstitués du HMF sont aussi importants en pharmacologie [46].

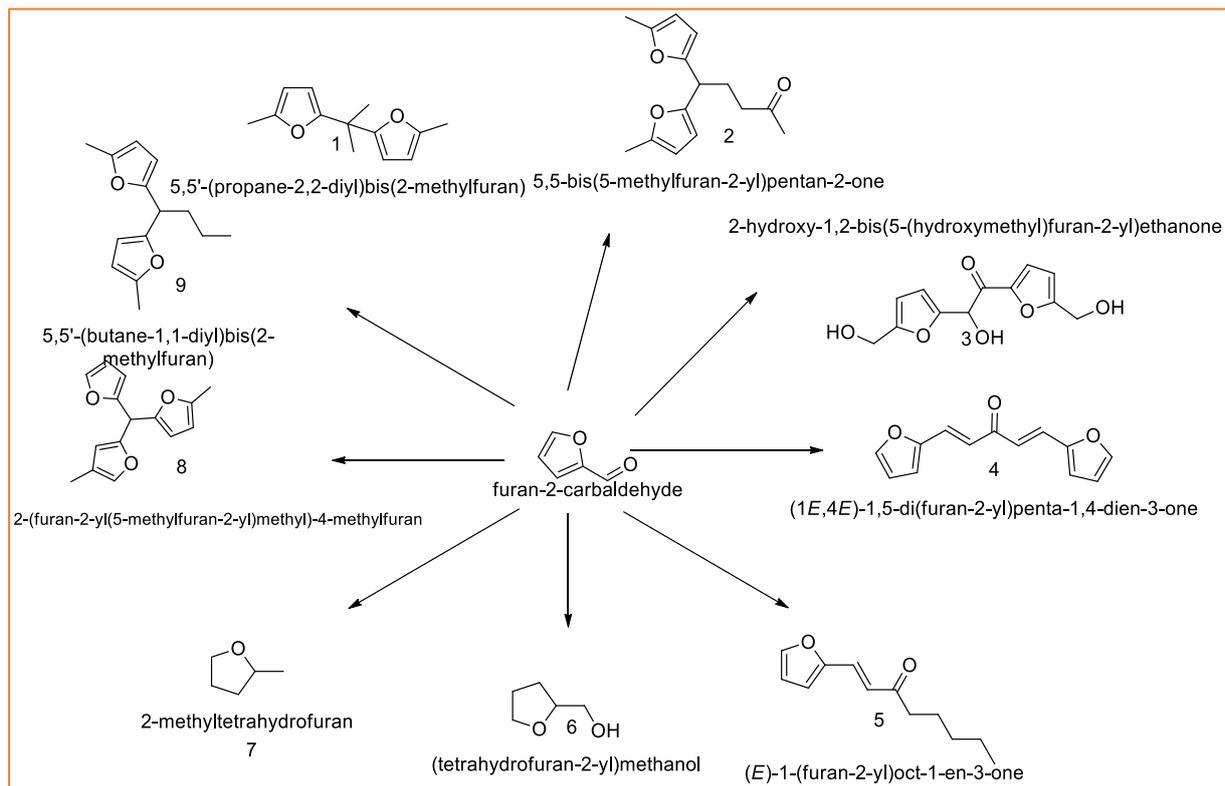
Par décarboxylation, le furfural est converti en furane, dont il rentre principalement dans la préparation de composés chimiques spécifiques tels que le THF.

Par ailleurs, outre que l'usage industriel, le furfural présente un intérêt écologique certain de par son origine bio. Il est de plus en plus étudié réactif de base pour la production des biocarburants [4-6, 43, 47-49]. Toutefois, la valorisation de cette molécule en biocarburant donne des hydrocarbures linéaires légers (C4 ou C5) qui présentent de faibles performances en tant que carburant [5, 6, 50]. En conséquent, une réaction de couplage C-C semble nécessaire afin de produire des composés à longue chaîne carbonée, qui serviront comme précurseurs à des alcanes liquides, via des réactions comme l'hydroxyalkylation/alkylation [51, 52], l'oligomérisation, la cétonisation, la trisémirisation [51] et la condensation aldolique [6] dans le but de produire des biocarburants de haute qualité (bio-diesel).

## 2. Production de biocarburants à partir du furfural

Comme a été mentionné précédemment, les biocarburants produits à partir du furfural nécessitent un allongement de la chaîne carbonée (synthèse de précurseur) et une réaction d'élimination d'oxygène afin de fournir un hydrocarbure répondant aux critères de carburant. Pour cela, il est nécessaire de citer quelques voies de production de ces précurseurs.

La **figure I-9** montre quelques molécules qui peuvent être synthétisées à partir du furfural, servant par la suite comme des précurseurs de biocarburants.



**Figure I-9 :** Quelques précurseurs synthétisés à partir du furfural pour la production de biocarburants [51, 53]

## 2.1. Hydrogénation

L'hydrogénation reste la réaction la plus polyvalente pour valoriser les composants furaniques en biocarburants. Par exemple, cela peut produire du méthyle-furane MF, le diméthyle furane DMF et le méthyle tétrahydrofuran MTHF, qui ont été signalés comme des biocarburants promoteurs [54-56]. Depuis 1960, Bel'skii et al [57] ont étudié le domaine d'hydrogénation et d'hydrogénéolyse des composés furaniques, et ont rapporté une multitude des produits chimiques d'hydrogénation de furfural, qui comprend l'hydrogénation de la chaîne latérale  $\text{CH}=\text{O}$  en  $\text{CH}_2\text{OH}$  ou  $\text{CH}_3$ , l'hydrogénation du cycle furanique et son ouverture en pentanols, pentane diol, et éventuellement en alcanes. La sélectivité dépend de la nature du catalyseur utilisé et les conditions de la réaction. Le 2-méthylfuran 2-MF et le MTHF sont considérés comme des composants promoteurs pour la production de l'essence.

## 2.2. Réarrangements

### 2.2.1. Réarrangement en ester lévulinat

La conversion du furfural en lévulinat d'éthyle, qui peut être transformé en valérate, pentenoate et biocarburants en poly-butène, est largement étudiée en littérature [58]. Cette réaction est

particulièrement valable quand le furfural est un coproduit de l'acide levulinique, car il permet la valorisation du furfural coproduit en produit désiré.

### 2.2.2. Conversion en éther d'éthylfurfuryl

La molécule plateforme, alcool de furfural, donne accès à plusieurs alternatives, dont la possibilité de le convertir en éther d'éthylfurfuryl qui est un additif pour essence [44].

## 2.3. La décarbonylation

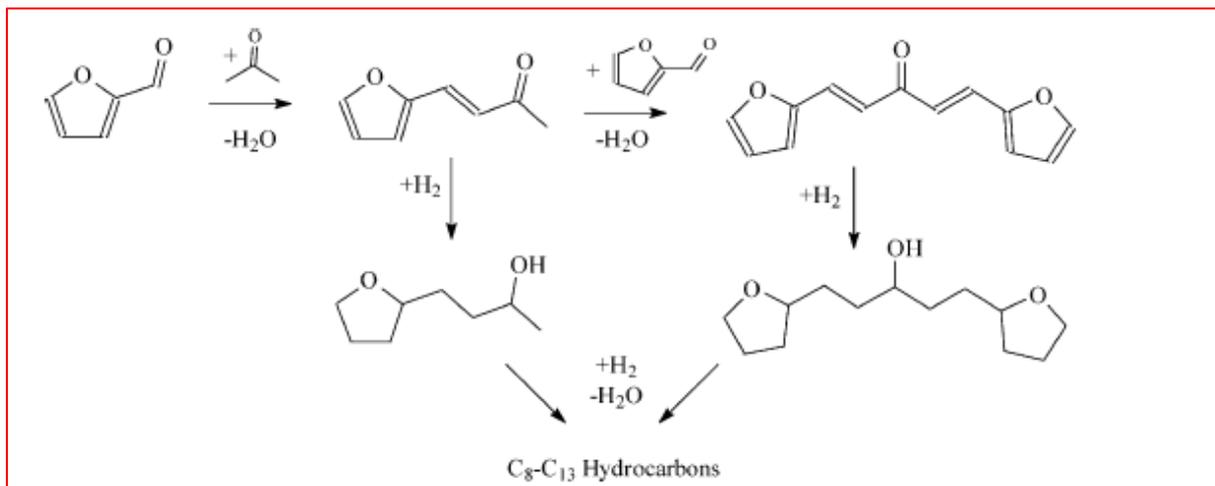
Le furfural peut être décarbonylé sous des conditions réductrices et hydrogéné par la suite en tétrahydrofurane (THF) pour le mélanger avec l'essence. Mais la nature cancérigène du furane, et sa haute volatilité, rendent ce mélange néfaste pour l'environnement et l'homme, d'où l'interdiction de ce mélange. La décarbonylation du furfural a été largement étudiée en utilisant des catalyseurs à base d'oxydes de métaux comme ; Fe, Zn, Mg, Cr, Co, Mo et Ni [59], et sous une température de 200-500°C [60]. Cependant, l'utilisation de telles conditions peut engendrer la décomposition du furane et la formation de produits lourds [44] avec une désactivation rapide du catalyseur.

En revanche, l'utilisation des catalyseurs à base des métaux nobles, a marqué une bonne décarbonylation sous des conditions douces de température. Gardos et al. [61] ont reporté que, l'utilisation du Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été effective sous un débit d'H<sub>2</sub> à 240-400°C.

## 2.4. Couplage C-C

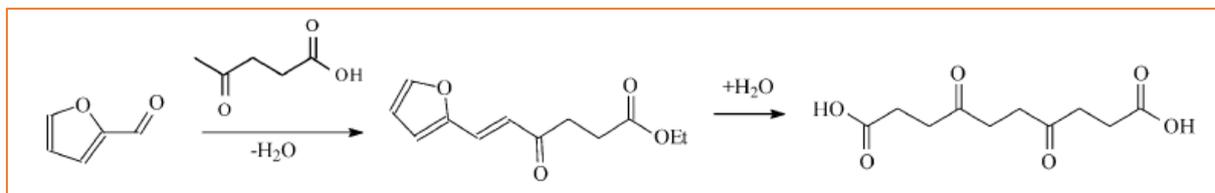
### 2.4.1. Condensation aldolique

La condensation aldolique est considérée comme une réaction importante pour obtenir des composants à longue chaîne de carbone servant comme précurseurs de biocarburants [4, 53, 62-67]. Le furfural peut subir des réactions de condensations avec des aldéhydes et des cétones catalysées par une base afin de produire des composés mono- et difuryl (des composés à 8 et 13 carbones) (**figure I-10**). Cette réaction a été largement étudiée dans la littérature, afin de produire des biocarburants par différents processus, et qui seront détaillés dans le volet suivant.



**Figure I-10** : la condensation aldolique entre le furfural et la cétone

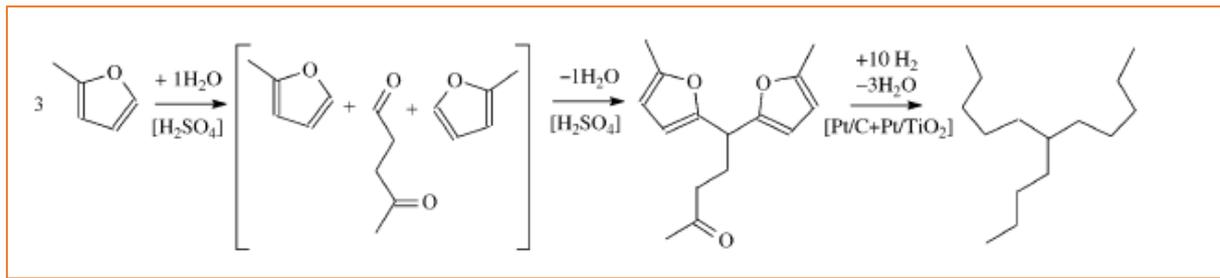
La condensation aldolique, peut avoir lieu aussi entre l'acide lévulinique et le furfural en présence d'une base (NaHCO<sub>3</sub> par exemple), suivie par une hydrolyse par une étape d'acidification pour générer la forme acide de l'intermédiaire furfurylidène-acide lévulinique. Ce couplage mène à un composé à C10, le dicétodiacyde [68] (**figure I-11**), qui pourrait être transformé en carburant après hydrogénation et déoxygenation.



**Figure I-11** : la condensation aldolique entre le furfural et l'acide lévulinique

#### 2.4.2. L'oligomérisation

Dans le but de produire des alcanes à longue chaîne carbonée servant comme carburants de haute qualité, l'oligomérisation du furfural a été aussi utilisée. Corma et al. [51] ont étudié la réaction de trimérisation du méthyl furane (produit de l'hydrogénation du furfural) pour produire un précurseur à 15 carbones (C15), en présence d'un catalyseur acide (**figure I-12**)



**Figure I-12** : Trimérisation du méthyle furane [51]

Les oligomères peuvent être aussi des co-produits formés en concurrence avec des produits désirés d'autres réactions. Par exemple, durant la condensation aldolique, H. Olcay et al. [6] ont suggéré que le produit dimère obtenu par condensation du furfural avec la cétone, en présence d'une base le NaOH, peut se polymériser via une réaction de Michael addition avec une autre molécule dimère ou bien le monomère ainsi formé (voir **figure I-10**). Cette réaction aura lieu via un couplage C-C entre un carbone en position  $\alpha$  et un carbone en position  $\beta$  du groupe carbonyle des composés. De même, des réactions de cyclo-addition via une réaction de Diels Alder peuvent avoir lieu durant les réactions d'hydrogénation/hydrodéoxygénation à basse température ( $T=80-140^{\circ}\text{C}$ ) [6]. Yuping Li, et al. [67] ont également confirmé que l'utilisation des sites acides forts stimule une condensation des produits oxygénés conduisant à la formation des oligomères.

Ainsi, plusieurs travaux ont rapportés que des réactions intermédiaires, comme l'acétylation [69] et l'éthérification [70, 71] peuvent avoir lieu lors de l'hydrogénation et l'hydrodéoxygénation si un alcool à courte chaîne est utilisé comme solvant de la réaction.

Guangyi Li et al. [72] ont étudiés la réaction de l'hydroxylation/alkylation entre le furfural et le 2-méthylfuran. Le produit ainsi formé est utilisé pour la production de biodiesel de haute qualité ( $\text{C}_{15}$ ), en utilisant un catalyseur hétérogène acide, le nafion-212 (0,15g), à 323K, 2h de réaction et un rapport de 2 :1 en 2-MF : furfural.

### 3. Conclusion

En résumé, quel que soit le type de réaction utilisée, le but reste le même ; avoir des composés à longue chaîne de carbone et à haute valeur ajoutée, qui serviront par la suite comme précurseurs pour produire des biocarburants. Pour notre projet, nous nous sommes intéressés à la condensation aldolique comme réaction d'allongement de la chaîne carbonée, pour former le 1,5-bis(2furanyl)-1,4-pentadiène-3-one plus simplement appelé furfural-acétone-furfural, FAF (voir **figure I-10**).

Le FAF, est un composé à 13 carbones, non commercialisé, synthétisé par voie organique catalysée par du NaOH. La synthèse et l'analyse seront discutées dans le chapitre 3.

La conversion des différentes molécules plateformes / précurseurs en biocarburants, inclut plusieurs procédés de transformation afin de produire des biocarburants. Dans notre projet, nous nous sommes intéressés au procédé d'hydrodéoxygénation (HDO), qui nous permettra de produire un carburant d'origine renouvelable, avec un indice de cétane élevé, sans oxygène, entièrement fongible avec les carburants issus du raffinage du pétrole [73-75]. Le volet suivant sera consacré à l'étude du procédé HDO.

*Volet 3 :*  
*Le procédé*  
*d'hydrodéoxygénation*

## 1. Critères de production de biocarburant

Les dérivées de la biomasse lignocellulosique sont généralement des composés hautement oxygénés et leur conversion en alcanes liquides (carburants) nécessite des réactions d'élimination d'oxygène. De nouvelles voies catalytiques sont nécessaires pour développer des nouvelles méthodes très avancées pour un reformage contrôlé des biopolymères via une désoxygénation sélective subséquente de la matière première. La déshydratation[76, 77], l'hydrogénolyse[78], l'hydrogénation[79], la décarbonylation[80] et la décarboxylation[81] sont toutes des voies qui ont été rapportées largement dans la littérature afin d'éliminer l'oxygène présent dans la biomasse.

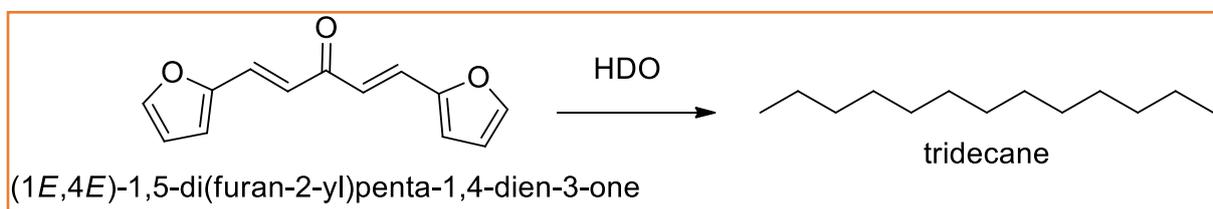
Notons néanmoins que les différents groupes fonctionnels de l'oxygène présents dans la matière première influencent fortement la qualité des biocarburants correspondants. Dans le cas des carburants issus du pétrole, l'oxygène présent dans les alcools et les éthers améliore la caractéristique de combustion de ces carburants. Par exemple, l'indice d'octane de l'essence est boosté lorsqu'il est mélangé avec de l'éthanol, l'éther méthyl-tert-butyle ou encore le butanol qui a un indice d'octane de 96 et qui est un additif de choix dans les carburants pour moteur à allumage commandé. Idem pour l'éther diméthyle (DME) qui a un indice de cétane de 55, et est utilisé comme additif au gasoil dans les moteurs Diesel à allumage par compression [82]. Mais la présence excessive d'oxygène dans le carburant compromettrait fortement sa stabilité et ses performances. Il est donc impératif de transformer les molécules plateformes issues de la biomasse en hydrocarbures (exempts d'oxygène), ce dernier étant ajouté au biocarburant de manière contrôlée sous forme d'additifs.

En effet, plusieurs auteurs [4, 6, 51, 83-85] se sont intéressés à l'**hydrodésoxygénation (HDO)** pour la production de biocarburants, qui est un procédé qui englobe des réactions d'élimination d'oxygènes et des réactions d'hydrogénation et qui augmente le rapport H/C tout en réduisant le rapport O/C. Ce qui rend ce processus avantageux par rapport aux autres processus, est le fait de conduire à un carburant de haute qualité, à indice de cétane élevé et entièrement interchangeable avec les carburants issus du raffinage du pétrole [73-75].

La première revue sur l'HDO a été publiée en 1983 par E. Furimsky [86]. A l'époque, des informations limitées sur l'HDO étaient disponibles dans la littérature. Par conséquent, certaines conclusions ont été fondées sur les hypothèses et/ou sur les informations extrapolées à partir des résultats HDS (hydrodésulfuration) et HDN (hydrodénitration) disponibles dans la littérature [86, 87]. Ces deux procédés sont également effectués en présence d'un catalyseur et sous flux d'hydrogène.

Le défi du processus d'HDO est d'atteindre un degré maximal d'élimination d'oxygène avec une consommation minimale d'hydrogène, pour laquelle des catalyseurs ont été conçu soigneusement. Jusqu'à présent plusieurs classes de catalyseurs ont été étudiées pour l'HDO, avec différents avantages et inconvénients [88]. Des catalyseurs à base des métaux nobles (Pd, Pt, Ru, Rh) et de transition (Ni, Cu, Fe) ont montré une bonne activité dans les réactions d'hydrogénation/hydratation. Cependant l'ensemble du système nécessite une pression très élevée d'hydrogène, conduisant à une hydrogénation complète de la double liaison dans certains molécules [89].

L'objectif de notre travail, comme il est illustré dans le schéma suivant, est la production de biocarburants par le processus « *d'hydrodéoxygénation* » utilisant la molécule de FAF comme précurseur.



**Schéma I-2** : production de biocarburants à partir du FAF.

Comme montré dans ce schéma, la molécule de FAF comporte plusieurs groupes fonctionnels :

- i. une fonction carbonyle
- ii. deux hétérocycles
- iii. deux insaturations aliphatiques
- iv. deux conjugaisons aromatiques (doubles liaisons des cycles furaniques).

En effet, la production de C13 à partir de cette molécule passe par un ensemble de réactions : une réaction d'ouverture du cycle via une cession de la liaison C-O, des étapes de déshydratation/hydrogénation, et des réactions d'hydrogénation de la double liaison C=C.

Le challenge de notre projet est la réalisation de toutes ces réactions en une seule étape et en présence d'un seul catalyseur.

Le processus d'HDO est influencé par un ensemble de paramètres. Généralement l'HDO s'effectue sous des conditions sévères de température (200°C-500°C) et de pression d'hydrogène. Aussi, le design du catalyseur et les différents sites actifs joue un rôle clé pour dans le déroulement des différentes réactions et l'orientation de la réaction vers une bonne sélectivité en produit désiré.

## 2. Mécanisme de l'hydrodéoxygénation

L'oxygène, présent dans les composés oxygénés, peut être éliminé sous trois formes :  $H_2O$ ,  $CO$ , ou  $CO_2$ , respectivement via déshydratation, décarbonylation ou décarboxylation. Lors de la déshydratation, un atome d'oxygène nécessite deux atomes d'hydrogène pour être éliminé, alors que lors de la décarbonylation et la décarboxylation, l'élimination s'effectue par un carbone intermoléculaire, c'est-à-dire pour chaque carbone interne utilisé, un atome d'oxygène enlevé dans le cas de la décarbonylation et deux oxygènes lors de la décarboxylation.

L'HDO utilise un catalyseur bifonctionnel, qui contient une fonction hydrogénante « le métal », et une fonction acide « le support » [83, 90]. Les réactions de déshydratation et d'hydrogénolyse s'effectuent sur les sites acides, alors que l'hydrogénation, la décarbonylation et d'autres réactions intermédiaires (comme une retro aldol condensation) s'effectuent sur les sites métalliques [6].

Cependant, l'hydrogénation de la chaîne aliphatique  $C=C$  peut avoir lieu sous des conditions thermiques et est cinétiquement favorisée par rapport à l'hydrogénation du groupe carbonyle  $C=O$  [4, 5, 66]. Cependant, la gêne stérique exercée par la molécule (présence de cycles furaniques), peut limiter la sélectivité envers l'hydrogénation de  $C=C$  et oriente la réaction vers l'hydrogénation du  $C=O$ . Aussi, ces contraintes stériques diminuent l'hydrogénation de l'hétérocycle [91], ce qui est favorisé par l'ouverture du cycle, puisque cette dernière s'effectue préférentiellement via un cycle insaturé qui implique une force énergétique plus faible que celle d'un cycle saturé [39, 92].

En outre, lors de l'HDO, l'ouverture du cycle (*the ring opening reaction*), est considérée comme une étape clé dans ce processus et est généralement l'étape la plus compliquée. Cette réaction se déroule via une coupure de la liaison  $C-O$  et sur des sites acides forts [48, 49].

L'équipe de Dumesic a rapporté que l'ouverture du cycle procède via une protonation du furane utilisant des clusters de  $ReOX-H$  qui ont un caractère acide de type Brønsted [93, 94]. Le carbanium résultant subit une hydrogénation par le  $Rh$  pour former l'alcool correspondant.

En effet, sous les conditions expérimentales de l'HDO, de température et de pression d' $H_2$ , le groupe carbonyle est très actif et peut imposer une sélectivité concurrente donnant lieu à des réactions secondaires telles que la réduction des composés intermédiaires oxygénés, l'éthrication et la saturation du cycle furanique. Gilkey et al. ont réalisé l'ouverture du cycle du 2,5-diméthylfuran (DMF) et d'autres composés furaniques oxygénés en utilisant le  $Ru/C$  dans le but de produire le 2-hexanone et le 2-hexanol [92, 95]. Le produit majeur obtenu était le DMF complètement hydrogéné. Ce résultat suggère que la surface métallique est insuffisante pour l'ouverture du cycle furanique et que la réaction s'effectue en présence de différents types de sites actifs. Il est à noter aussi que durant la

même réaction, l'ouverture du cycle et la saturation du cycle s'effectuent en parallèle, et le DMF adsorbé sur les particules de Ru est une étape intermédiaire commune pour les produits de la réaction ; donc l'hydrogénation du cycle furanique (la saturation) peut largement inhiber la réaction de l'HDO qui se limitera à ce stade [4]. En revanche, l'introduction de l'acidité dans le support, et l'interaction metal/support conduisent à une hydrodéoxygénation complète [96].

L'hydrogénation chimio-sélective d'une liaison carbonyle dans les aldéhydes et les cétones multi-insaturés est difficilement atteinte, puisque la thermodynamique favorise l'hydrogénation de la chaîne aliphatique insaturée C=C par rapport au carbonyle C=O par une énergie de 35 kJ/mol [97]. Ces composés peuvent être hydrogénés sélectivement en utilisant des catalyseurs homogènes, mais les catalyseurs hétérogènes sont plus respectueux de l'environnement et bien plus faciles à séparer et à réutiliser que leurs homologues homogènes.

L'hydrogénation de ce type de composés génère de l'alcool. Ce dernier subit un processus de déshydratation/hydrogénation qui permet une élimination totale de l'oxygène sous forme d'H<sub>2</sub>O. Cela implique que, la formation de l'alcool est une étape intermédiaire pour l'élimination de l'oxygène à partir d'une fonction carbonyle.

L'ensemble des réactions citées plus haut constituent le procédé d'hydrodéoxygénation, dont la succession et la cinétique sont encore sujet à débat dans la littérature.

### 3. Conditions opératoires de l'HDO

La compréhension de l'activité chimique des composés oxygénés sous des conditions thermodynamiques est de grande importance. L'activité de ces composés est aussi influencée par la présence d'une source hydrogénante (H<sub>2</sub> ou bien un donneur d'hydrogène) et un catalyseur actif qui affectent à leur tour le rendement de l'HDO.

A haute température, plusieurs groupes oxygénés « instables » perdent leur stabilité ce qui mène à une élimination des oxygènes même en absence d'un catalyseur ou bien un d'agent réducteur. Par ailleurs, et sous les mêmes conditions, les composés oxygénés « stables » peuvent se convertir en composés instables même en présence d'un agent réducteur. Enfin, les composés oxygénés « les plus stables », résistent à l'HDO sous une haute température et sous pression d'hydrogène durant le processus. En effet, pour une HDO complète, l'élimination de l'oxygène nécessite la présence de trois paramètres importants : un catalyseur adéquat, un agent réducteur, et une température relativement élevée [86].

#### 4. Catalyseurs de HDO

Les catalyseurs bifonctionnels, qui comprennent des sites métalliques et des sites acides, sont reconnus par leurs performances en la réaction de l'HDO [6, 67, 85].

L'acidité des matériaux catalytiques est un aspect important, qui influence l'activité de ces matériaux sur la désoxygénation. Les matériaux à base de la silice mésoporeuse ont suscité l'intérêt comme support de catalyseur utilisé dans l'HDO des composés dérivés de la biomasse en raison de leur structure régulière, de leur faible coût, et leur non-toxicité [98].

Jin et al. [99] ont étudié la réaction de l'HDO du gâicol utilisant les nanoparticules de Ni dispersées sur le charbon C, la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la silice et la SBA-15. Le Ni supporté sur la silice a montré une bonne activité envers la désoxygénation. Ce résultat montre qu'une bonne combinaison entre les sites acides du support et une bonne dispersion conduit à un excellent rendement en HDO.

Vitolo et al. [100] et Castano et al. [96] ont montré que les matériaux avec des rapports Si/Al relativement faibles sont très actifs pour l'HDO. D'autres résultats trouvés par Sankaranarayanan et al. [101] confirment qu'il y a un effet synergétique positif entre les sites acides du support et la phase métallique en utilisant le Ni et le Co supportés sur différents supports, testés sur l'HDO d'Anisol.

L'influence de la force des sites acides sur l'activité catalytique du NiRu supporté sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub> a été aussi vérifiée par Valdès-Martinez et al. [102]. Les résultats ont montré que les matériaux avec des sites acides faibles et moyens favorisent l'activité vers l'hydrogénation.

##### a. Silice alumine

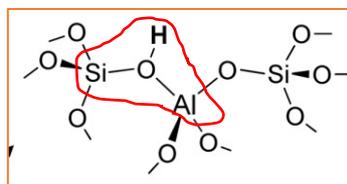
La silice alumine est largement utilisée comme un catalyseur solide acide et support dans divers procédés industriels de raffinages et de pétrochimie, y compris l'hydrotraitement, le craquage doux, l'isomérisation, l'oligomérisation et l'alkylation [94]. En effet, les silices-alumines constituent différents matériaux selon la méthode de préparation, le rapport Si/Al et le prétraitement.

Les silices alumines amorphes (ASA) sont des matériaux riches en silice préparés par co-précipitation ou co-gélification à partir de précurseurs mixtes de Si et d'Al. Leur composition la plus typique est avec un rapport molaire de Si /Al entre 10 et 12 correspondant à une teneur en alumine de 12-15% en poids [103]. Ces dernières années, un certain nombre de matériaux appartenant à ce système avec une mésoporosité pertinente ont été conçus et développés industriellement. Des matériaux similaires peuvent être préparés à l'échelle laboratoire en greffant des quantités modérées de l'alumine dans la surface de la silice amorphe suivie par une calcination [104].

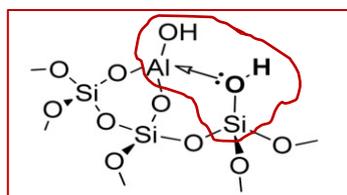
### b. Acidité de la silice-alumine

La silice alumine est généralement identifiée comme un matériau possédant des sites acides type Brønsted et Lewis, bien que la nature et la source des sites acides type Brønsted ne soit pas encore établie [94]. L'opinion la plus largement partagée est que l'acidité de Brønsted provient du  $\text{Al}^{3+}$  tétraédrique intégré dans le réseau de la silice, comme initialement proposé par Thomas [105] et Tamele [106] à la fin années 1940.

Certains auteurs proposent que les sites acides Brønsted de la silice alumine soient engendrés par la présence de petites quantités des pontant zéolitique Si-OH-Al (**figure I-13**), la forme la plus stable et qui représente une acidité forte. Généralement les caractéristiques spectroscopiques de ce type de groupes (le OH zéolitique) est situé entre  $3650\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  en IR, à  $3,8\text{ - }5,2$  ppm en  $^1\text{H RMN}$ . Cependant, d'autres auteurs n'ont pas trouvé ces caractéristiques dans leurs échantillons mais seulement ceux typiques aux groupement silanols terminaux  $\equiv\text{Si-OH}$  (bande IR à  $3745\text{ cm}^{-1}$  et pic RMN  $^1\text{H}$  situé à  $1,7\text{ - }1,8$  ppm), et dont l'acidité peut être renforcée par les ions aluminium les plus proches, c'est-à-dire les groupements hydroxyles des silanols terminaux susceptibles de se ponter sur les ions Al (sites acides de Lewis) formant un pseudo-pontant (**Figure I-14**).



**Figure I-13** : Schéma représentatif de la formation de sites acides de Brønsted dans le réseau de la silice amorphe [107]



**Figure I-14** : Formation de pseudo-pontant entre le groupement silanol et un site acide de Lewis Al [94, 107]

Il est à noter que l'alumine seule possède seulement des sites acides type Lewis, dont plusieurs travaux l'ont montré. Citons par exemple, les travaux de Phung et al. [94], Busca et al. [108], Kondo et al. [109]. La mesure de l'acidité en utilisant l'adsorption de la pyridine sur la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a montré trois bandes de

mode 8a situées à 1578, 1616 et 1624  $\text{cm}^{-1}$  et une bande de mode 19b centrée à 1452  $\text{cm}^{-1}$ , révélant l'existence d'au moins trois familles différentes de sites acides de Lewis, (faible, moyenne et forte) et aucune acidité de Brønsted significative n'a été observée. De plus, l'acidité de Lewis est associée à la nature ionique de la bande Al-O de surface. Il semble probable que les sites les plus acides sont principalement situés dans les coins et les côtés du nanocristaux d'alumine [108].

Rappelons aussi que la silice amorphe, ne possède aucune acidité et que la pyridine s'adsorbe seulement et faiblement via une liaison H et se désorbe complètement à 100°C [94].

### c. Fonction métallique

Connue aussi sous la dénomination « fonction hydrogénante » par rapport à son aptitude à capter et à adsorber dissociativement l'hydrogène, rendant ainsi la réaction d'hydrogénation possible [79]. L'activité catalytique des différents catalyseurs à base des métaux est déterminée par leur capacité à activer les liaisons C=C et C=O, ainsi que leur capacité à activer l'hydrogène (adsorption dissociative sur la particule métallique, puis spillover vers l'interface métal/support) [110].

Selon Masel [111], l'hydrogène est actif sur la surface de Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt aussi bien que sur Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb, Mo, La, Hf, Ta, W, Cr, Mn, Fe, Tc et Re. Une faible adsorption est observée sur le Cu, tandis que l'Ag et Au sont inertes. D'autant plus, le remplissage de l'orbitale d des métaux affecte le mode d'adsorption de l'hydrogène et par conséquent l'hydrogénation elle-même.

Aussi, une variété de métaux actifs a été incorporée dans le procédé d'HDO ; le platine [53, 67], le ruthénium [112, 113], le palladium [114, 115], le molybdène [112] ou encore les phosphides métalliques. Ces catalyseurs se sont montrés plus intéressants que les catalyseurs traditionnels d'hydrotraitement tels que, le NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et le CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurés, car ils n'introduisent pas de soufre dans le processus, qui se retrouverait dans le carburant [116].

## 5. Conclusion

Le dernier volet de ce chapitre fut consacré au procédé d'hydrodeoxygenation ayant pour objectif de transformer des molécules issues de la biomasse (lignocellulosique dans notre cas) en biocarburant par élimination des fonctions aromatiques, hétérocycles, insaturations et oxygènes jusqu'à aboutir à un mélange d'hydrocarbures linéaires ou ramifiés. Ce procédé repose sur une catalyse bifonctionnelle alliant une fonction acide apportée par le support et fonction hydrogénante apportée par le métal.

## Références

- [1] P. McKendry, *Bioresource Technology* 83 (2002) 47.
- [2] P. Harmsen, W. Huijgen, L. Bermudez and R. Bakker, Literature review of physical and chemical pretreatment processes for lignocellulosic biomass, Wageningen UR-Food & Biobased Research, (2010).
- [3] S. De, B. Saha and R. Luque, *Bioresource Technology*, 178 (2015) 108.
- [4] R. Ramos, Z. Tišler, O. Kikhtyanin and D. Kubička, *Catalysis Science & Technology*, 6 (2016) 1829.
- [5] L. Faba, E. Díaz, A. Vega and S. Ordóñez, *Catalysis Today*, 269 (2016) 132.
- [6] H. Olcay, A.V. Subrahmanyam, R. Xing, J. Lajoie, J.A. Dumesic and G.W. Huber, *Energy Environ. Sci.*, 6 (2013) 205.
- [7] T.V. Choudhary and C.B. Phillips, *Applied Catalysis A: General*, 397 (2011) 1.
- [8] B.Godin, F.Ghasel, S.Gofflot, R.Agneessens, T.Schmit, S.Lamaudière, G.Sinnaeve, J.Pierre Goffart, A.Gerin, D.Stilmant and J.Delcarte, *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.*, 14 (2010) 549.
- [9] D. Fengel and G. Wegener, *Reactions*, 613 (1984) 1960.
- [10] T. Kreze, S. Jeler and S. Strnad, *Materials Research Innovations*, 5 (2016) 277.
- [11] I.T. Association, Helsinki, Finland, (2003) 08.
- [12] T.W. Jeffries, *Biochemistry of microbial degradation*, Springer, 1994, p. 233.
- [13] M. F Demirbas, *Applied Energy*, 86 (2009) S151.
- [14] S.N. Naik, V.V. Goud, P.K. Rout and A.K. Dalai, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 (2010) 578.
- [15] I. Didden, J. Destain and P. Thonart, *Forêt Wallonne*, (2010) 43.
- [16] J. Zaldivar, J. Nielsen and L. Olsson, *Applied microbiology and biotechnology*, 56 (2001) 17.
- [17] S. Lestari, P. Mäki-Arvela, J. Beltramini, G.M. Lu and D.Y. Murzin, *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, 2 (2009) 1109.
- [18] P. Laurent, J. Roiz, J.-L. Wertz, A. Richel, and M. Paquot, *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.*, 4 (2011) 597.
- [19] H. Goyal, D. Seal and R. Saxena, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12 (2008) 504.
- [20] G. Grassi, G. Gosse and G.d. Santos, *Omass for energy and industry 5<sup>th</sup> EC Conference*, 2 (1990) 686..
- [21] S. Demetriu, *Polysaccharides in medical application*, ED. CRC Press (1997).
- [22] V. Kirubakaran, V. Sivaramakrishnan, R. Nalini, T. Sekar, M. Premalatha and P. Subramanian, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13 (2009) 179.
- [23] O. Ioannidou, A. Zabaniotou, E. Antonakou, K. Papazisi, A. Lappas and C. Athanassiou, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13 (2009) 750.
- [24] A. Khelfa, thèse de doctorat, Université de Metz, (2009).
- [25] E. Apaydin-Varol, E. Pütün and A.E. Pütün, *Fuel*, 86 (2007) 1892.
- [26] Z. Luo, S. Wang, Y. Liao, J. Zhou, Y. Gu and K. Cen, *Biomass and Bioenergy*, 26 (2004) 455.
- [27] D. Ballerini, *Le plein de biocarburants?: Enjeux et réalités*, Editions Ophrys, 2007.
- [28] X. DÉGLISE, *les conversions thermo-chimique du bois* (1982).
- [29] B. Lacoste, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse), university de toulouse, (2013).
- [30] J.J. Bozell and G.R. Petersen, *Green Chemistry*, 12 (2010) 539.
- [31] T. Jenkins, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining: Innovation for a sustainable economy*, 2 (2008) 133.
- [32] D.M. Alonso, S.G. Wettstein and J.A. Dumesic, *Green Chemistry*, 15 (2013) 584.
- [33] M. Chia, T.J. Schwartz, B.H. Shanks and J.A. Dumesic, *Green Chemistry*, 14 (2012) 1850.
- [34] V. Brahmkhatri and A. Patel, *Green Chemistry Letters and Reviews*, 5 (2012) 161.
- [35] B. Cok, I. Tsiropoulos, A.L. Roes and M.K. Patel, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 8 (2014) 16.

- [36] M. Dusselier, P. Van Wouwe, A. Dewaele, E. Makshina and B.F. Sels, *Energy & Environmental Science*, 6 (2013) 1415.
- [37] R.-J. van Putten, J.C. Van Der Waal, E. De Jong, C.B. Rasrendra, H.J. Heeres and J.G. de Vries, *Chemical reviews*, 113 (2013) 1499.
- [38] J.A. Kenar, *Lipid Technology*, 19 (2007) 249.
- [39] S. Wang, V. Vorotnikov and D.G. Vlachos, *Green Chemistry*, 16 (2014) 736.
- [40] K.J. Zeitsch, *The chemistry and technology of furfural and its many by-products*, Elsevier, 2000.
- [41] R. Xing, W. Qi and G.W. Huber, *Energy & Environmental Science*, 4 (2011) 2193.
- [42] H. Hoydonckx, W. Van Rhijn, W. Van Rhijn, D. De Vos and P. Jacobs, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, (2000).
- [43] K. Yan, G. Wu, T. Lafleur and C. Jarvis, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38 (2014) 663.
- [44] J.P. Lange, E. Van Der Heide, J. van Buijtenen and R. Price, *ChemSusChem*, 5 (2012) 150.
- [45] A.C. Doiseau, thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, (2014).
- [46] K.I. Galkin and V.P. Ananikov, *ChemSusChem*, 12 (2019) 2976.
- [47] Q.N. Xia, Q. Cuan, X.H. Liu, X.Q. Gong, G.Z. Lu and Y.Q. Wang, *Angewandte Chemie International Edition*, 53 (2014) 9755.
- [48] J. Yang, N. Li, S. Li, W. Wang, L. Li, A. Wang, X. Wang, Y. Cong and T. Zhang, *Green Chemistry*, 16 (2014) 4879.
- [49] B. Pholjaroen, N. Li, J. Yang, G. Li, W. Wang, A. Wang, Y. Cong, X. Wang and T. Zhang, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (2014) 13618.
- [50] L. Faba, E. Díaz and S. Ordóñez, *Catalysis Today*, 164 (2011) 451.
- [51] A. Corma, O. de la Torre and M. Renz, *Energy & Environmental Science*, 5 (2012) 6328.
- [52] G. Li, N. Li, J. Yang, L. Li, A. Wang, X. Wang, Y. Cong and T. Zhang, *Green Chemistry*, 16 (2014) 594.
- [53] R. Ramos, Z. Tišler, O. Kikhtyanin and D. Kubička, *Applied Catalysis A: General*, 530 (2017) 174.
- [54] Y. Román-Leshkov, C.J. Barrett, Z.Y. Liu and J.A. Dumesic, *Nature*, 447 (2007) 982.
- [55] B. Kamm, P.R. Gruber and M. Kamm, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, (2000) 1.
- [56] S. Park, H.P.R. Kannapu, C. Jeong, J. Kim and Y.W. Suh, *ChemCatChem*, 12 (2020) 105.
- [57] I.F. Bel'skii and N. Shuikin, *Russian Chemical Reviews*, 32 (1963) 307.
- [58] J.Q. Bond, D.M. Alonso, D. Wang, R.M. West and J.A. Dumesic, *Science*, 327 (2010) 1110.
- [59] W. Liu, Y. Yang, L. Chen, E. Xu, J. Xu, S. Hong, X. Zhang and M. Wei, *Applied Catalysis B: Environmental*, (2020) 119569.
- [60] G. Gardos, L. Pechy, A. Redey and E. Csaszar, *Hungarian Journal of Industrial Chemistry*, 3 (1975) 577.
- [61] P. Lejemble, A. Gaset and P. Kalck, *Biomass*, 4 (1984) 263.
- [62] S. De, B. Saha and R. Luque, *Bioresource technology*, 178 (2015) 108.
- [63] R. Xing, A.V. Subrahmanyam, H. Olcay, W. Qi, G.P. van Walsum, H. Pendse and G.W. Huber, *Green Chemistry*, 12 (2010) 1933.
- [64] L. Faba, E. Díaz and S. Ordóñez, *Applied Catalysis B: Environmental*, 113-114 (2012) 201.
- [65] H. Olcay, A.V. Subrahmanyam, R. Xing, J. Lajoie, J.A. Dumesic and G.W. Huber, *Energy & Environmental Science*, 6 (2013) 205.
- [66] S. Ulfa, A. Mahfud, S. Nabilah and M. Rahman, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 172 (2017) 012053..
- [67] Y. Li, X. Huang, Q. Zhang, L. Chen, X. Zhang, T. Wang and L. Ma, *Applied Energy*, 160 (2015) 990.
- [68] N. Yoda, *Die Makromolekulare Chemie*, 55 (1962) 174.
- [69] P. Panagiotopoulou, N. Martin and D.G. Vlachos, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 392 (2014) 223.
- [70] J. He, C. Zhao and J.A. Lercher, *Journal of catalysis*, 309 (2014) 362.
- [71] X. Hu, R.J. Westerhof, L. Wu, D. Dong and C.-Z. Li, *Green Chemistry*, 17 (2015) 219.

- [72] G. Li, N. Li, Z. Wang, C. Li, A. Wang, X. Wang, Y. Cong and T. Zhang, *ChemSusChem*, 5 (2012) 1958.
- [73] M. Stumborg, A. Wong and E. Hogan, *Bioresource Technology*, 56 (1996) 13.
- [74] I. Sebos, A. Matsoukas, V. Apostolopoulos and N. Papayannakos, *Fuel*, 88 (2009) 145.
- [75] S. Bezergianni, S. Voutetakis and A. Kalogianni, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (2009) 8402.
- [76] A. Mittal, H.M. Pilath and D.K. Johnson, *Energy & Fuels*, 34 (2020) 3284.
- [77] A. Yamaguchi, N. Mimura, M. Shirai and O. Sato, *Carbohydrate Research*, 487 (2020) 107880.
- [78] C. Cai, H. Wang, H. Xin, C. Zhu, Q. Zhang, X. Zhang, C. Wang, Q. Liu and L. Ma, *RSC Advances*, 10 (2020) 3993.
- [79] P. Mäki-Arvela, J. Hájek, T. Salmi and D.Y. Murzin, *Applied Catalysis A: General*, 292 (2005) 1.
- [80] G.J.S. Dawes, E.L. Scott, J. Le Nôtre, J.P. Sanders and J.H. Bitter, *Green Chemistry*, 17 (2015) 3231.
- [81] S. Wang, S. Jiang, H. Chen, W.-J. Bai and X. Wang, *Acs Catalysis*, 10 (2020) 14375.
- [82] T.A. Semelsberger, R.L. Borup and H.L. Greene, *Journal of power sources*, 156 (2006) 497.
- [83] G.W. Huber and J.A. Dumesic, *Catalysis Today*, 111 (2006) 119.
- [84] R. Xing, A.V. Subrahmanyam, H. Olcay, W. Qi, G.P. van Walsum, H. Pendse and G.W. Huber, *Green Chemistry*, 12 (2010) 1933.
- [85] L. Faba, E. Díaz and S. Ordóñez, *Catalysis Science & Technology*, 5 (2015) 1473.
- [86] E. Furimsky, *Catalysis reviews science and engineering*, 25 (1983) 421.
- [87] T.J. Benson, P.R. Daggolu, R.A. Hernandez, S. Liu and M.G. White, *Advances in Catalysis*, Vol. 56, Elsevier, 2013, p. 187.
- [88] Z. He and X. Wang, *Catalysis for sustainable energy*, 1 (2012) 28.
- [89] M. Bykova, D.Y. Ermakov, V. Kaichev, O. Bulavchenko, A. Saraev, M.Y. Lebedev and V. Yakovlev, *Applied Catalysis B: Environmental*, 113 (2012) 296.
- [90] T.P. Vispute and G.W. Huber, *Green Chemistry*, 11 (2009) 1433.
- [91] J. Lee, Y. Xu and G.W. Huber, *Applied Catalysis B: Environmental*, 140 (2013) 98.
- [92] M.J. Gilkey, A.V. Mironenko, L. Yang, D.G. Vlachos and B. Xu, *ChemSusChem*, 9 (2016) 3113.
- [93] M. Chia, Y.J. Pagán-Torres, D. Hibbitts, Q. Tan, H.N. Pham, A.K. Datye, M. Neurock, R.J. Davis and J.A. Dumesic, *Journal of the American Chemical Society*, 133 (2011) 12675.
- [94] T.K. Phung and G. Busca, *Catalysis Communications*, 68 (2015) 110.
- [95] H. Pucher, N. Schwaiger, R. Feiner, P. Pucher, L. Ellmaier and M. Siebenhofer, *International Journal of Energy Research*, 38 (2014) 1964.
- [96] P. Castaño, A. Gutiérrez, I. Villanueva, B. Pawelec, J. Bilbao and J.M. Arandes, *Catalysis Today*, 143 (2009) 115.
- [97] C. Mohr and P. Claus, *Science progress*, 84 (2001) 311.
- [98] I.T. Ghampson, C. Sepúlveda, R. Garcia, J.G. Fierro, N. Escalona and W.J. DeSisto, *Applied Catalysis A: General*, 435 (2012) 51.
- [99] S. Jin, Z. Xiao, C. Li, X. Chen, L. Wang, J. Xing, W. Li and C. Liang, *Catalysis Today*, 234 (2014) 125.
- [100] S. Vitolo, B. Bresci, M. Seggiani and M. Gallo, *Fuel*, 80 (2001) 17.
- [101] T.M. Sankaranarayanan, A. Berenguer, C. Ochoa-Hernández, I. Moreno, P. Jana, J.M. Coronado, D.P. Serrano and P. Pizarro, *Catalysis Today*, 243 (2015) 163.
- [102] O. Valdés-Martínez, V. Suárez-Toriello, J. De los Reyes, B. Pawelec and J. Fierro, *Catalysis Today*, 296 (2017) 219.
- [103] W. Shearon and W. Fullem, *Industrial & Engineering Chemistry*, 51 (1959) 720.
- [104] M. Caillot, A. Chaumonnot, M. Digne and J.A. Van Bokhoven, *ChemCatChem*, 6 (2014) 832.
- [105] C.L. Thomas, *Industrial & Engineering Chemistry*, 41 (1949) 2564.
- [106] M. Tamele, *Discussions of the Faraday Society*, 8 (1950) 270.
- [107] E.J. Hensen, D.G. Poduval, V. Degirmenci, D.J.M. Ligthart, W. Chen, F.o. Maugé, M.S. Rigutto and J.R.v. Veen, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 21416.
- [108] G. Busca, *Advances in Catalysis*, 57 (2014) 319.

- [109] J.N. Kondo, R. Nishitani, E. Yoda, T. Yokoi, T. Tatsumi and K. Domen, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12 (2010) 11576.
- [110] R. Prins, *Chemical reviews*, 112 (2012) 2714.
- [111] R.I. Masel, *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*, John Wiley & Sons, 1996.
- [112] A. Centeno, R. Maggi and B. Delmon, *Studies in surface science and catalysis*, Vol. 127, Elsevier, 1999, p. 77.
- [113] J. Wildschut, F.H. Mahfud, R.H. Venderbosch and H.J. Heeres, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (2009) 10324.
- [114] T.T. Pham, L.L. Lobban, D.E. Resasco and R.G. Mallinson, *Journal of catalysis*, 266 (2009) 9.
- [115] D. Procházková, P. Zámotný, M. Bejblova, L. Červený and J. Čejka, *Applied Catalysis A: General*, 332 (2007) 56.
- [116] C. Newman, X. Zhou, B. Goundie, I.T. Ghampson, R.A. Pollock, Z. Ross, M.C. Wheeler, R.W. Meulenber, R.N. Austin and B.G. Frederick, *Applied Catalysis A: General*, 477 (2014) 64.

---

*Partie expérimentale*

---

## Partie 1 : Synthèse des matériaux catalytiques

### 1. Introduction

Dans ce travail les matériaux étudiés sont à base de métaux nobles et de transition supportés sur silice-alumine  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Ce support a été choisi pour son acidité modérée qui favoriserait les étapes de deshydratation, mais également comme un milieu doux non-promoteur des réactions de formation de coke [1]. Le rapport entre silice et alumine a été varié afin de modifier l'acidité de l'oxyde mixte. Les métaux sélectionnés pour l'étude sont : nickel, cuivre, platine, et ruthénium comme des systèmes monos et bimétalliques. La teneur en métal a été calculée de façon à avoir une isoteneur en atomes métalliques à la surface de chaque catalyseur et permettre par conséquent une comparaison plus facile entre les différents matériaux, sauf dans le cas du ruthénium où une étude sur l'influence de la teneur en métal a été réalisée. Les tableaux 1 et 2 regroupent les différents matériaux étudiés.

**Tableau II-1** : oxydes simples et mixtes silice alumine

Oxyde	Composition massique (%)		Rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Symbole
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$		
$\text{SiO}_2$	100	/	/	Si
90% $\text{SiO}_2$ -10% $\text{Al}_2\text{O}_3$	90	10	15	SiAl-15
87% $\text{SiO}_2$ -13% $\text{Al}_2\text{O}_3$	87	13	4	SiAl-4
80% $\text{SiO}_2$ -20% $\text{Al}_2\text{O}_3$	80	20	7	SiAl-7
60% $\text{SiO}_2$ -40% $\text{Al}_2\text{O}_3$	60	40	2,5	SiAl-2,5
$\text{Al}_2\text{O}_3$	/	100	/	Al

**Tableau II-2** : matériaux étudiés et leurs teneurs théoriques

Matériau	Symbole	Teneur théorique en métal (%)
Pt/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	Pt/SiAl	1
Cu/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	Cu/SiAl	3
Ni/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	Ni/SiAl	3
Ni-Cu/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	Ni-Cu/SiAl	1,5 Ni – 1,5 Cu
Pt-Ru/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	Pt-Ru/SiAl	0,5 Pt – 0,25 Ru
Ru/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,5Ru/SiAl	0,5
Ru/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	2Ru/SiAl	2
Ru/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	5Ru/SiAl	5
Ru/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	7Ru/SiAl	7

## 2. Synthèse des matériaux

L'ensemble des matériaux synthétisés dans ce travail ont été préparés à partir des précurseurs mentionnés dans le tableau suivant :

**Tableau II-3** : Produits chimiques utilisés

Précurseur	Formule brute	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Fournisseur
Tétraethylorthosilicate	C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> Si	208,33	Aldrich Chemistry
Aluminium –tri-sec butoxyde	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> O <sub>3</sub> Al	264,33	Aldrich
Nitrates de Nickel -6hydratées	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	290,81	Riedel de haein
Nitrates de Cuivre trihydratées	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O	241,60	Biochem-Chemopharma
acétylacétonate de Ruthénium	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> Ru	398,40	Aldrich
Nitrates de Platine Tetraamine	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	387,40	Aldrich

### 2.1 Préparation des oxydes mixte SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Les oxydes étudiés dans ce travail ont été synthétisés par voie sol-gel.

- **Description du procédé**

Le procédé sol-gel est défini comme étant une voie colloïdale de synthèse de céramiques avec des étapes intermédiaires comportant un sol et un gel.

**Un sol** : représente une dispersion stable de particules au sein d'un liquide. Le terme « colloïdal » indique que la taille des particules solides est comprise entre 1 et 1000 nm. De ce point de vue, les sols se situent entre les solutions et les suspensions. Un sol peut être obtenu par hydrolyse et condensation partielle d'un précurseur tel qu'un sel inorganique ou un alcoolate de métal.

**Un gel** : est un réseau solide tridimensionnel développé à travers un milieu liquide d'une manière stable. Si la partie solide (qui occupe une petite fraction de l'espace) est constituée de particules colloïdales, le gel est appelé colloïdal, s'il s'agit des macromolécules, le gel sera polymérique.

En fonction de paramètres expérimentaux (la concentration du sol, son pH, et la température), les interactions entre les particules deviennent suffisamment fortes et conduisent à une rigidité globale de l'ensemble des particules solides dispersées dans le solvant. On a donc l'apparition d'une nouvelle phase (un corps solide), en dépit de la grande quantité de liquide qui est encore présente ; ce type de matériau porte le nom de gel et l'état de transition entre le sol (liquide visqueux) et le gel (solide élastique) est appelé le point de gélification [2].

La figure II-1 est un schéma représentatif du procédé sol-gel avec les différentes étapes de transitions.

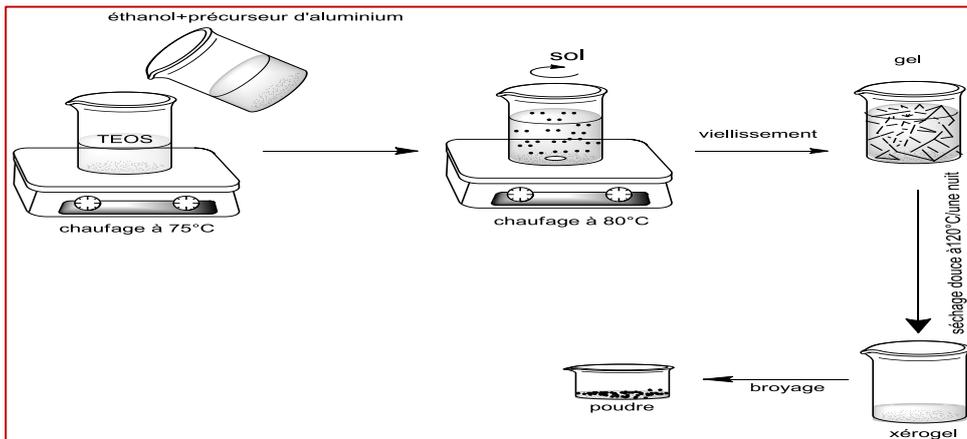


Figure II-1 : Schéma du procédé sol-gel [3]

La cohésion de la phase solide est assurée soit par des forces de nature physique (type de Van der Waals ou électrostatiques), soit par des liaisons hydrogènes ou même des vraies liaisons covalentes (surtout dans le cas des gels polymériques). Par conséquent, les gels correspondants peuvent être classés comme des "gels physiques" ou des "gels chimiques" respectivement.

Suivant la nature du précurseur moléculaire, deux voies sont généralement utilisées dans le procédé sol-gel :

- la voie organométallique : les précurseurs utilisés sont les alcoxydes moléculaires  $M(OR)_x$  ;
- la voie inorganique : les précurseurs utilisés sont des sels métalliques en solutions aqueuses (nitrates, chlorures, ...).

Les alcoxydes métalliques ont été largement utilisés parce qu'ils sont disponibles avec une grande pureté et aussi grâce à leur réactivité, due à l'électronégativité importante du groupement OR [4]. Les préparations peuvent être soit en milieu aqueux soit dans un solvant organique [5].

La méthode sol-gel avec les alcoxydes métalliques peut être décrite en deux types de réactions :

Hydrolyse:



Condensation :



Les étapes clés de la préparation sol-gel sont les suivantes :

- ✓ formation du sol via l'hydrolyse et la condensation du précurseur

- ✓ processus de vieillissement (gélification) qui représente le temps entre la formation du gel et le retrait du solvant conduisant à la formation du gel
- ✓ traitement thermique pour donner soit un xerogel soit un aérogel.

Selon le mode de séchage ou le traitement thermique nous obtenons soit :

Un **xerogel** : dans ce cas, le gel est laissé à l'air libre et le séchage se fait dans des conditions douces (étuve entre 60 et 120 °C).

ou un **aérogel** : dont le retrait du solvant se fait par séchage supercritique. Ce dernier consiste à porter le gel à la température et à la pression critiques du solvant qu'il contient [6].

Dans notre travail tous les échantillons ont été séchés dans des conditions douces, conduisant uniquement à des xerogels.

Les oxydes mixtes ont été préparés par voie sol-gel décrite en littérature par Hao et al. [7] utilisant le tétraethylorthosilicate TEOS ( $C_8H_{20}O_4Si$ ) et l'aluminium-tri-sec butoxyde ( $C_{12}H_{27}O_3Al$ ) comme précurseurs.

- **Protocole :**

A titre d'exemple, voici le mode de préparation de 1g de SiAl-15. 3,12 g de TEOS est agité à  $T=75^\circ C$  dans un bécher, puis un mélange de 0,241g d'aluminium-tri-sec butoxyde et d'éthanol ont ajoutés. Le mélange est hydrolysé par 20mL d'eau bi-distillée. Le mélange est maintenu sous agitation pendant 24h à  $T=80^\circ C$  dans un bain de sable pour assurer un bon vieillissement. Le gel ainsi formé est séché dans une étuve à  $120^\circ C$  pendant 24h.

Après le séchage, un matériau blanc avec un aspect cristallin est obtenu. Ce dernier est broyé puis calciné à  $400^\circ C$  pendant 2h (avec une montée en température de  $1,5^\circ C/min$ ).

Afin de moduler l'acidité de l'oxyde, les rapports molaires  $SiO_2/Al_2O_3$  ont été variés en modifiant les quantités de TEOS et d'aluminium-tri-sec butoxyde.

Les oxydes simples  $SiO_2$  et  $Al_2O_3$  ont été synthétisés selon le même protocole [8, 9].

## 2.2 Préparation des matériaux supportés à base de métaux M/SiAl

Le dépôt de la phase métallique sur les oxydes a été effectué par voie d'imprégnation.

- **Description de la méthode :**

L'imprégnation est une technique de préparation simple et largement utilisée pour préparer des matériaux supportés. Le terme imprégnation désigne une procédure dans laquelle un certain volume d'une solution contenant le précurseur métallique est introduit dans les pores d'un support inorganique.

La méthode comporte trois étapes essentielles :

- l'imprégnation du support par un sel précurseur métallique (nitrates, carbonates, sulfates...) dissous dans un solvant,
- le séchage du solide imprégné,
- et finalement l'activation (réduction ou calcination).

Avant de passer à la méthode de préparation il faut d'abord faire le choix du précurseur métallique. Le précurseur est sélectionné avec soin en fonction de l'état métallique qu'il permettra d'atteindre. Pour cela, il faut donc éviter :

- les précurseurs instables qui risquent de se dégrader au cours de la synthèse
- les précurseurs contenant les chlorures, sulfates ou d'autres ions qui peuvent se comporter comme poison du catalyseur,
- Les précurseurs organiques, qui risquent d'engendrer la formation de coke après calcination [10].

Nous distinguons deux types d'imprégnation : l'imprégnation avec interaction et l'imprégnation sans interaction entre le précurseur et le support.

L'imprégnation en voie humide consiste en la mise en contact du support avec une solution contenant le précurseur métallique pendant un temps bien déterminé. Selon la quantité de solution contenant le précurseur utilisé, l'imprégnation peut être mise en œuvre de deux façons :

- ✓ Soit en excès de solution : dans ce cas, le support est immergé dans un volume de solution largement supérieur à son volume poreux.
- ✓ Soit à sec ou encore appelée imprégnation à humidité naissante, en introduisant un volume de solution d'imprégnation égal ou très légèrement supérieur au volume poreux.

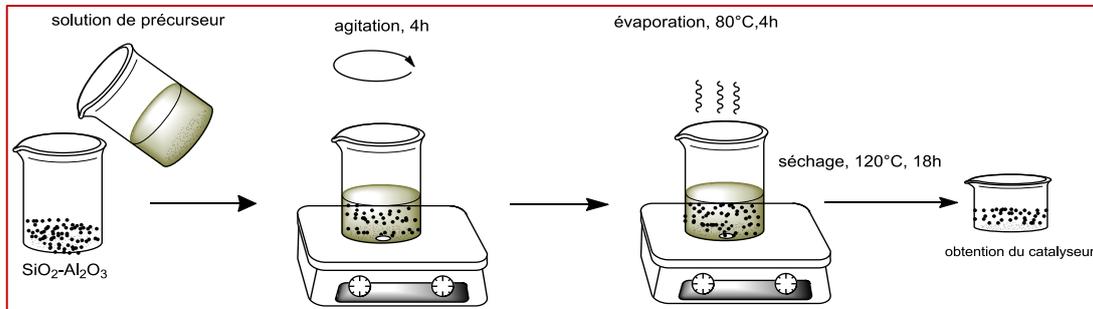
La solution en excédant peut être éliminée par la suite, soit par évaporation ou bien par filtration après équilibre d'adsorption. Dans les deux cas, la quantité de sel métallique fixée sur le support dépend de la capacité d'adsorption du support en ions métalliques (en fonction du pH de la solution, la charge de surface du support, ...). Dans ce cas-là, il s'agit de fixation par *échange d'ions* [11]. Toutefois, dans le cas de l'évaporation, et si une partie du précurseur reste en solution, un dépôt forcé aura lieu au fur et à mesure que le solvant est évaporé.

### 2.2.1. Préparation des matériaux monométalliques supportés

Cette méthode consiste à mélanger dans un bécher la quantité adéquate de sel précurseur métallique dilué dans de l'eau ultra pure (ou dans l'acétone dans le cas du ruthénium acétylacétonate) à raison de

3g de solution à imprégner par gramme de support. La solution contenant le sel précurseur est versée dans un autre bécher contenant la silice alumine. Le mélange est mis sous agitation pendant 4h. La solution surnageant est ensuite évaporée sur bain de sable à 80°C pendant 4h, le solide obtenu est séché dans une étuve pendant 24h à 120°C [12].

Les matériaux ainsi préparés sont traités thermiquement sous H<sub>2</sub> pendant 2h à 400°C.



**Figure II-2** : schéma de préparation de matériaux supportés par imprégnation

### 2.2.2. Préparation des matériaux bimétalliques supportés

#### a. Matériau bimétallique nickel cuivre

La synthèse du matériau bimétallique Ni-Cu est la même décrite dans la section (2.2.1). Les solutions des sels précurseurs de Ni et Cu sont ajoutés en même temps dans un bécher contenant le support. Le solide ainsi obtenu après le séchage est réduit sous H<sub>2</sub> à 400°C pendant 2h (montée en température de 1°C/min)

#### b. Matériau bimétallique platine-ruthénium

La synthèse de ce matériau a été réalisée comme suit : un matériau à base de Ruthénium est préparé par imprégnation. Le produit ainsi obtenu est filtré, séché à 120°C pendant une nuit puis réduit sous H<sub>2</sub> à 400°C pendant 2h. Ensuite le solide est mis en contact avec une solution contenant le précurseur de platine. Le mélange est agité pendant 2h tout en assurant un barbotage continu d'H<sub>2</sub> au sein du mélange à faible débit dans le but de réduire les particules de platine.

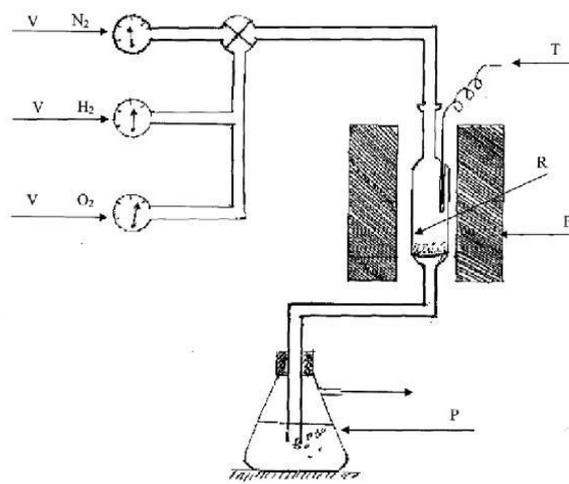
### 2.3 Traitement thermique

Afin d'ajuster les propriétés physiques et chimiques, les matériaux préparés doivent subir divers traitements d'activation. Ces traitements sont généralement thermiques sous flux de gaz (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar ou H<sub>2</sub>)

- Protocole de traitement thermique :

Les matériaux sont déposés sur le fritté du réacteur et l'ensemble est mis verticalement, dans un four tubulaire commandé par un programmeur de température. Le montage est purgé avec l'azote, à température ambiante, pendant 5 à 10 min afin d'expulser l'air, ensuite le débit de gaz constitué de 20 % d'oxygène et 80 % d'azote pour la calcination et de 100 % d'hydrogène pour la réduction, est réglé à 60 mL/min de gaz à l'aide d'un débitmètre.

Le four est réglé de manière à ce qu'il chauffe jusqu'à la température désirée avec une montée en température contrôlée (1,5°C/min). La chaleur du four est stabilisée durant 2 h. Le four est ensuite arrêté et refroidi jusqu'à la température ambiante. La figure suivante montre le montage et le schéma descriptif du four pour la calcination et la réduction



V : vanne, F : four, R réacteur, T thermocouple, P : piège



**Figure II-3** : Dispositif expérimental pour les traitements thermiques

## Partie 2 : Techniques de caractérisation

Les matériaux préparés sont caractérisés par différentes méthodes d'analyse physicochimiques à savoir :

- La diffraction des rayons X (DRX)
- L'analyse thermogravimétrie et l'analyse thermique différentielle (ATG-ATD)
- La détermination de la surface spécifique par adsorption/désorption de l'azote en utilisant la méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET)
- La détermination qualitative et quantitative des sites acides par adsorption des molécules sondes basiques suivie par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)
- La spectroscopie infrarouge (IR)
- La réduction en température programmée (TPR)

Il faut signaler que :

- ✓ Les analyses ATG-ATD et TPR ont été réalisées au Laboratoire de Réactivité de Surface (LRS) Université Pierre et Marie Curie, Sorbonne Universités, Paris – France.
- ✓ Les analyses par MET ont été réalisées au Département des Sciences des Matériaux et Chimie Inorganique, Université de Cadix, Espagne.
- ✓ Les analyses DRX, BET, IR et acidité ont été réalisées au Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique LCSCO de l'Université de Tlemcen, Algérie.

### 1. Diffraction des rayons X

#### ➤ Principe

La technique de diffraction des rayons X est l'une des plus utilisées pour caractériser les diverses phases cristallines présentes dans un composé. La méthode consiste à envoyer sur l'échantillon solide un faisceau de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  bien définie, du même ordre de grandeur que les distances interatomiques. Les rayons X sont alors diffusés par les atomes. Si ceux-ci sont ordonnés en une structure cristalline, les rayons diffusés interfèrent et provoquent le phénomène de diffraction. La préparation de l'échantillon consiste à le broyer afin d'obtenir une poudre fine. Cette poudre est ensuite déposée sur un porte échantillon ou sur un wafer de silicium pur dans le cas de faibles masses (5 mg à 20 mg d'échantillon). L'ensemble est alors maintenu au milieu de la chambre du diffractomètre grâce à un aimant. Le porte échantillon tourne autour d'un axe vertical afin que les cristallites soient orientées d'une manière aléatoire et qu'ainsi aucune direction de diffraction ne soit privilégiée. Les conditions d'analyse peuvent être modifiées (domaine de l'angle d'incidence des rayons X, pas et durée d'acquisition) de façon à affiner les diffractogrammes obtenus. Les différentes phases cristallines

présentes dans l'échantillon sont identifiées par comparaison des diffractogrammes expérimentaux avec les fiches PDF (Powder Diffraction File) de la banque de données ICDD (International Center of Diffraction Data). Enfin, il est possible d'estimer la taille moyenne des cristallites à partir de l'élargissement des pics de diffraction selon la relation de Scherrer [13] :

$$\bar{d} = \frac{k \lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Où :

$\bar{d}$  : est la taille moyenne des cristallites (Å)

k : constante de Scherrer fonction de la forme des cristallites, généralement k = 0,9

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau incident (Å)

$\beta$  : largeur intégrale corrigée des effets de l'appareillage (rad)

$\theta$  : angle de Bragg

➤ **Conditions d'analyse :**

Les analyses ont été réalisées sur un diffractomètre Rigaku Miniflex 600, équipé d'une anticathode de cuivre ( $\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1,54187 \text{ \AA}$ ). Plage d'analyse de  $2\theta$  de 10 à 80° ; pas = 0,02° ; temps d'acquisition = 2s.

## 2. Analyse thermique (ATG-ATD)

➤ **Principe**

L'analyse thermogravimétrique (ATG), permet de déterminer les variations de masse de l'échantillon en fonction du temps et de la température. Chaque perte de masse correspond à une réaction chimique au sein de l'échantillon.

En 1887, à la suite des travaux de H. Le Chatelier, l'analyse thermique différentielle (ATD) est apparue. Il s'agit de mesurer la différence de température entre l'échantillon et une substance de référence, soumise aux mêmes conditions de chauffage.

Grâce à cette analyse, il est possible de déterminer l'évolution thermique d'un composé ainsi que les différentes transformations liées aux phénomènes chimiques qui ont lieu lors du traitement. Cette technique permet donc de donner une idée sur la stabilité thermique des échantillons par la détermination des quantités de masses perdues en fonction de la température et par la détermination de la température maximale de chauffage. Cette technique d'analyse permet de suivre les phénomènes exo et endothermiques qui ont lieu lorsque les échantillons sont traités thermiquement [14].

➤ **Conditions d'analyse**

L'analyse a été effectuée dans un appareil de type NETZSCH SDT Q600. Pour chaque échantillon, une masse de 38mg est introduite dans un creusé en alumine, lequel est supporté sur une balance située dans le four. L'analyse se fait sous air dans l'intervalle de 50-500°C avec une rampe de 10°C/min.

### 3. Analyse texturale par adsorption/désorption d'azote

➤ **Principe**

La surface d'un matériau, ou d'un corps poreux, comporte d'une part l'aire géométrique ou «extérieure», d'autre part, la surface «intérieure» formée par les parois des capillaires, des pores ou des crevasses du solide. La surface spécifique est la surface totale par unité de poids du corps considéré, en général, mesurée en m<sup>2</sup>/g. Ce paramètre est très important en catalyse hétérogène puisque la réaction chimique a lieu à l'interface solide/réactifs gazeux ou liquides. Une grande aire spécifique est généralement recherchée.

La détermination de la surface spécifique par adsorption/désorption de gaz décrite par Brunauer, Emmett et Teller, connue sous le nom de « méthode B.E.T. », est une méthode très répandue en raison de sa simplicité, fiabilité et reproductibilité. La précision est néanmoins de quelques m<sup>2</sup>/g.

La technique d'adsorption/désorption d'azote permet également de déterminer les caractéristiques texturales des solides (surfaces, volumes et distribution en taille de pores). La quantité d'azote physisorbé à température constante (77K) à la surface d'un solide est mesurée en fonction de la pression. Une isotherme d'adsorption est obtenue en travaillant à pression croissante puis une isotherme de désorption en travaillant à pression décroissante, toujours à température constante. Parfois, les deux branches ne sont pas superposables et présentent le phénomène d'hystérésis [15].

La mesure de surface selon Brunauer, Emmett et Teller revient à déterminer la quantité de gaz nécessaire pour former une couche monomoléculaire ou « monocouche » de gaz sur le solide. Connaissant la section et le nombre de molécules de gaz qui constituent la monocouche, nous pouvons aisément calculer la surface du solide selon l'équation (2) :

$$S_p = \frac{V_m \times N \times S}{V \times m} \quad (2)$$

$S_p$  = surface spécifique (m<sup>2</sup>/g)

$V_m$  = volume du gaz adsorbé correspondant à une monocouche (cm<sup>3</sup>)

$N$  = nombre d'Avogadro

$S$  = surface occupée par une molécule de gaz soit 16,2.10<sup>-20</sup> m<sup>2</sup> pour N<sub>2</sub>

$V$  = volume molaire du gaz ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )

$m$  = masse de l'échantillon (g)



Figure II-4 : appareil d'adsorption/désorption d'azote

#### ➤ Conditions d'analyse

La mesure a été effectuée dans un appareil QuantachromNova 1000.

Pour effectuer la mesure, une masse connue de l'échantillon est introduite dans une cellule de mesure puis dégazée pendant une nuit à  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Après dégazage, l'échantillon est à nouveau pesé de façon à quantifier la perte de masse. La cellule est ensuite placée dans la chambre de mesure puis dans un bain d'azote liquide. La désorption est mesurée après réchauffement de la cellule à température ambiante.

La mesure commence aux faibles valeurs de pression d'azote qui va se condenser et remplir d'abord les pores les plus petits. A la pression de vapeur saturante tous les pores seront remplis. Chaque incrément de pression entraîne l'adsorption d'une nouvelle quantité d'azote (dans le domaine  $P/P_0 = 0,42-1$ ) [16], dans des pores de diamètres de plus en plus grands; la méthode nous permet donc de calculer le volume poreux en fonction de la taille des pores. Un modèle très utilisé a été développé par Barret, Joyner et Hallenda (méthode BJH) [17].

Le diamètre moyen global (dans l'hypothèse de pores cylindriques ouverts d'un côté) est calculé par la relation :

$$\bar{d} = \frac{4 \times V}{S} \times 10^4 \quad (3)$$

$\bar{d}$  = diamètre moyen ( $\text{Å}$ )

$V$  = volume poreux total ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )

S = surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )

#### 4. Mesure de l'acidité par Infrarouge à Transformée de Fourier

##### ➤ Principe

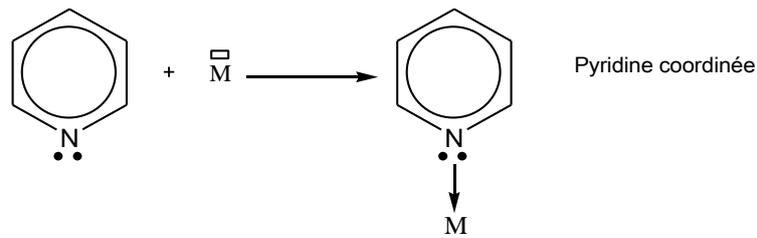
L'acidité d'un oxyde métallique est dans bien des cas un facteur déterminant de leur activité catalytique. Très tôt, la spectroscopie infrarouge a été utilisée pour caractériser cette acidité, car les sites acides de Bronsted sont directement visibles dans le spectre infrarouge, où les vibrations des liaisons OH donnent lieu à des bandes très caractéristiques. Les sites de Lewis ne sont en général pas détectables directement, mais peuvent l'être par l'emploi de molécules sondes. Contrairement à la plupart des techniques de titrage des acides, la spectroscopie infrarouge permet une caractérisation fine de l'acidité de surface, et une connaissance de la nature (Lewis ou Brønsted), de la force et de la densité des sites. La simplicité de la technique et les raffinements qui lui ont été apportés lui donnent un intérêt toujours croissant pour l'étude des oxydes [18].

Les molécules sondes les plus employées pour caractériser l'acidité des oxydes sont les amines (pyridines,  $\text{NH}_3$ ), le monoxyde carbone, les nitriles, l'azote et l'oxygène. Toute molécule nucléophile est une base, et cette liste n'est pas limitative. De nombreuses molécules satisfont les critères déjà présentés, et le benzène, l'ozone, les cétones, les alcools, les halogénés, le dioxanne, le THF, le DMSO ont entre autres été autrefois utilisés [18].

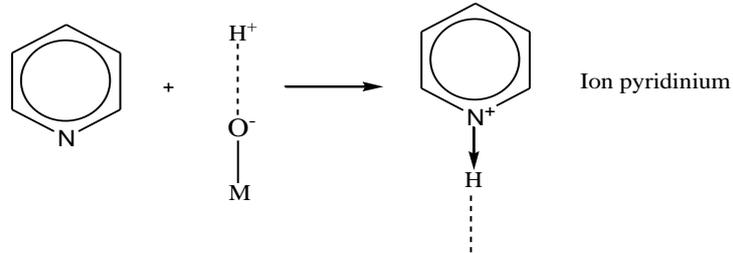
La pyridine est une des sondes les plus utilisées pour l'étude de l'acidité des solides. Elle est facile d'emploi et permet de connaître le type de sites et leur quantité sur la surface. C'est une base très forte, elle est protonnée sur les sites de Brønsted et se coordine aux sites de Lewis. Sur les OH très peu acides (comme ceux de la silice), elle peut former des liaisons  $-\text{H}$ . La pyridine adsorbée peut donc former trois types de complexes :

L'ion  $\text{PyH}^+$  (ion pyridinium),  $\text{PyL}$  (pyridine coordonnée) (figure 3 et 4) et  $\text{Py}\cdots\text{HO}$  auxquels s'ajoute la pyridine pseudo-liquide physisorbée, que l'on doit éliminer avant la mesure. La pyridine est une sonde relativement volumineuse, ce qui peut donner lieu à une gêne stérique à l'adsorption. Certains sites zéolithiques ne lui sont pas accessibles [19].

Les vibrations du cycle de la pyridine se traduisent par 4 bandes entre  $1400$  et  $1700\text{ cm}^{-1}$ . Les bandes des modes de vibration 19b et 8a (voir tableau II-4) sont les plus sensibles à la coordination via la paire libre de l'azote, et elles sont utilisées pour identifier et quantifier les sites. Le déplacement de la bande correspondant au mode 8a est utilisé pour mesurer la force des sites de Lewis.



Formation de pyridine coordonnée  $\nu_{19b} : 1454 \text{ cm}^{-1}$



**Figure II-5** Formation de l'ion pyridinium  $\nu_{19b} : 1545 \text{ cm}^{-1}$

**Tableau II-4** : Fréquences d'adsorption obtenues lors de l'adsorption de la pyridine sur un solide acide [20-23]

Type d'interaction	$\nu_{8a} (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{8b} (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{19a} (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{19b} (\text{cm}^{-1})$
Liaison H	1595	1595	1490	1450
Lewis	1630-1600	1580 TF	1490	1450
Bronsted	1640	1610	1490	1545

(TF : très faible)

➤ Quantification :

En se basant sur la loi de Beer-Lambert ( $A = \epsilon \cdot l \cdot c$ ), dans le cas des solides (pastilles très fines), le produit  $c \cdot l$  est la quantité d'espèces absorbantes interagissant avec le faisceau lumineux :  $c \cdot l = n/S$ , d'où l'intensité de l'absorbance intégrée peut être mesurée et donc le nombre des sites acides calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$A = \frac{\epsilon \times n}{S} \quad (4)$$

$\epsilon$  : coefficient d'extinction molaire ( $\text{cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ )

$n$  : quantité de pyridine adsorbée ( $\mu\text{mol}$ )

$S$  : surface de la pastille ( $\text{cm}^2$ )

$A$  : surface intégrée ou absorbance intégrée ( $\text{cm}^{-1}$ )

De plus, du fait que le spectre infrarouge comporte des bandes plutôt que des raies, l'aire intégrée de la bande est généralement utilisée plutôt que son intensité maximale pour le calcul de l'absorbance (voir figure 5).

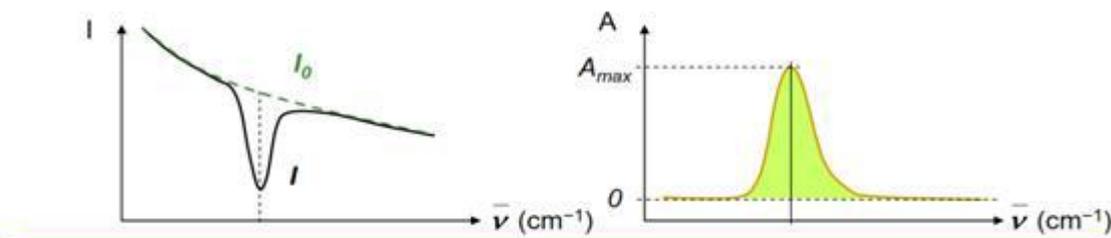


Figure II-6 : spectre IR montrant l'aire maximale et l'intensité d'une bande.

La valeur de  $\epsilon$  varie d'un matériau à un autre. Dans le cas des matériaux à base de silice alumine, le coefficient  $\epsilon = 1,67$  pour les sites de Brønsted et  $\epsilon = 2,22$  pour les sites de Lewis[24].

### ➤ Conditions d'analyse

Dans un premier temps, les matériaux étudiés sont broyés dans un mortier puis pressé ( $\sim 1,5$  tonne/cm<sup>2</sup>) pour former une pastille de 2 cm<sup>2</sup> et de 10 à 20 mg. Cette pastille est ensuite placée sur le porte-pastille et introduite dans la cellule. L'activation du matériau est réalisée par une montée en température durant 4h de la température ambiante à 350°C, puis la cellule contenant la pastille est purgée sous vide secondaire ( $10^{-5}$  Torr) pendant 4h à 350°C, avant refroidissement à la température ambiante. Cette opération a pour but de nettoyer la surface du solide de toute espèce susceptible d'y être adsorbée.

Après activation, l'échantillon est ramené à la température ambiante et le spectre de référence est alors enregistré. Le système toujours sous vide, la pyridine est injectée à la température ambiante (1 Torr), puis le système est chauffé à 150 °C pendant 15 minutes. L'élimination totale de la pyridine faiblement adsorbée est réalisée pendant 15 minutes sous vide secondaire à la température ambiante. Ensuite, le matériau subit une thermo désorption progressive à partir de 50 °C jusqu'à 350 °C avec un pas de 50 °C toutes les 15 minutes. Afin de mesurer le nombre total de sites acides de Brønsted et de Lewis aux différentes températures. Une soustraction de spectre se fait entre le spectre enregistré aux différentes températures et le celui de référence. Les forces des sites acides s'identifient par le fait qu'un site fort retiendra la base à haute température, inversement un site faible ne retient cette base qu'à faible température. La concentration des sites de Lewis et de Brønsted capables de retenir la pyridine à la température de désorption considérée est calculée à partir de l'aire normalisée des

bandes situées à  $1620\text{ cm}^{-1}$  et  $1545\text{ cm}^{-1}$  respectivement en utilisant les coefficients d'extinction préalablement déterminés[8, 23]. Les spectres sont enregistrés à la température ambiante dans un domaine de région compris entre  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  avec un spectrophotomètre Agilent Technologies Cary 600 series à transformée de Fourier (résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$ ). Le logiciel OMNIC a été utilisé pour traiter les spectres.

## 5. Analyse par spectroscopie infrarouge (IR)

### ➤ Principe

La technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques d'identifier les fonctions chimiques présentes. Les mesures par transformée de Fourier des absorbances permet d'en effectuer le dosage à des teneurs et quantités de matières très faibles. On accède ainsi directement à la structure moléculaire des matériaux analysés. Les spectromètres à transformée de Fourier pour l'IR ont comme avantages une sensibilité, une résolution et une vitesse d'acquisition des données particulièrement élevées. Ainsi toutes les longueurs d'onde sont détectées et mesurées simultanément et le signal est décodé par une opération mathématique.

Les spectres IR ont été collectés sur un appareil Agilent Technologies-Cary 600 series FTIR spectrometer avec accessoire ATR.



Figure II-7 : Spectrophotomètre infrarouge

## 6. Réduction en température programmée

### ➤ Principe

En présence d'un agent réducteur, un oxyde peut se réduire partiellement ou totalement en dégageant principalement de l'eau.



La réduction en température programmée (RTP) est une technique qui permet de caractériser les matériaux solides (oxydes métalliques, oxydes métalliques mixtes et oxydes métalliques dispersés sur un support). Cette technique est souvent utilisée dans le domaine de la catalyse hétérogène afin de trouver les meilleures conditions de réduction [14].

Le matériau oxydé est chauffé sous flux d'un mélange réducteur, par exemple H<sub>2</sub>/Ar. La mesure du dihydrogène consommé ou de l'eau produite en fonction de la température donne des informations quantitatives sur la réductibilité des espèces présentes. Dans le cas où le degré d'oxydation du métal est supérieur à 1, la réduction totale peut se dérouler en plusieurs étapes (une étape par degré d'oxydation).

Cette technique permet de suivre le comportement d'un échantillon solide sous atmosphère réductrice qualitativement et quantitativement. Le suivi de la quantité d'hydrogène consommée en fonction de la température permet le tracé d'un profil RTP et l'évaluation du taux de réduction de l'échantillon analysé.

#### ➤ Conditions d'analyse

L'analyse est effectuée dans un appareil Autochem 2910. L'acquisition s'est faite entre la température ambiante et 1000 °C avec une rampe de température de 10°/min. Le gaz de réduction est un mélange de 5% d'H<sub>2</sub> dans l'Ar. Le dispositif est composé d'un système de gaz contrôlé par des débitmètres massiques, d'un four muni d'un thermocouple, d'un saturateur muni d'un manteau chauffant, d'un piège à eau, d'une « station nulle » qui permet d'étalonner la consommation de dihydrogène et d'un détecteur à conductivité thermique. L'échantillon à analyser est placé dans un tube en U en quartz, lui-même placé dans le four où un thermocouple mesure la température du matériau. La masse analysée pour chaque échantillon est de 200 mg.



**Figure II-8** : dispositif de Réduction en Température Programmée

## Partie 3 : Tests catalytiques

### 1. Introduction

Les performances catalytiques des différents matériaux synthétisés ont été évaluées dans la réaction de l'hydrodéoxygénation (HDO) du furfural-acétone-furfural (FAF) (1,5-bis(2furanyl)-1,4-pentadiène-3-one). Comme mentionné précédemment, la molécule de départ dans cette réaction, le FAF, est préalablement synthétisée au niveau du laboratoire, via condensation aldolique, à partir du furfural qui est un dérivé de la biomasse lignocellulosique [25].

La condensation aldolique du furfural est une étape importante dans la valorisation des dérivés de la biomasse lignocellulosique [26, 27]. C'est une réaction organique qui s'effectue dans un milieu basique à T ambiante.

Cette partie porte ainsi sur les deux réactions ; (i) la réaction de condensation aldolique pour la synthèse du FAF, (ii) la réaction d'hydrodéoxygénation HDO pour la transformation du FAF en biocarburant. Les procédures expérimentales seront aussi détaillées tout en précisant les différentes techniques utilisées pour l'analyse.

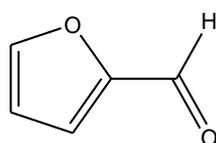
### 2. Réactions mises en œuvre

Le tableau suivant regroupe les différents réactifs utilisés dans les réactions tests :

**Tableau II-5** : réactifs utilisés dans le test catalytique

Réactifs	Propriétés (g/mol)	Pureté (%)	Fournisseur
Furfural C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	96,09	99	Sigma-ALDRICH
Acétone C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	58,08	99,5	Sigma-ALDRICH
Méthanol CH <sub>3</sub> OH	32,04	99,8	Sigma-ALDRICH
Hydroxyde de sodium NaOH	39,97	/	Sigma-ALDRICH

Le furfural, molécule plateforme dans ce travail, est un aldéhyde hétérocyclique, avec la structure cyclique (furan). De formule brute C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, sa formule développée est ci-dessous. À l'état pur, c'est un liquide huileux incolore à l'odeur d'amandes. Après une longue durée de stockage, il se forme des impuretés y compris l'acide formique, acide β-formyl acrylique et l'acide furan-2-carboxylique. D'autre part il devient jaune voir sombre après exposition à l'air. Pour cela une étape de purification via une distillation est indispensable avant chaque usage.



furan-2-carbaldehyde

## ❖ Conditions de distillation

Le furfural possède une température d'ébullition très élevée (162°C), sa purification est donc réalisée sous pression réduite. La pression de l'installation est réduite à l'aide d'une pompe à vide dans l'ensemble du montage ce qui permet de diminuer le point d'ébullition du composé, permettant par la suite une meilleure séparation. La distillation sous vide est préconisée dans les cas des composés trop peu volatils à pression ambiante ou se décomposant avant de s'évaporer du fait de leur haut point d'ébullition.

Généralement, la température d'ébullition à pression atmosphérique d'un liquide est connue, mais il est plus difficile d'accéder à cette valeur sous vide. Pour l'estimer, nous utilisons l'abaque Température/Pression ci-après :

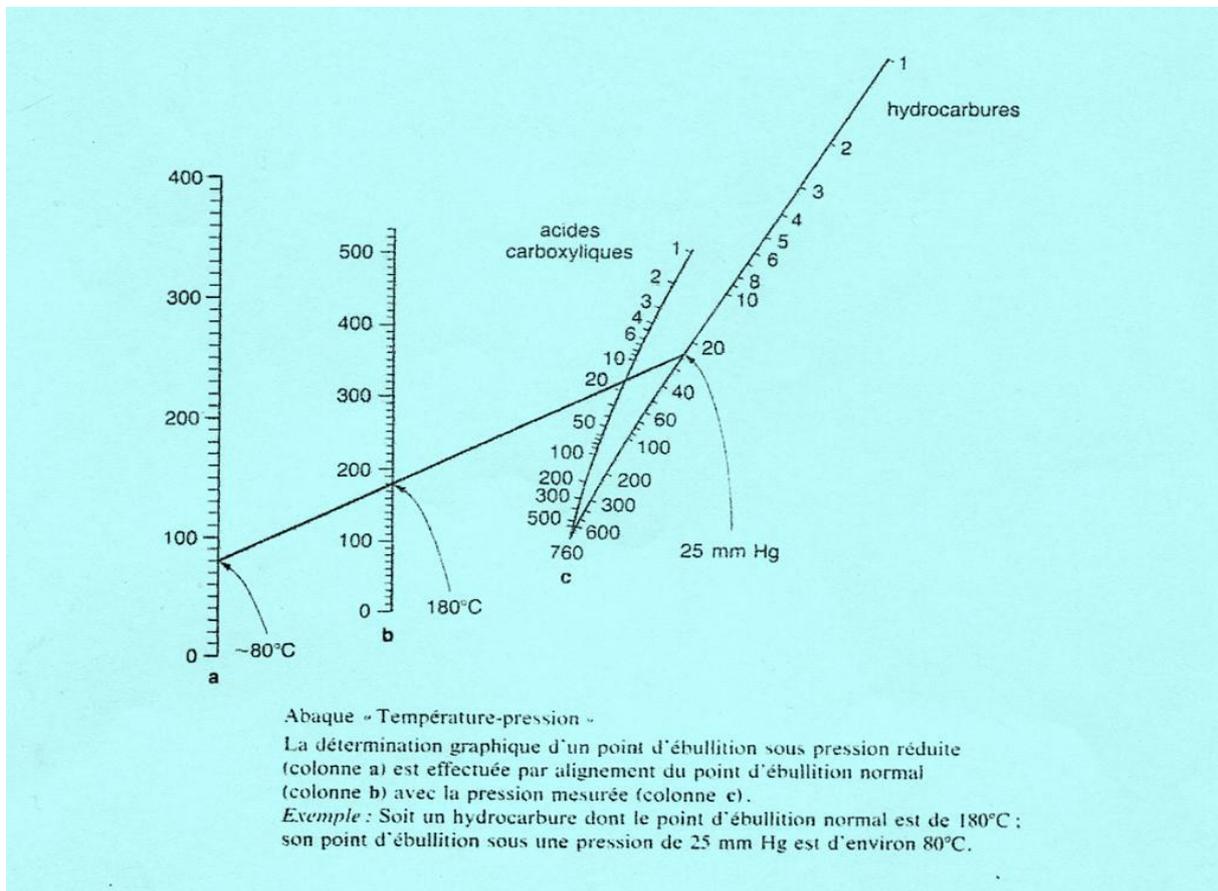


Figure II-9 : Abaque température/pression

## 2.1. Synthèse du FAF via condensation aldolique du furfural

## ❖ Principe

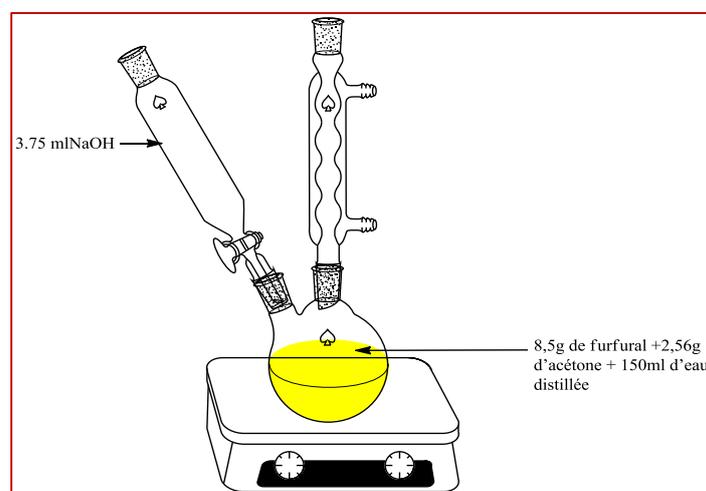
La condensation aldolique, appelée aussi l'aldolisation (ou cétolisation dans le cadre d'une cétone) est une réaction de formation d'une liaison carbone-carbone. Elle implique généralement l'addition

nucléophile d'un énolate sur un aldéhyde (ou une cétone), pour former une  $\beta$ -hydroxycétone ou aldol (aldéhyde + alcool). Ce dernier perd une molécule d'eau durant la réaction pour former une cétone  $\alpha,\beta$ -insaturée, via la crotonisation (aldolisation + élimination). Le produit final est particulièrement stable. La réaction a lieu en présence d'un catalyseur basique ou acide. Néanmoins, dans notre cas, l'utilisation d'un catalyseur basique est favorable en raison d'une meilleure activité et une bonne sélectivité vers le produit désiré. L'hydroxyde de sodium NaOH est reconnu comme un bon catalyseur d'aldolisation, qui permet d'effectuer la réaction même à température ambiante [28].

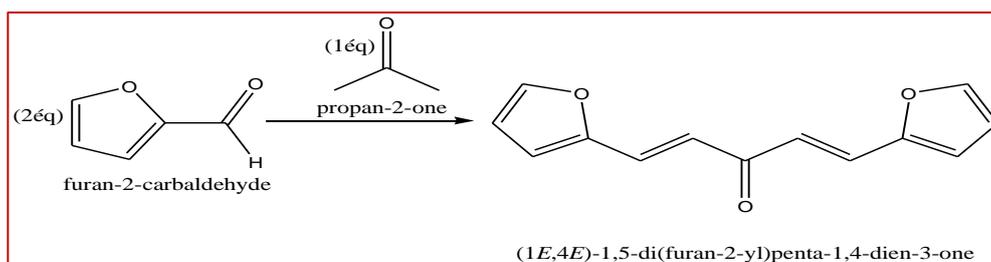
#### ❖ Protocole expérimental

Dans un ballon tricol, 8,5 g de furfural pur (2éq) et 2,56 g d'acétone (1éq) sont mis sous agitation dans 150 mL d'eau distillée. Le système est refroidi à 10°C, puis 3,75 mL de NaOH à 33% sont ajoutés goutte à goutte au mélange à l'aide d'un entonnoir à robinet. Le mélange est maintenu sous agitation pendant 4h à température ambiante. A la fin de la réaction, une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 10% est ajoutée au mélange dans le but de maintenir le pH du milieu à 5. Les deux phases de la réaction sont séparées à l'aide d'une ampoule à décanter.

Après purification et évaporation, 5 g de FAF sont obtenus. Le produit ainsi formé a un aspect visqueux d'une couleur brune.



**Figure II-10** : schéma descriptif du montage de la condensation aldolique



**Figure II-11** : Réaction de condensation de furfural

### ❖ Stockage

Le stockage du FAF dans son état brut peut mener à des réactions secondaires telles que la réaction de polymérisation. Cette réaction peut avoir lieu via la formation de liaisons C-C entre un carbone en position  $\alpha$  d'une molécule de FAF et d'un carbone en position  $\beta$  d'une autre molécule [25]. Afin d'éviter cette dernière, il est recommandé de stocker le produit dans le THF ou bien du méthanol et à l'abri de la lumière.

## 2.2. Production de biocarburant via hydrodéoxygénation du FAF

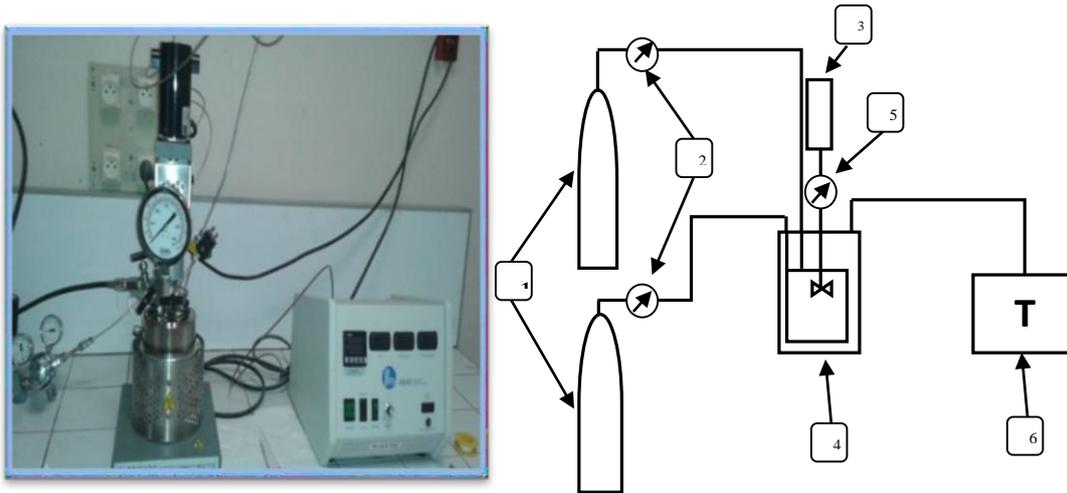
### ❖ Principe

L'hydrodéoxygénation est une procédure potentiellement intéressante pour la production de biocarburants, elle implique deux réactions : l'hydrogénation et la désoxygénation qui s'effectuent sous pression d' $H_2$ , dans le même réacteur et en présence d'un catalyseur [29]. L'HDO de la molécule du FAF englobe plusieurs étapes :

- ✓ l'hydrogénation des insaturations aliphatiques C=C
- ✓ l'hydrogénation du cycle furanique
- ✓ l'ouverture de l'hétérocycle
- ✓ les étapes de déshydratation / hydrogénation : cette étape est utilisée afin d'éliminer des oxygènes présents dans les différents groupes fonctionnels, (C=O, C=OH, C-O-C) par une réaction de déoxygénation.

### ❖ Protocole expérimental

La figure suivante représente le dispositif expérimental et son schéma descriptif utilisés pour les différents tests catalytiques.



- 1 : Bouteilles de gaz ( $H_2$  et  $N_2$ )
- 2 : Manodétendeur
- 3 : Système d'agitation électrique
- 4 : Réacteur batch agité (autoclave sous pression)
- 5 : Manomètre
- 6 : Régulateur de température

**Figure II-12** : Dispositif expérimental des tests catalytiques

Dans un bécher, 0,5 g de FAF est mélangé avec 40 mL de méthanol. Un prélèvement de 1 mL est effectué qui servira comme référence ( $t_0$ ) pour le calcul de la conversion. Le mélange est ensuite transvasé dans un autoclave puis 0,2 g de catalyseur est ajouté. La réaction est mise sous agitation sous les conditions suivantes :

- La température initiale  $T_0$  : elle dépend la température de la salle, généralement entre  $18 < T_0 < 25^\circ C$
- La température finale :  $T_f = 280^\circ C$
- La pression initiale d' $H_2 = 20$  bar
- La pression finale d' $H_2 = 80$  bar
- Le temps de la réaction = 24 heures

Le test catalytique s'effectue dans un réacteur autoclave sous pression (4) (Parr instrument company moline, IL .USA, Ps 200 bar, V= 0,16 L, Ts -10 C / 350C), en présence d'hydrogène  $H_2$  et l'azote  $N_2$  (1). L'hydrogène est utilisé comme un gaz hydrogénant pour la réaction, et l'azote permet de purger l'air dans l'ensemble du réacteur (minimum 3 fois). Les débits des gaz sont mesurés par des manodétendeurs (2). Le réacteur est muni d'un système d'agitation continue (3). La pression et la température au milieu du réacteur sont contrôlées par un manomètre (5) et un

régulateur de température (6), respectivement. Le matériel est équipé par un préleveur d'échantillon afin d'effectuer des prélèvements au cours de la réaction.

### 3. Techniques d'analyse

Les différents produits obtenus ont été analysés par : spectroscopie infrarouge IR, résonance magnétique nucléaire RMN  $H^1$ , chromatographie en phase gaz (CG), chromatographie en phase gaz couplée à la spectrométrie de masse (CG-SM). Il est à noter que l'analyse RMN a été effectuée au niveau du Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyse Physico Chimiques (CRAPC), Tipaza-Algérie. Les analyses IR, CG, et CG-SM ont été réalisées au Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO), Tlemcen-Algérie.

#### 3.1. Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est fondée sur la mesure de l'absorption de la radiation de radiofréquence (RF) par un noyau atomique dans un champ magnétique fort. Au commencement de son utilisation, cette technique d'analyse de la structure de composés organiques a concerné la RMN du proton. En effet cet atome, très abondant dans les composés organiques sous forme de son isotope  $^1H$  de spin  $\frac{1}{2}$ , possède une excellente sensibilité à la détection RMN. Dans un spectre RMN, chaque type de proton d'une molécule apparaît sous la forme d'un signal caractérisé par un déplacement chimique ( $\delta$  exprimé en ppm). Ce signal peut se présenter avec une multiplicité variable en fonction du nombre de protons voisins avec lesquels le proton considéré est couplé (d : doublet, t : triplet, q : quadruplet...). L'analyse du signal permet la détermination des constantes de couplages  $J$  (exprimées en Hz). La valeur de  $\delta$  caractérise un type de proton et renseigne sur l'environnement de ce proton. La multiplicité et la valeur de ou des constantes de couplage  $J$  est un des moyens simples permettant l'analyse stéréochimique (isomères Z ou E ; composés cyclohexanique ; etc.) [30].

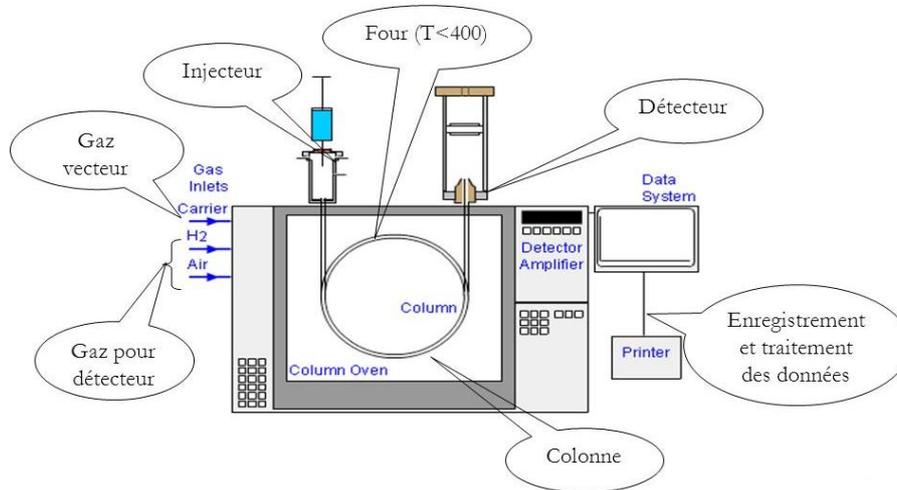
#### 3.2. Chromatographie en phase Gaz (CG)

##### ❖ Principe

La chromatographie en phase gazeuse (CPG ou CG) est une technique qui permet de séparer des molécules d'un mélange éventuellement de natures très diverses. Elle s'applique principalement aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. Elle est de plus en plus utilisée dans les principaux domaines de la chimie, mais aussi en parfumerie ou en œnologie.

Le mélange à analyser est vaporisé à l'entrée d'une colonne, qui renferme une substance active solide ou liquide appelée phase stationnaire, puis il est transporté à travers celle-ci à l'aide d'un gaz vecteur.

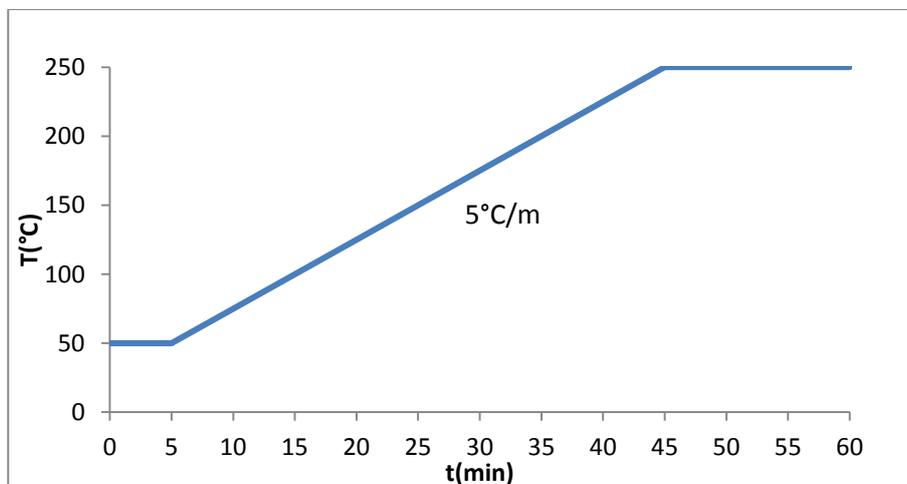
Les différentes molécules du mélange vont se séparer et sortir de la colonne les unes après les autres après un certain laps de temps qui est fonction de l'affinité de la phase stationnaire avec ces molécules. Lorsqu'elles arrivent à la sortie de la colonne, elles sont soumises à un détecteur qui transmet un signal électrique à un enregistreur. Les résultats apparaissent sur le chromatogramme sous forme de pics.



**Figure II-13** : Schéma descriptif d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur à ionisation de flamme.

#### ❖ Conditions d'injection

Les différents produits sont analysés à l'aide d'un appareil de chromatographie en phase gazeuse YL Instrument, 6500GC System Controller. La colonne utilisée est une db-5, capillaire avec comme phase stationnaire le méthylphényl siloxane (30m ; 0,25mm).



**Figure II-14** : Schéma graphique de la Température de la colonne.

Les conditions d'injections sont :

- Split : 1/5
- $P_{N_2}$  : 7Psi
- $T_{inj}$  : 250°C
- $T_{dét}$  : 250°C

### 3.3. Chromatographie en phase gaz couplée à la spectrométrie de masse (GC-SM)

#### ❖ Principe

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (en anglais Gas chromatography-mass spectrometry GC-MS) est une technique d'analyse qui combine les performances de la chromatographie en phase gazeuse, pour la séparation des composés d'un échantillon, et de la spectrométrie de masse, pour la détection et l'identification des composés en fonction de leur rapport masse sur charge. Cette technique permet d'identifier et/ou de quantifier précisément de nombreuses substances présentes en très petites quantités, voire en traces.

Un échantillon (sous forme de liquide volatil), est introduit en tête de la colonne dans l'injecteur par une micro seringue. La colonne, balayée en continu par un gaz vecteur, va entraîner les différentes composantes de l'échantillon et ainsi les amener à se détacher les unes des autres en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire. Une fois séparées, ces différentes composantes sont détectées en sortie de colonne par un détecteur, le spectromètre de masse. Les composantes sont alors introduites directement dans ce dernier qui est relié au chromatographe.

**Ionisation :** Une fois à l'intérieur de l'appareil, une source ionise et vaporise les différentes molécules. La source la plus utilisée est l'ionisation électronique (EI). Pour ce type d'ionisation, la source est un réseau électrique à deux entrées et sorties permettant le transfert d'énergie. Un courant s'écoule au travers de la source ce qui induit perpendiculairement un courant électronique entre un filament chaud (la cathode) et une anode. Les molécules sont alors bombardées par des électrons libres émis par ce filament. L'interaction des électrons et de ces molécules neutres génère des ions moléculaires chargés positivement. Les molécules qui ne sont pas ionisées sont éloignées de la source par le vide poussé. Les ions moléculaires produits dans la source sont maintenant accélérés et focalisés.

**Séparation des ions :** Il s'agit de l'étape de séparation des ions qui se fait dans l'analyseur de masse à quadripôle. Sous l'effet d'un champ magnétique, les ions vont osciller le long de l'axe des z du filtre quadripolaire à une tension continue (U) et une tension alternative (V) réglées par l'appareil afin que

seuls les ions de rapport masse sur charge ( $m/z$ ) choisis puissent traverser le filtre quadripolaire et se rendre jusqu'au détecteur.

**Détection des ions :** La dernière étape est la détection des ions. À ce moment-là, les ions sont récoltés sur un multiplicateur d'électrons. D'une part, le détecteur convertit les ions en signal électrique (plus il y a d'ions, plus le courant est important). D'autre part, le détecteur amplifie le signal obtenu ce qui permet le traitement informatique, c'est-à-dire l'obtention de spectre.

#### ❖ Conditions d'analyse

L'appareil utilisé est un BRUKER Scion SQ. Les conditions pour la CG sont les mêmes cités plus haut (3.2.). La colonne utilisée est une db-5, capillaire avec comme phase stationnaire le méthylphényl siloxane (30m ; 0,25mm). Pour la spectrométrie de masse, les conditions sont les suivantes :

Type d'ionisation : Impact électronique

Intensité du filament : 70 eV

Type de l'analyseur de masse : Quadripôles

Mode d'analyse : Scan TIC (de 20 à 600)

#### ❖ Calculs et quantification

La sélectivité, la conversion et le TOF ont été calculés par les équations suivantes :

$$TOF (h^{-1}) = \frac{\text{quantité de HC produite (mol)}}{\text{sites active Ru (mol)} \times t (h)} \quad (5)$$

$$\text{Conversion (\%)} = \left( \frac{FAF_{init} - FAF_{final}}{FAF_{init}} \right) \times 100 \quad (6)$$

$$\text{Sélectivité (\%)} = \left( \frac{P_i}{\sum_i^n P_i} \right) \times 100 \quad (7)$$

Où FAF init et FAF final indiquent le nombre de mole initiale et final de FAF respectivement.  $P_i$  et produit de la réaction.

## Références

- [1] L. Faba, E. Díaz and S. Ordóñez, *Applied Catalysis B: Environmental*, 160-161 (2014) 436.
- [2] E. Bucharsky, G. Schell, R. Oberacker and M. Hoffmann, *Journal of the European Ceramic Society*, 29 (2009) 1955.
- [3] L. Driss, these de doctorat-université de Tlemcen, (12-07-2013).
- [4] D. Bradley, *Metal Alkoxides*, Academic Press, London-New York-San Francisco, (1978).
- [5] J. Livage, M. Henry and C. Sanchez, *Progress in solid state chemistry*, 18 (1988) 259.
- [6] A.C. Pierre, *Introduction to sol-gel processing*, Springer Nature, 2020.
- [7] F. Hao, J. Zhong, P.-L. Liu, K.-Y. You and H.-A. Luo, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 363 (2012) 41.
- [8] S. El-Korso, I. Rekkab, A. Choukchou-Braham, S. Bedrane, L. Pirault-Roy and C. Kappenstein, *Bulletin of Materials Science*, 35 (2012) 1187.
- [9] S. El-Korso, I. Khaldi, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, F. Thibault-Starzyk and R. Bachir, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 394 (2014) 89.
- [10] M. HERBIN, these de doctorat-université de LILLE1, (2014).
- [11] B. IMAN, these de doctorat-université de Toulouse, (2015).
- [12] S. Bedrane, C. Descorme and D. Duprez, *Journal of Materials Chemistry*, 12 (2002) 1563.
- [13] U. Holzwarth and N. Gibson, *Nature nanotechnology*, 6 (2011) 534.
- [14] J. Lynch, *Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels: manuel pratique de caractérisation*, Editions technip, 2001.
- [15] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S. Sing, P. Llewellyn and G. Maurin, *Adsorption by powders and porous solids*, Elsevier Collection, 2014, 2014.
- [16] F. Cui, G. Li, X. Li, M. Lu and M. Li, *Catalysis Science & Technology*, 5 (2015) 549.
- [17] P. Mercera, J. Van Ommen and E. Doesburg, *Appl. Catal*, 37 (1990) 127.
- [18] J.L.F.J. Faria, M.M. Pereira and J. Faria, *Catalysis from Theory to Application: An Integrated Course: An Integrated Course*, Imprensa da Universidade de Coimbra/Coimbra University Press, 2008.
- [19] O. Marie, P. Massiani and F. Thibault-Starzyk, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 5073.
- [20] A. Vimont, F. Thibault-Starzyk and M. Daturi, *Chemical Society Reviews*, 39 (2010) 4928.
- [21] J.N. Kondo, R. Nishitani, E. Yoda, T. Yokoi, T. Tatsumi and K. Domen, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12 (2010) 11576.
- [22] M. Caillot, A. Chaumonnot, M. Digne and J.A. Van Bokhoven, *ChemCatChem*, 6 (2014) 832.
- [23] S. El-Korso, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham and R. Bachir, *RSC Advances*, 6 (2016) 110375.
- [24] C. Emeis, *Journal of catalysis*, 141 (1993) 347.
- [25] H. Olcay, A.V. Subrahmanyam, R. Xing, J. Lajoie, J.A. Dumesic and G.W. Huber, *Energy & Environmental Science*, 6 (2013) 205.
- [26] R. Xing, A.V. Subrahmanyam, H. Olcay, W. Qi, G.P. van Walsum, H. Pendse and G.W. Huber, *Green Chemistry*, 12 (2010) 1933.
- [27] G.W. Huber and J.A. Dumesic, *Catalysis Today*, 111 (2006) 119.
- [28] R.M. West, Z.Y. Liu, M. Peter, C.A. Gärtner and J.A. Dumesic, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 296 (2008) 18.
- [29] S. De, B. Saha and R. Luque, *Bioresource technology*, 178 (2015) 108.
- [30] I. Grosu, S. Mager and M. Darabantu, *Résonance magnétique nucléaire appliquée à l'analyse structurale de composés organiques*, Publication Univ Rouen Havre, 1999.

---

*Tests préliminaires*

---

## Introduction

Le processus de l'HDO a fait l'objectif de nombreux travaux, principalement en effectuant la réaction en deux étapes séparées ; l'hydrogénation des insaturations, suivie de la déoxygénation [1-3]. Récemment, et pour des raisons économiques et technologiques évidentes, de plus en plus de chercheurs s'intéressent au processus en one-pot [4-6]. Toutefois, la mise au point des conditions opératoires (température, pression, solvant, type de catalyseur, ...) reste un challenge pour que la réaction soit totale et sélective.

Ce chapitre sera donc consacré aux tests préliminaires ayant pour objectifs de :

- i. Tester la faisabilité de la réaction d'hydrodéoxygénation en one-pot
- ii. Optimiser les conditions opératoires de la réaction
- iii. Etudier l'activité de différents catalyseurs en faisant varier la nature du métal
- iv. Mettre au point une analyse performante et fiable
- v. Identifier les différents produits possibles de la réaction

Pour cette étude préliminaire, des catalyseurs à base de cuivre, nickel, platine et ruthénium supportés sur silice-alumine (SiAl-15) ont été testés. La caractérisation de ces matériaux est également incluse dans cette partie.

Toutefois, en préambule, nous allons consacrer le premier volet de ce chapitre à la synthèse de la molécule de furfural acétone furfural (FAF), réactif à partir duquel nous tenterons de produire du biocarburant par hydrodéoxygénation. Cette molécule n'étant pas commercialisée, nous avons décidé de la synthétiser sur place par condensation aldolique du furfural avec l'acétone.

La méthode de préparation a été détaillée dans le chapitre 2. L'identification de la molécule a été effectuée par :

- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
- Chromatographie en phase gaz couplée à la spectrométrie de masse GC-SM
- Résonance magnétique nucléaire RMN

*Volet 1 :*  
*Synthèse et identification du*  
*FAF*

## 1. Synthèse du FAF

Dans la figure 1 est représenté le chemin réactionnel de la synthèse du FAF. Après 4h de réaction la conversion est de 100% ; aucune trace du furfural de départ n'a été observée. La sélectivité est de 100% vers la formation du produit désiré est aucun autre sous-produit n'a été détecté.

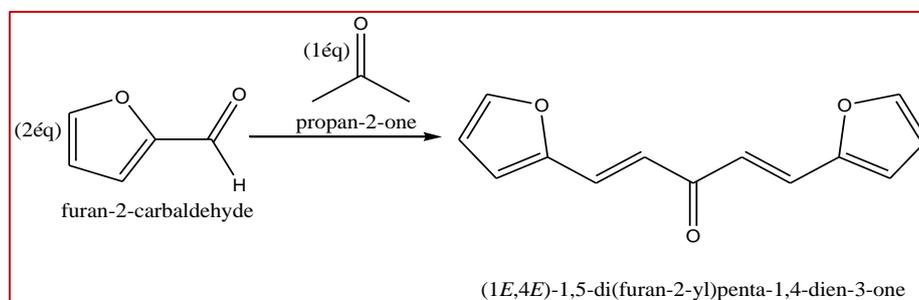


Figure III-1 : Schéma réactionnel de la synthèse du FAF

## 2. Identification de la molécule

### 2.1. Spectroscopie IR

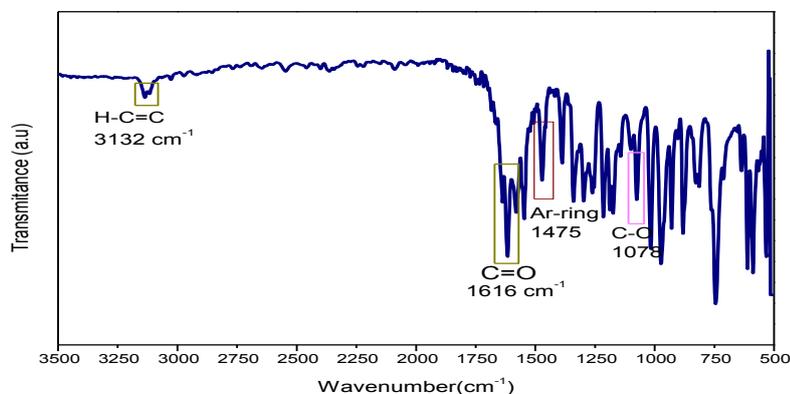


Figure III-2 : analyse IR de produit de la réaction

L'analyse IR, révèle la présence de différentes bandes dont :

- une bande à 1073 cm<sup>-1</sup> associée à la vibration de la liaison C-O du cycle furanique,
- un pic intense à 1616 cm<sup>-1</sup> attribué à la vibration de la liaison C=O,
- une large bande à 1475 cm<sup>-1</sup> attribuée à la vibration de liaison Ar-furane [1].

## 2.2. Analyse par GC-SM

La figure 3 montre le chromatogramme obtenu par analyse GC-SM, l'analyse confirme la formation de la molécule de FAF de masse molaire 214 g/mol (figure III-3).

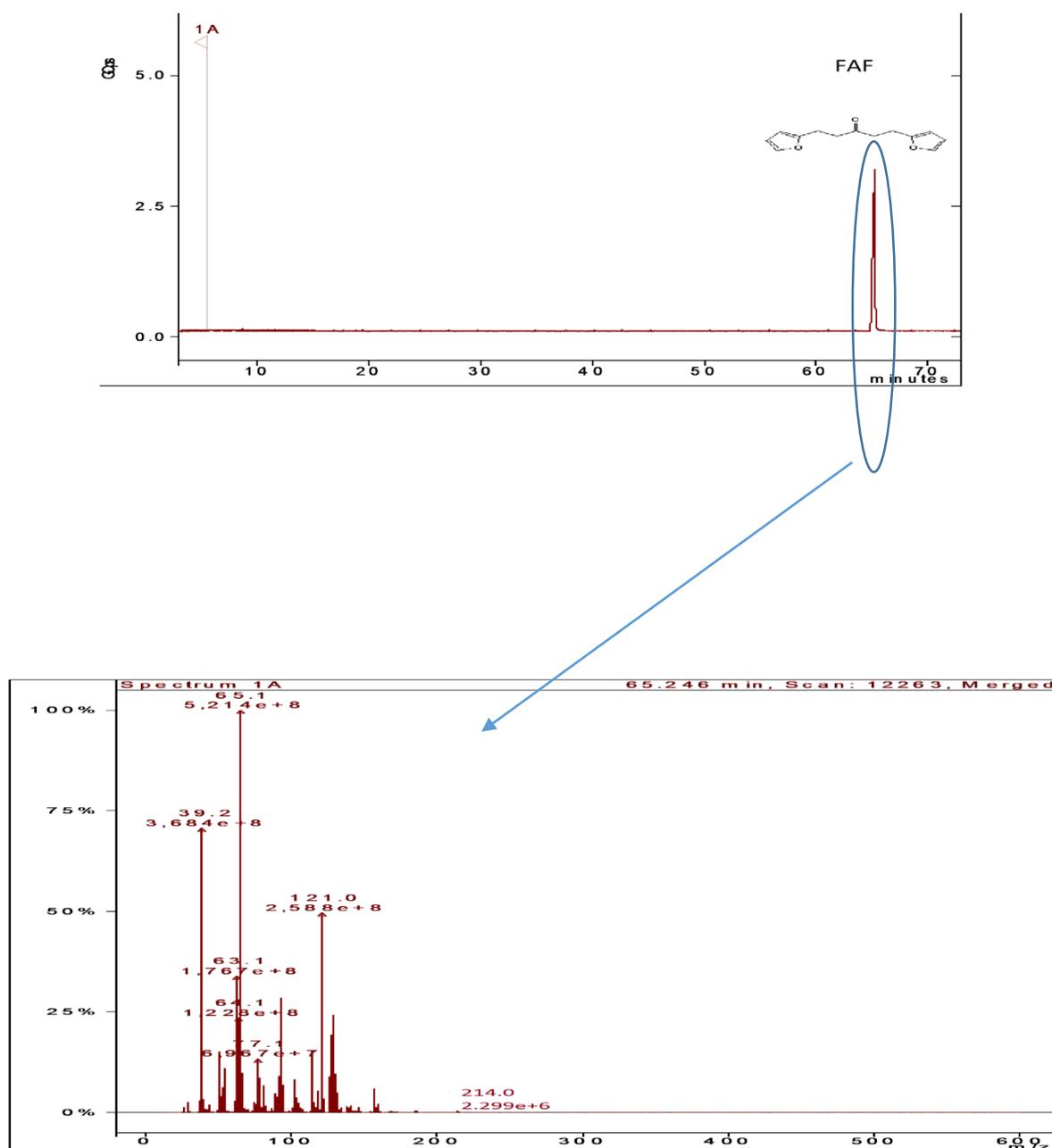


Figure III-3 : analyse GC-SM de la molécule FAF

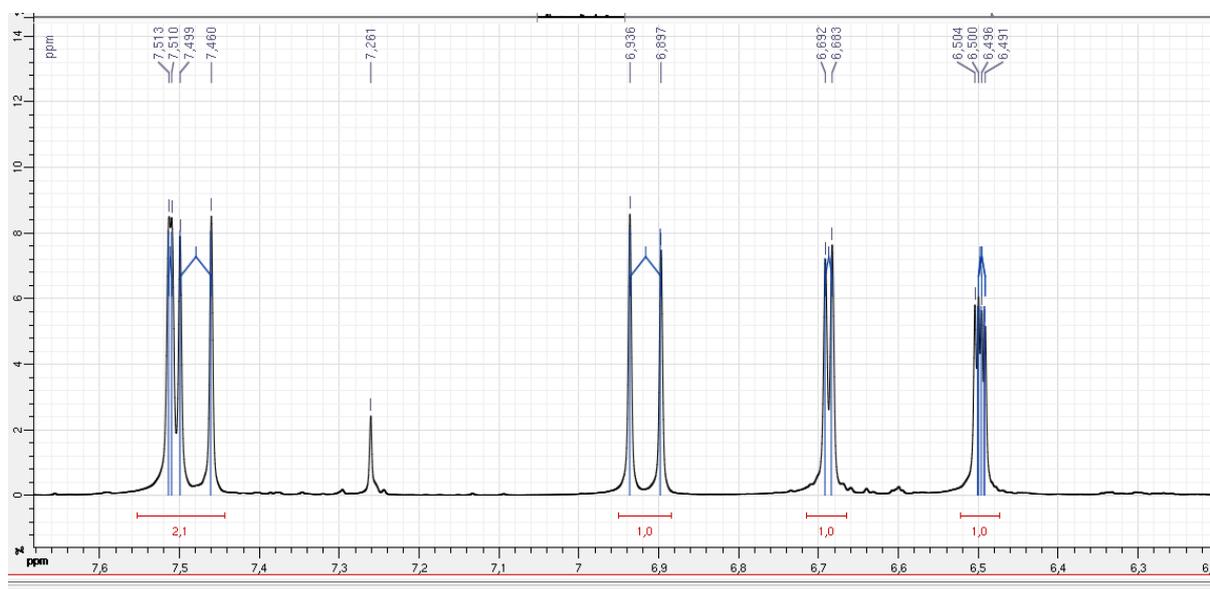
Les principaux fragments obtenus sont présentés dans le tableau suivant.

**Tableau III-1** : Fragmentation de la molécule  $C_{13}H_{10}O_3$  (FAF)

m/z	pic	Le fragment
214	Pic moléculaire	$C_{13}H_{10}O_3$
65	Pic parent	$C_4HO$
121	/	$C_7H_5O_2$
39	/	$C_2HO$

### 2.3. Analyse par RMN

L'analyse par résonance magnétique nucléaire est présentée dans la figure III-4.



**Figure III- 4** : spectre RMN  $^1H$  de la molécule FAF

**RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ ), 400 MHz,  $\delta$  (ppm)** : 7.51 (d, 1H,  $J = 1.4$  Hz,  $C_{Ar}$ ), 7.48 (d, 1H,  $J = 15.4$  Hz, =CH-C=O), 6.92 (d, 1H,  $J = 15.4$  Hz, =CH-C=C), 6.69 (d, 1H,  $J = 3.4$  Hz,  $C_{Ar}$ ), 6.50 (dd, 1H,  $J = 1.4, 3.4$  Hz,  $C_{Ar}$ ).

**RMN  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ), 101 MHz,  $\delta$  (ppm)**: 188.10 (C=O), 151.60 ( $C_{Ar}$ ), 144.93( $C_{Ar}$ ), 129.23( $C_{Ar}$ ), 123.27( $C_{Ar}$ ), 115.83 (C=C), 112.63 (C=C).

### 3. Conclusion

Les analyses présentées ci-dessus confirment la réussite de la synthèse du FAF par condensation aldolique du furfural et de l'acétone. Le produit obtenu à 100% est pur.

La molécule FAF ainsi obtenue jouera le rôle de réactif dans la réaction d'hydrodéoxygénation, dans la suite de l'étude.

*Volet 2 :*  
*Tests préliminaires*  
*d'HDO en one-pot*

## 1. Caractérisations des matériaux

Les différents matériaux étudiés dans cette partie ainsi que leurs caractéristiques sont regroupés dans le tableau III-2.

**Tableau III-2** : Caractéristiques des matériaux étudiés

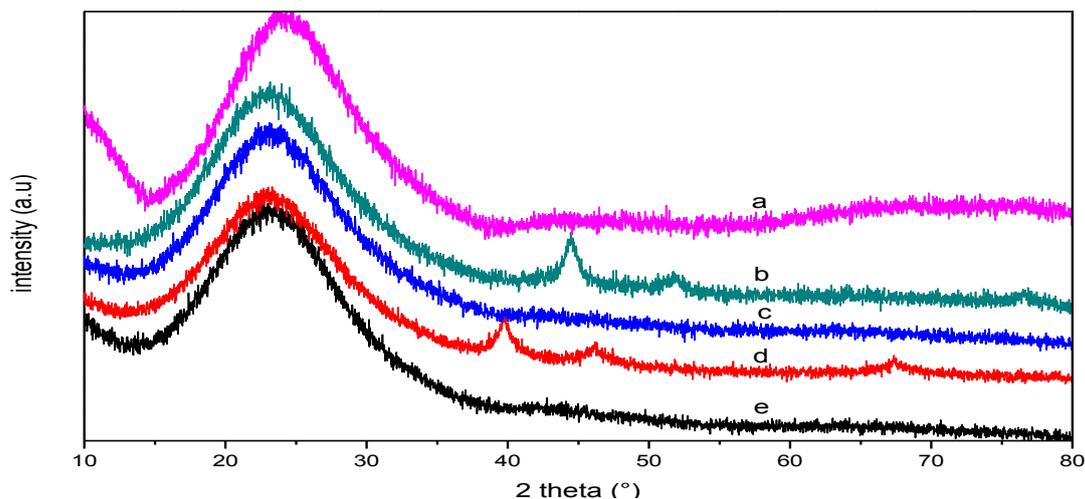
Matériaux	Teneur théorique (%)	Teneur expérimentale*	S (m <sup>2</sup> /g)
SiAl-15	/	/	375
Pt/SiAl-15	1	1,08	275
Ru/SiAl-15	0,5	nd	241
Ni/SiAl-15	3	2,6	345
Cu/SiAl-15	3	2,5	245
Pt-Ru/SiAl-15	1%Pt, 0,5%Ru	nd	241
Cu-Ni/SiAl-15	1,5%Cu, 1,5%Ni	1,7%Cu, 1,2%Ni	260

\* : teneurs déterminées par fluorescence de rayons X.

### 1.1. Détermination de la surface spécifique

Pour chacun des échantillons étudiés, la surface spécifique a été déterminée par adsorption/désorption d'azote. Les valeurs exprimées en m<sup>2</sup>/g sont regroupées dans le tableau III-2. Ces résultats montrent que le support seul SiAl-15 a la plus grande surface spécifique de 375 m<sup>2</sup>/g. Cette surface diminue suite à l'introduction des particules métalliques quelle que soit la nature du métal. En effet, les particules de métal pourraient provoquer une obstruction partielle des pores, limitant par conséquent l'accès des molécules N<sub>2</sub> à la surface interne.

### 1.2. Caractérisation par DRX



**Figure III- 5** : Diffractogrammes des matériaux synthétisés

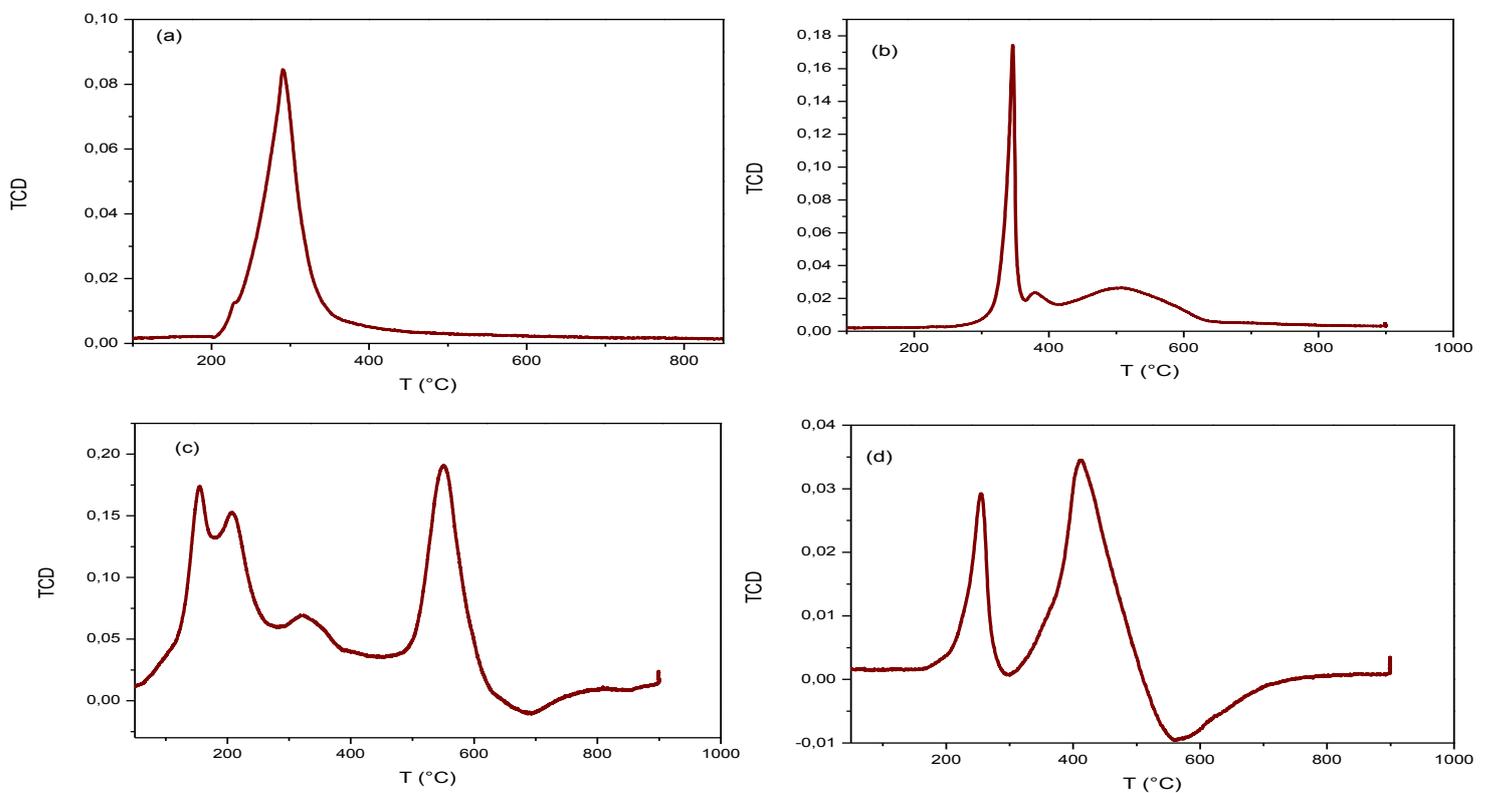
(a) SiAl-15, (b) Ni/SiAl-15, (c) Cu/SiAl-15, (d) Pt/SiAl-15, (e) Ru/SiAl-15

**La figure III-5** présente les diffractogrammes aux rayons X de différents échantillons. Le diffractogramme de SiAl (a), montre clairement un large pic à  $14^\circ < 2\theta < 37^\circ$  (avec un maximum à  $23^\circ$ )

attribué à la structure amorphe typique de la silice [7]. Ceci est prévisible du moment que SiAl-15 contient 90% en masse de silice (rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 15$ ). Cependant, l'ajout de Cu et Ru (e et c), n'a montré aucun pic pouvant être attribué au métal ou aux oxydes métalliques, ce qui pourrait être dû à une dispersion très uniforme conduisant à la formation de très petites particules de métal à la surface du support.

En revanche, dans le cas de 3% Ni/SiAl-15 (b), le diffractogramme montre trois pics à  $2\theta = 44^\circ$ ,  $52^\circ$  et  $77^\circ$  associés au nickel métallique  $\text{Ni}^\circ$  [8, 9]. D'autre part, l'ajout de Pt (d) conduit à l'apparition de trois pics à  $2\theta = 39,8^\circ$ ;  $46,5^\circ$  et  $67,25^\circ$  caractéristiques du platine métallique  $\text{Pt}^\circ$  [2].

### 1.3. Réduction en température programmée TPR



**Figure III-6** : Profils TPR des matériaux : (a) Cu/SiAl-15, (b) Ni/SiAl-15, (c) Pt/SiAl-15, (d) Ru/SiAl-15

**La figure III-6** : Représente les profils TPR des matériaux préparés avant activation thermique. Le profil TPR de Ni/SiAl-15 présente trois pics situés entre 300 - 650°C. Le premier centré à 350°C et le second à 380°C peuvent être attribués à la réduction du NiO faiblement lié et au NiO modérément lié à la surface du support respectivement. Au-delà de 380°C, un troisième pic situé vers 380 - 650°C est associé à la réduction de NiO fortement lié au support [10]. Selon la littérature, la réduction des

particules de NiO libres (sans interaction avec le support) apparaît généralement au voisinage de 280 – 300°C [11, 12]. Ce type de particules n'est pas présent sur notre matériau.

Le Cu/SiAl-15 montre un seul pic intense situé entre 200 et 400°C, attribué à une réduction complète et directe de l'oxyde de cuivre cristallin CuO fortement lié à la surface du support en cuivre métallique. Ces résultats sont en accord avec la littérature [10, 13]. L'échantillon Pt/SiAl-15 a montré quatre pics positifs. Les trois premiers, situés de 100 à 400°C, indiquent la réduction des nitrates de platine en platine métallique Pt<sup>0</sup> suivant l'équation (1) :



Pour le dernier, situé entre 400 et 600°C, nous suggérons que ce pic peut être attribué à la transformation de l'alumine catalysée par le platine. Ce pic est également présent dans le cas du catalyseur Ru/SiAl-15. Pour ce dernier, le profil de réduction indique également la présence d'un premier pic centré à 260°C pouvant être associé à la réduction de Ru<sup>3+</sup> en Ru<sup>0</sup> [14].

Dans le cas de Ru/SiAl-15 et Pt/SiAl-15, les profils de réduction présentent un pic négatif qui peut être attribué à la désorption de H<sub>2</sub> à partir de la décomposition de l'hydruure de ruthénium et de platine (RuH et PtH) respectivement [10].

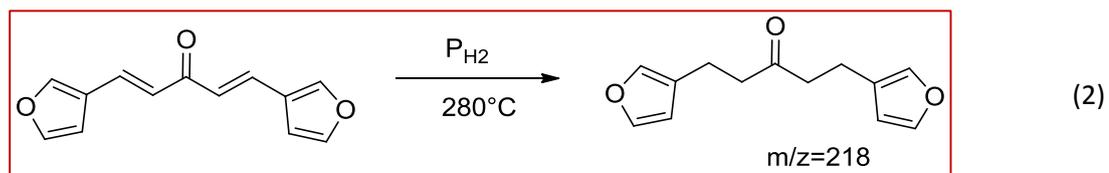
## 2. Mise au point des conditions opératoires pour les tests catalytiques

Dans cette partie, nous avons fixé le temps de réaction à 24h tout en variant la température de 220°C à 280°C. Nous tenterons d'évaluer à la fois l'effet de la température et l'effet de la nature du métal sur les produits de la réaction. Nous avons profité de ces tests préliminaires pour mettre au point les conditions d'analyse des produits de la réaction par chromatographie en phase gaz couplée à la spectrométrie de masse.

### 2.1. Tests à blanc

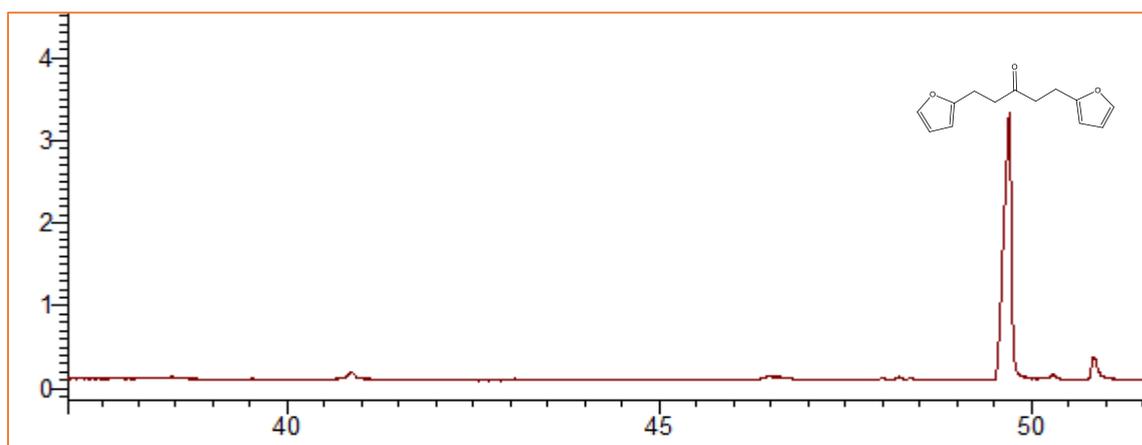
Dans le but de vérifier l'effet thermodynamique et le comportement de la molécule sous les conditions opératoires de la réaction, un test à blanc sans catalyseur en présence d'H<sub>2</sub> a été effectué à différentes températures (220 et 280°C).

Sous les conditions opératoires de pression (20bar d'H<sub>2</sub>) et de température (220°C, 280°C), une conversion de 100% est atteinte et ce à 220 et à 280°C. D'après l'analyse GC-SM (figure III-8), le produit majoritaire obtenu à 96% est un FAF partiellement hydrogéné au niveau des insaturations aliphatiques correspondant à la masse molaire M=218 g/mol selon la réaction (2).



**Figure III-7** : formation de H-FAF  $C_{13}H_{14}O_3$

Ce produit est cinétiquement favorisé sous ces conditions de température et de pression d' $H_2$  même en absence d'un catalyseur actif [15-17]. Il est à noter que les hydrogénations de ce type d'insaturations sont favorisées par les températures faibles et les pressions d'hydrogène élevées : même à 10 MPa de pression, les hydrogénations de la plupart des hydrocarbures acétyléniques et oléfiniques sont quasi complètes, pour des températures inférieures à 300 °C [18].



**Figure III-8** : chromatographe du test à blanc après 24h de réaction à 280°C

## 2.2. Tests avec catalyseurs

Le tableau III-3 regroupe les résultats des tests catalytiques réalisés à 220°C et à 280°C, obtenus par analyse GC-SM.

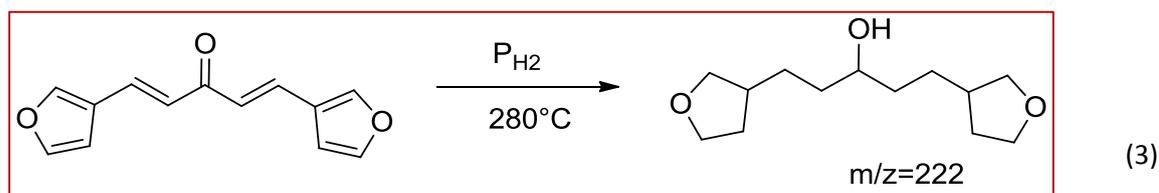
**Tableau III-3** : conversions et sélectivités de la réaction de l'HDO après 24h de réaction.

Matériaux	Conv (%)	Sélectivités (%)					
		220°C			280°C		
		H-FAF	HCO	HC	H-FAF	HCO	HC
Ni/SiAl-15	100	80	20	0	75	25	0
Cu/SiAl-15	100	94	6	0	66	34	0
Ru/SiAl-15	100	80	20	0	35	59	6
Pt/SiAl-15	100	90	10	0	4	94	2
Ni-Cu/SiAl-15	100	90	10	0	80	20	0
Pt-Ru/SiAl-15	100	60	4	0	3	94	3

A 220°C, la réaction est orientée majoritairement vers l'hydrogénation partielle de la molécule H-FAF, plus la formation des produits oxygénés à différents degrés d'oxydation.

En augmentant, la température à 280°C, l'analyse montre une sélectivité vers la production du H-FAF et les produits oxygénés aussi. Mais cette fois-ci, nous remarquons une très faible sélectivité (entre 2 et 6%) envers les hydrocarbures, dans le cas des catalyseurs mono et bimétalliques à base de platine et de ruthénium.

Dans le cas de Ni/SiAl-15, 80% en H-FAF est obtenu, D'après l'analyse, ce produit donne un pic moléculaire  $m/z=222$  g/mol, correspondant au FAF complètement hydrogéné, selon la réaction (3).

**FigureIII-9** : formation de H-FAF  $C_{13}H_{24}O_3$ 

La formation de ce produit limite la réaction à ce stade, et rend la réaction d'ouverture de cycle plus difficile. En effet, l'ouverture de l'hétérocycle est favorisée sur un cycle insaturé à cause de la barrière énergétique qui est moins importante dans ce cas-là [19, 20]. Il est considéré comme inhibiteur de la HDO. Les produits oxygénés, notés HCO avec 25% de sélectivité dans le cas du catalyseur à base de nickel regroupent toutes les molécules contenant un, deux ou trois oxygènes.

Pour le Cu/SiAl-15, le produit majoritaire est le H-FAF partiellement hydrogéné (de pic moléculaire  $m/z = 218\text{g/mol}$ ), à 66% de sélectivité à 280°C. De même, des produits oxygénés sont formés à 34%. La combinaison entre ces deux métaux oriente la réaction vers une hydrogénation complète de FAF (80%) et 20% en produits oxygénés.

Toutefois, pour les trois matériaux mono et bimétalliques à base de cuivre et de nickel, aucune activité envers la production des hydrocarbures n'a été observée.

En revanche, dans le cas de Ru/SiAl-15 et Pt/SiAl-15, les matériaux ont montrés une faible activité vers la production des hydrocarbures avec des sélectivités de 6 et 2% respectivement. Pour le Ru/SiAl-15, 35% d'H-FAF sont formés contre 59% en produits oxygénés. Les 6% d'hydrocarbures obtenus sont partagés entre le nonane C9 (4%) et le tridécane C13 (2%).

Le Pt/SiAl-15, 3% de nonane C9 sont obtenus, 4% en H-FAF et 94% en produits oxygénés. Le matériau bimétallique Ru-Pt/SiAl-15 oriente également la réaction vers la production des produits oxygénés à 94%, 3% en H-FAF et 3% en C9.

Par ailleurs, l'utilisation des matériaux à base de Ru et Pt, donne naissance à un produit oxygéné, qui nous a semblé important, de pic moléculaire  $m/z=204\text{ g/mol}$ , qui correspond à la molécule de formule  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$ , qui pourrait bien être un précurseur de tridécane si l'avancement de la réaction était important.



$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$

### 2.3. Conclusion

Après avoir testés les différents matériaux synthétisés, nous retenons que seuls les catalyseurs à base de Ru et de Pt ont montrés une sélectivité (même faible) vers la production des hydrocarbures, en particulier le Ru avec une sélectivité de 2% en C13 qui est le produit désiré. La formation de C13 et de  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$  indique que deux étapes importantes du processus HDO ce sont réalisées, à savoir l'ouverture du cycle via une hydrogénolyse de la liaison C-O, et la déshydratation/hydrogénation. Les matériaux à base de Cu et de Ni, catalysent principalement l'hydrogénation et éventuellement la déshydratation mais aucune formation hydrocarbures n'a été observée.

A l'issue de cette partie, nous avons sélectionné le catalyseur Ru/SiAl pour les raisons citées ci-dessous. La prochaine partie de ce travail (qui sera détaillée en chapitre 4) consistera en une optimisation de ce

catalyseur dans l'objectif de produire un mélange d'hydrocarbures répondant aux exigences des biocarburants.

## Références

- [1] H. Olcay, A.V. Subrahmanyam, R. Xing, J. Lajoie, J.A. Dumesic and G.W. Huber, *Energy Environ. Sci.*, 6 (2013) 205.
- [2] Y. Li, X. Huang, Q. Zhang, L. Chen, X. Zhang, T. Wang and L. Ma, *Applied Energy*, 160 (2015) 990.
- [3] S. De, B. Saha and R. Luque, *Bioresource Technology*, 178 (2015) 108.
- [4] A.F.d. Sousa, E. Longhinotti, A. Valentini and I.C. Diógenes, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 31 (2020) 1362.
- [5] A. Styskalik, V. Vykoukal, L. Fusaro, C. Aprile and D.P. Debecker, *Applied Catalysis B: Environmental*, 271(2020) 118926.
- [6] Y. Wang, X. Feng, S. Yang, L. Xiao and W. Wu, *Journal of Nanoparticle Research*, 22 (2020) 1.
- [7] L. Zhong, M. Fanhui, R. Jun, H. ZHENG and X. Kechang, *Chinese Journal of Catalysis*, 29 (2008) 643.
- [8] C. Li, G. Xu, Y. Zhai, X. Liu, Y. Ma and Y. Zhang, *Fuel*, 203 (2017) 23.
- [9] W. Liu, Y. Yang, L. Chen, E. Xu, J. Xu, S. Hong, X. Zhang and M. Wei, *Applied Catalysis B: Environmental*, 282 (2020) 119569.
- [10] V.G. Deshmane, R.Y. Abrokwhah and D. Kuila, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 408 (2015) 202.
- [11] S.-W. Ho, C.-Y. Chu and S.-G. Chen, *Journal of Catalysis*, 178 (1998) 34.
- [12] J. Richardson, B. Turk, M. Lei, K. Forster and M. Twigg, *Applied Catalysis A: General*, 83 (1992) 87.
- [13] P.M. Sreekanth and P.G. Smirniotis, *Catalysis Letters*, 122 (2008) 37.
- [14] R.S. Suppino, R. Landers and A.J.G. Cobo, *Applied Catalysis A: General*, 525 (2016) 41.
- [15] L. Faba, E. Díaz, A. Vega and S. Ordóñez, *Catalysis Today*, 269 (2016) 132.
- [16] R. Ramos, Z. Tišler, O. Kikhtyanin and D. Kubička, *Catalysis Science & Technology*, 6 (2016) 1829.
- [17] S. Ulfa, A. Mahfud, S. Nabilah and M. Rahman, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 2017.
- [18] C. THOMAZEAU and C. BOYER, *technique de l'ingénieur* (2011).
- [19] T.J. Benson, P.R. Daggolu, R.A. Hernandez, S. Liu and M.G. White, *Advances in Catalysis*, Vol. 56, Ed. Elsevier, 2013, p. 187.
- [20] P. Mäki-Arvela, J. Hájek, T. Salmi and D.Y. Murzin, *Applied Catalysis A: General*, 292 (2005) 1.



---

## *Résultats et discussion*

---

## Introduction

Cette partie sera consacrée à l'exploitation et à la discussion des résultats de différentes techniques d'analyse utilisées ainsi à l'interprétation des résultats des tests catalytiques.

Ce chapitre regroupe deux volets :

Le volet 1 : est focalisée sur la caractérisation des oxydes simples et mixtes et leurs performances catalytiques en HDO. Les oxydes étudiés sont :  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  avec les rapports molaires  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 7 ; 4 ; 2,5 comparés aux oxydes parents  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Le volet 2 : est consacrée aux matériaux à base de ruthénium supporté sur les oxydes précédemment cités. L'étude met en évidence l'influence de la teneur en métal sur la réaction d'une part, et l'influence de l'acidité de l'oxyde combiné à la phase métallique, d'autre part.

*Volet 1 :*  
*Les oxydes*

## 1. Caractérisation des oxydes

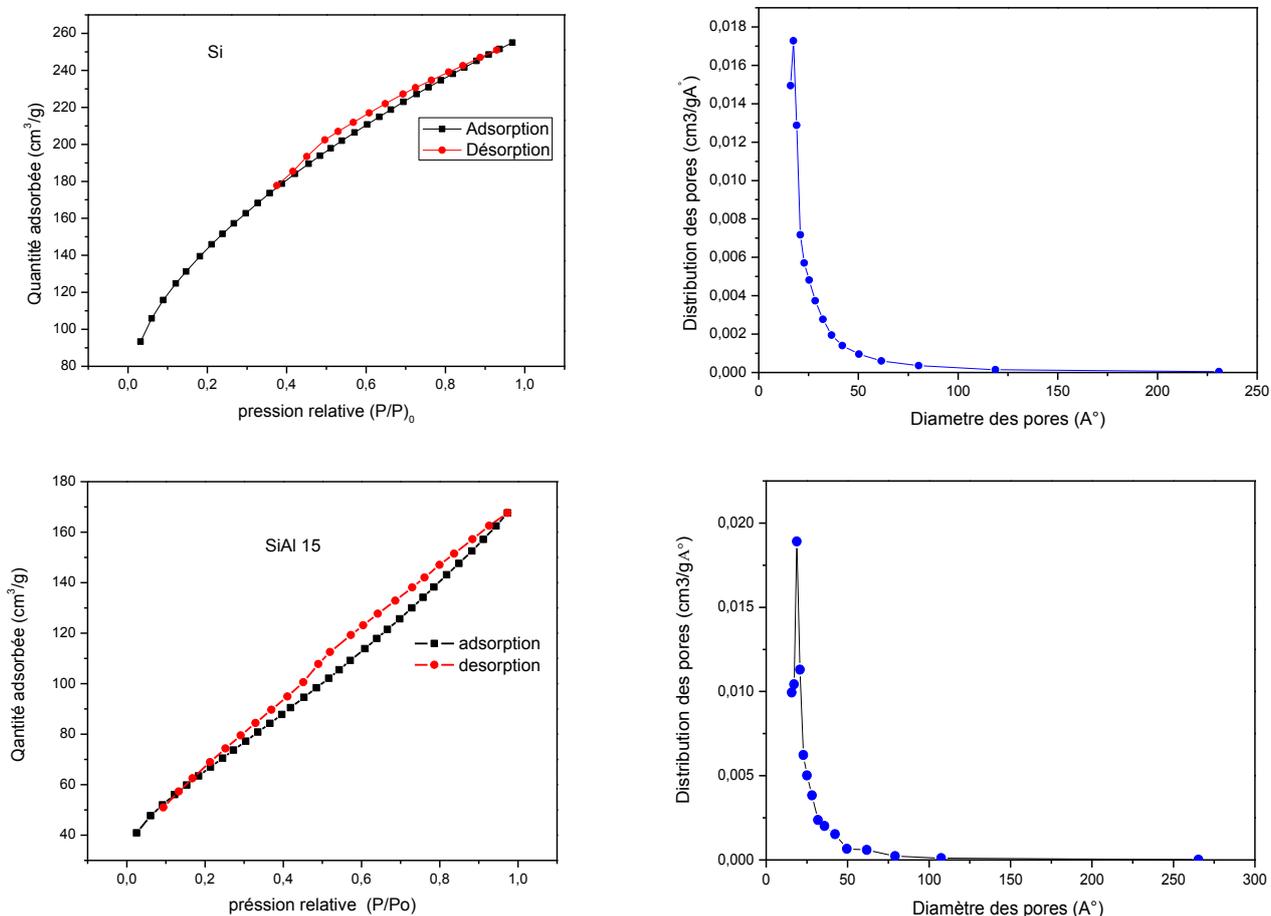
Afin de faciliter la lecture dans ce qui suit, des abréviations ont été attribuées pour les différents oxydes. Le tableau suivant regroupe la composition massique, molaire ainsi que le symbole adopté pour chaque oxyde.

**Tableau IV-1** : les propriétés chimiques des oxydes supports

Oxyde	Composition massique		Rapport molaire SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Symbole
	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)		
SiO <sub>2</sub>	100	0	/	Si
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90	10	15	SiAl-15
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	87,5	12,5	4	SiAl-4
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80	20	7	SiAl-7
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60	40	2,5	SiAl-2,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	100	/	Al

### 1.1. Analyse texturale

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote ainsi la distribution BJH des tailles des pores des différents oxydes synthétisés sont représentées dans la **figure IV-1**.



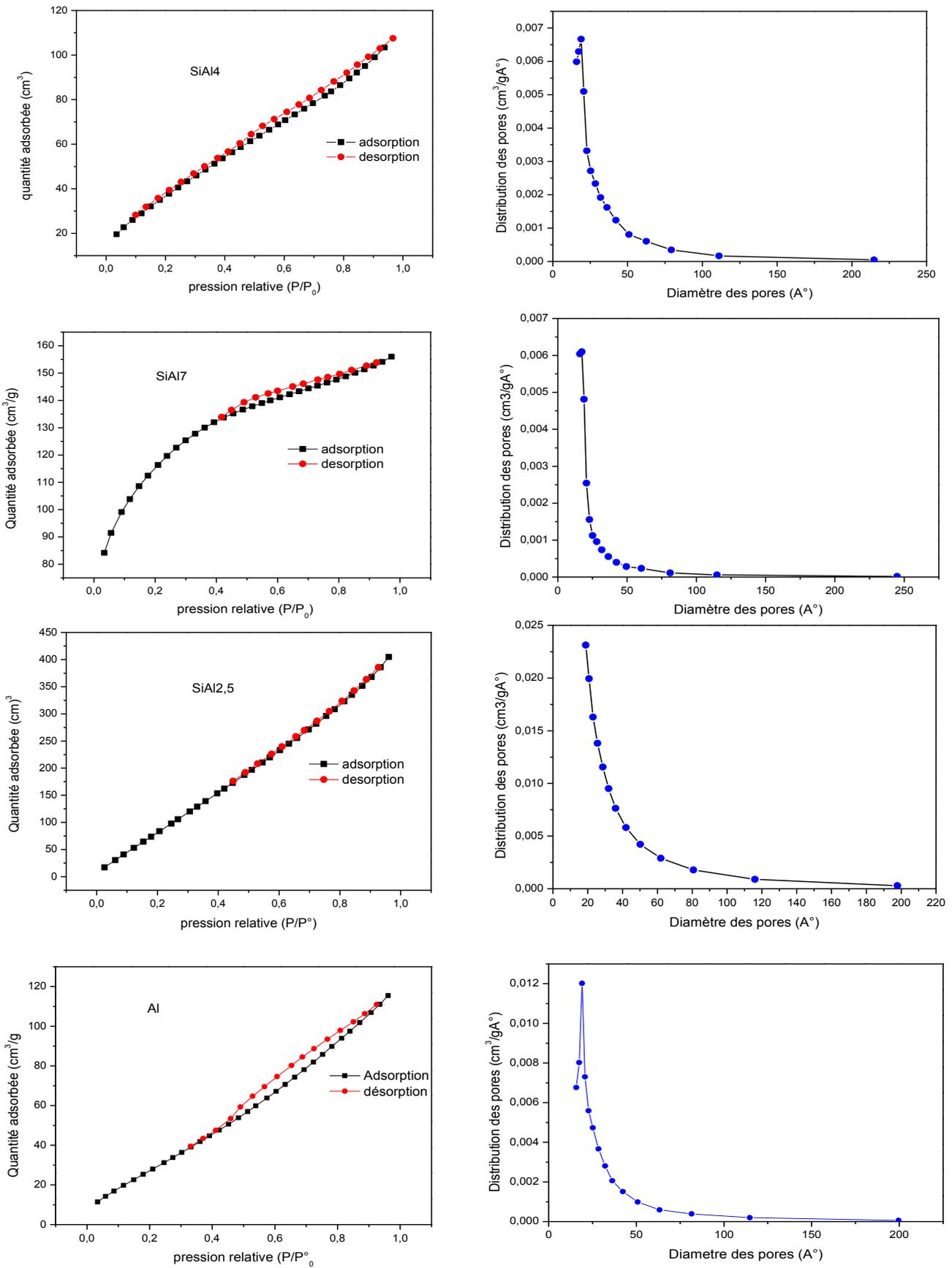


Figure IV-1 : isothermes d'adsorption/désorption d'azote et distribution BJH des tailles de pores des oxydes.

D'après la classification IUPAC, les échantillons SiAl-15 et SiAl-4 montrent des isothermes de type IV, correspondant à un matériau microporeuse. Les isothermes sont associées à une boucle d'hystérésis de type H3 qui sont souvent obtenues avec des empilements rigides de particules sphériques de taille uniforme ou associés à une condensation capillaire dans la structure microporeuse. Le SiAl-7 présente une isotherme de type 1 avec une structure microporeuse, associée à une boucle d'hystérésis de type H4. Dans le cas de SiAl-2,5 l'analyse montre une isotherme de type V, correspondant à une structure microporeuse.

Les oxydes parents le Si et le Al, présentent des isothermes type IV associées à une boucle d'hystérésis type H3. Les échantillons présentent aussi des surfaces spécifiques importantes comme indiqué dans le **tableau IV-2**. Le même résultat a été trouvé par F. Hao et al. [1], qui ont préparés l'oxyde mixte  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Si/Al=2,5) et ont obtenus une surface spécifique de  $364 \text{ m}^2/\text{g}$ .

La surface spécifique des oxydes parents a été mesurée. La silice avec sa structure amorphe présente la plus grande surface spécifique ( $503 \text{ m}^2/\text{g}$ ) et un volume poreux de l'ordre de  $0,40 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Cette surface diminue en augmentant le rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . L'alumine seule montre une surface spécifique moins importante de  $128 \text{ m}^2/\text{g}$ . Le même résultat a été publié par M. Jacquemin et al. [2], qui ont obtenu des surfaces spécifiques qui diminuent en augmentant le rapport silice/alumine (de 0 à 30).

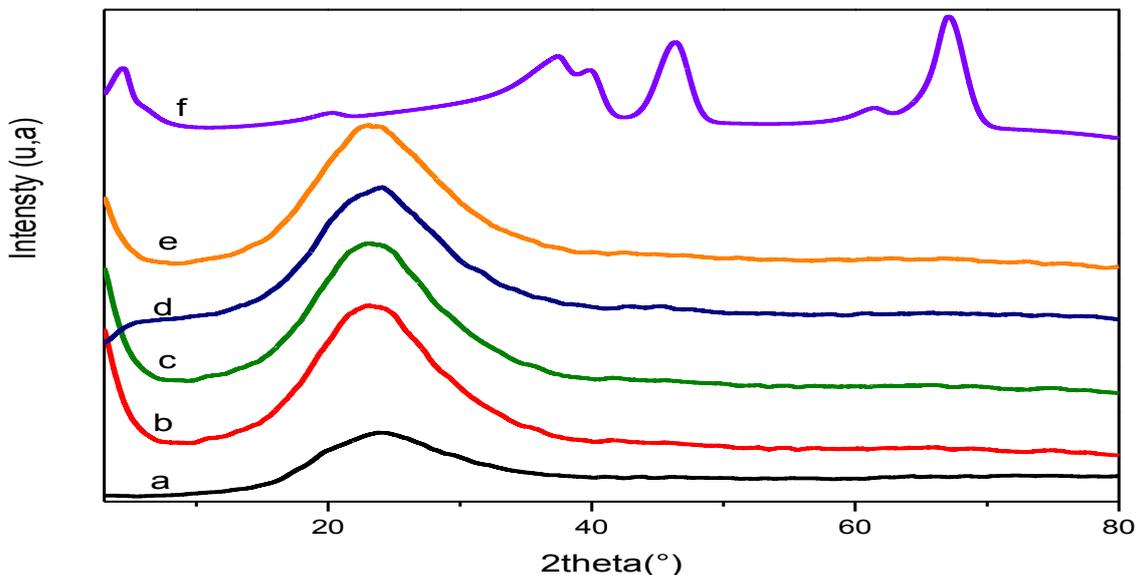
Le diamètre des pores reste le même pour tous les oxydes.

**Tableau IV-2** : les propriétés texturales des oxydes

Matériau	Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volume poreux ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Diamètre des pores (nm)
Si	503	0,40	1,7
SiAl-15	376	0,35	1,9
SiAl-4	151	0,17	1,9
SiAl-7	382	0,24	1,7
SiAl-2,5	524	0,63	1,8
Al	128	0,19	1,9

## 1.2. Analyse structurale

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



**Figure IV-2** : diffractogrammes des oxydes. (a): Si, (b): SiAl-15, (c):SiAl-7, (d):SiAl-4, (e): SiAl-2,5 (f) :Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La **figure IV-2** montre les diffractogrammes caractéristiques des oxydes mixtes et simples. Dans le cas des oxydes mixtes, tous les échantillons montrent une large bande à  $14^\circ < 2\theta < 37^\circ$  (avec un maximum autour de  $23^\circ$ ) attribuée à une structure typique des matériaux à base de silice amorphe [3]. Cette bande caractérise la présence d'une teneur élevée en SiO<sub>2</sub>. Les pics de diffraction de l'alumine cristalline ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), apparaissent généralement à  $2\theta = 31,9 ; 37,6 ; 45,9$  et  $67^\circ$ , ces pics se rétrécissent à mesure que le rapport Si/Al diminue [2]. Cela peut expliquer le manque de cristallinité de l'alumine dans nos échantillons riches en silice amorphe (un rapport Si/Al élevé) même en augmentant le pourcentage d'alumine. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature [2]

Le diffractogramme de l'alumine montre des pics à  $2\theta = 19,9^\circ, 31,9^\circ, 37,6^\circ, 45,9^\circ$  and  $67^\circ$ . Ce sont des pics caractéristiques de la phase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [4].

### b. Analyse thermique ATG-ATD

Les courbes d'analyse thermogravimétrique ATG et analyse thermique différentielle ATD des différents oxydes sont représentées dans la figure IV-3.

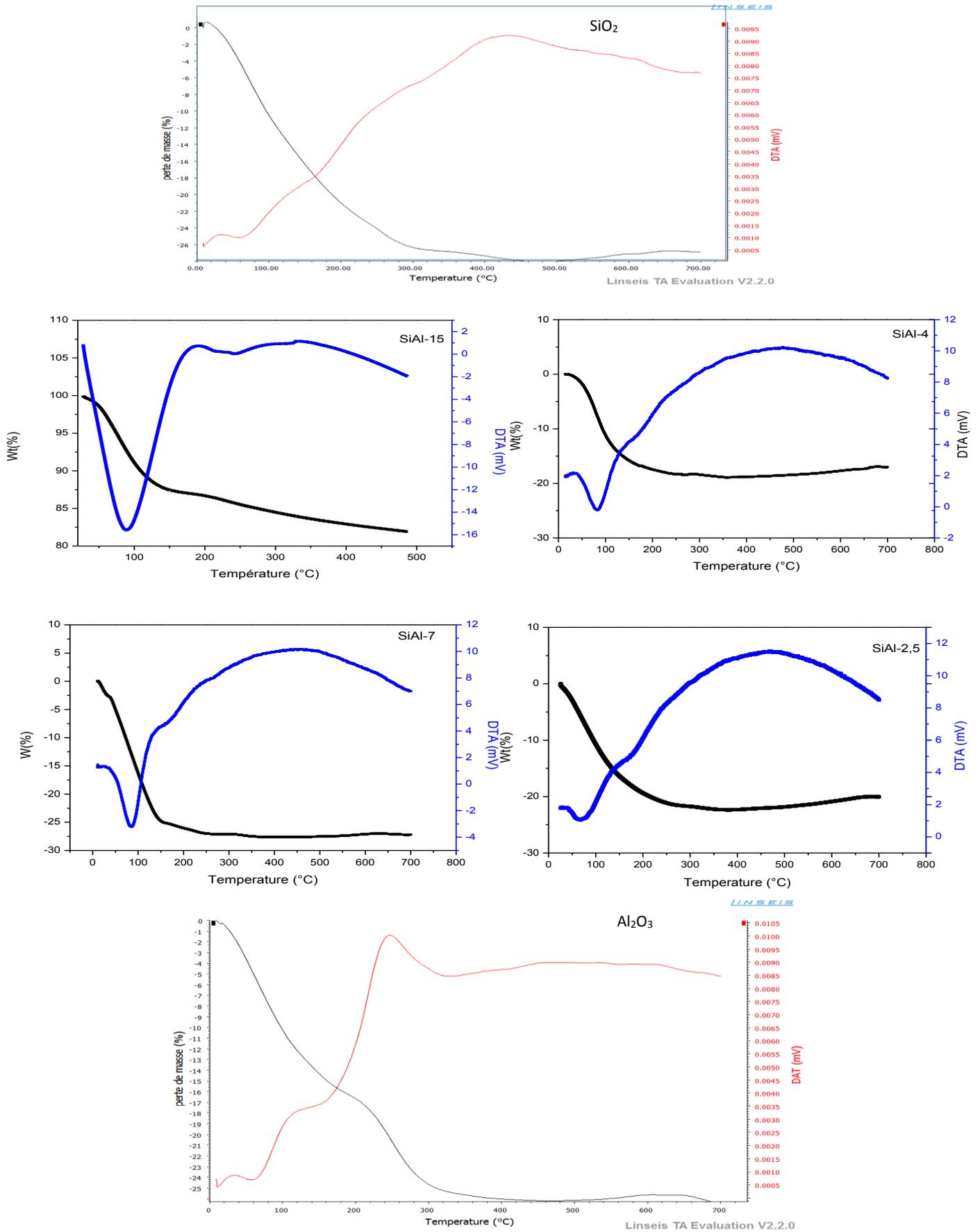
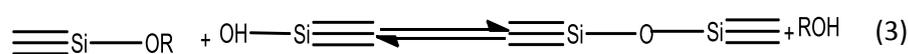
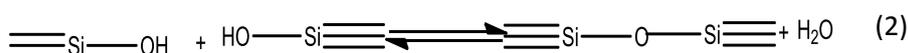


Figure IV-3 : Analyse ATG-ATD des oxydes

Les profils ATD-ATG sont illustrés dans la **figure IV-3**. Les échantillons indiquent une perte bien définie, 18, 22 et 27% respectivement pour SiAl-15, SiAl-7 et SiAl-2,5, commençant à température ambiante et se terminant à 500 °C. Au-delà de cette température, la perte de poids est atténuée. Pour tous les échantillons, les courbes ATD présentent un grand pic endothermique situé à 20 - 170 °C attribué à l'élimination de l'eau faiblement absorbée et piégée dans les pores de xérogel et à la perte d'éthanol par les réactions de condensation et la polycondensation de silice selon le schéma proposé par Vruble et al [5] :



À 170 - 200 °C, un pic exothermique correspondant à une perte de poids de 2%, peut être attribué à l'élimination de l'OH et / ou à la perte de composés organiques liés chimiquement à la surface. Au-delà de 200 °C, un pic endothermique avec une perte de poids de 4% a été observé. Il peut être attribué à la réaction de déshydroxylation [6] pour former SiO<sub>2</sub> [5] et à la transformation de la boehmite en alumine γ [7] selon l'équation suivante :



Au-dessus de 325 °C, un pic exothermique a été observé accompagné d'une légère perte de 3% en poids, attribué à un processus probable de recristallisation [6].

Au-delà de cette température, l'analyse montre une perte continue pouvant être attribuée à l'avancement de la réaction de condensation et de l'élimination des groupements silanols de surface pour donner du SiO<sub>2</sub>.

**Tableau IV-3** : perte de masse des oxydes mixtes après l'analyse thermique

Echantillon	Masse introduite (mg)	Perte de masse (%)	Perte de masse (mg)
Si	11	26	2,86
SiAl-15	38	18	6,84
SiAl-7	15	27	4,13
SiAl-2,5	13	22	2,88
Al	9	24	2,16

La transformation de la pseudoboehmite en γ-alumine est représentée dans la figure IV-3 (alumine). L'analyse montre deux pertes majeures à un maximum de 150°C et 300°C, suivie par une perte

continue jusqu'à 700°C. Cette perte est en accord avec les événements endothermiques de la courbe ATD correspondant à l'élimination de molécules d'eau en deux étapes :

- La première perte de l'ordre de 17% dans le domaine de 25 à 200 °C correspond à la réaction de déshydratation avec le départ des molécules d'eau physisorbées (réaction 5 dans le tableau VI-3) [7]
- La deuxième perte de l'ordre de 7 % vers 300 °C (domaine de 200 - 400 °C) est due à la perte d'eau et à la transformation en boehmite (réaction 6 dans tableau VI-3) [7]

Ensuite, à partir de 450 °C, une réaction chimique exothermique a lieu, à savoir la transformation de la boehmite en alumine de transition  $\gamma$  [7, 8] selon la réaction 7 dans tableau VI-3.

A partir de 400 °C, le taux de perte diminue faiblement jusqu'à 700 °C, correspondant aux étapes classiques de la transformation successive des différentes alumines, selon les réaction 7 et 8 [8].

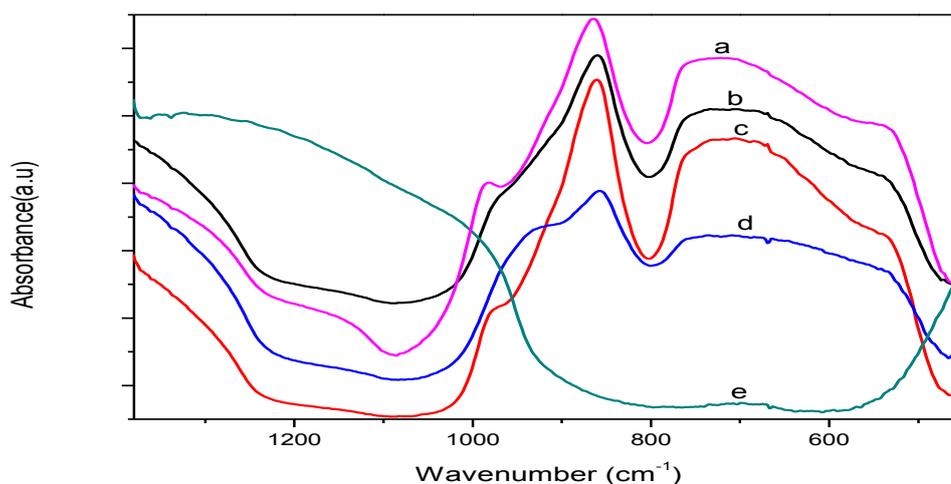
Au-delà de cette température (800-1000°C), la transformation aux différentes formes de l'alumine se continue suivant l'équation 9.

**Tableau IV-4** : Réactions de transformation de  $\text{AlO}(\text{OH})$  en alumine ( $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\alpha$ ) :

(25-200 °C)	$\text{AlO}(\text{OH}) \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{AlO}(\text{OH}) \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} (\text{g})$	(5)
(200-400 °C)	$2 \text{AlO}(\text{OH}) \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{AlO}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g})$	(6)
(400-600°C)	$2 \text{AlO}(\text{OH}) \longrightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	(7)
(600-800 °C)	$\text{AlO}(\text{OH}) \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 (380\text{-}600 \text{ °C}) \longrightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	(8)
(> 1000 °C)	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3 (600\text{-}800 \text{ °C}) \longrightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3 (800\text{-}1000 \text{ °C}) \longrightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	(9)

### 1.3. Analyse spectroscopique

#### a. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)



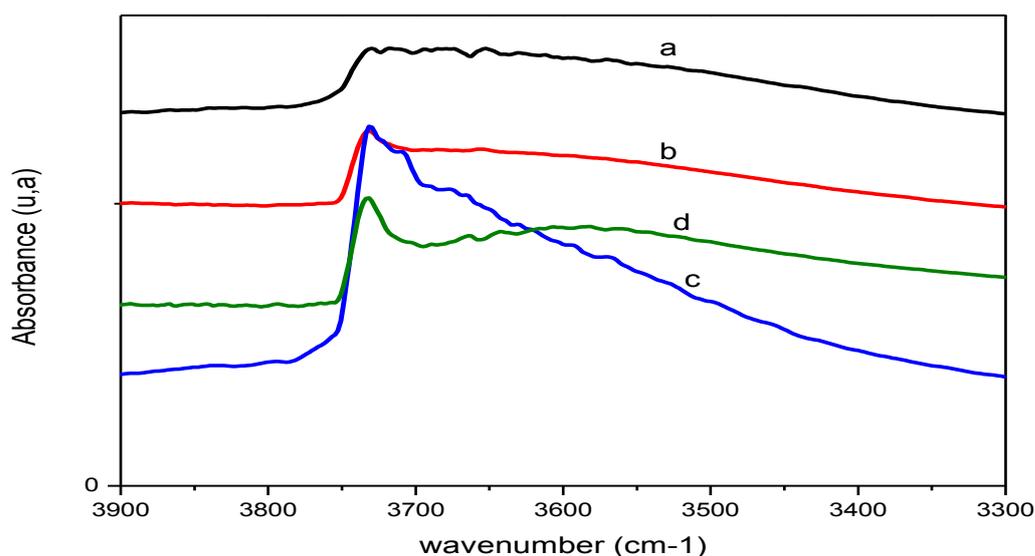
**Figure IV-4** : Spectres IRTF des oxydes ; (a)-Si, (b)-SiAl-15, (c)-SiAl-7, (d)-SiAl-2,5, (e)-Al

La **Figure IV-4**, représente les spectres IRTF des oxydes préparés. Les résultats révèlent que les spectres des oxydes mixtes avec différents rapports Si/Al (b, c, d) sont similaires à celui de la silice seule (a). Ils présentent les caractéristiques spectroscopiques typiques de la silice amorphe, et aucune bande caractéristique de l'alumine cristalline n'a été observée. Ce résultat est en accord avec l'analyse DRX (absence de pics caractéristiques de l'alumine cristalline) et avec les travaux de Phung et al. [9].

Les bandes d'adsorption à  $804\text{ cm}^{-1}$ ,  $460\text{ cm}^{-1}$ , et à la région  $1239\text{-}980\text{ cm}^{-1}$ , correspondent respectivement à la déformation plane de la bande Si-O-Si, à la vibration d'élongation symétrique de Si-O-Si, et à la vibration de déformation de la bande Si-O.

Dans le cas de la silice seule, le spectre montre une bande de déformation à  $980\text{ cm}^{-1}$ , associée au groupe silanol Si-OH [10].

Pour l'alumine seule, l'analyse montre deux larges et faibles bandes typiques de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  situées entre  $550$  et  $850\text{ cm}^{-1}$  [7, 11].



**Figure IV-5** : spectres IR réalisés sur la zone de vibration des groupements OH après dégazage à  $300^\circ\text{C}$ . (a) SiAl-15, (b) SiAl-4, (c) SiAl-7, (d) SiAl-2,5

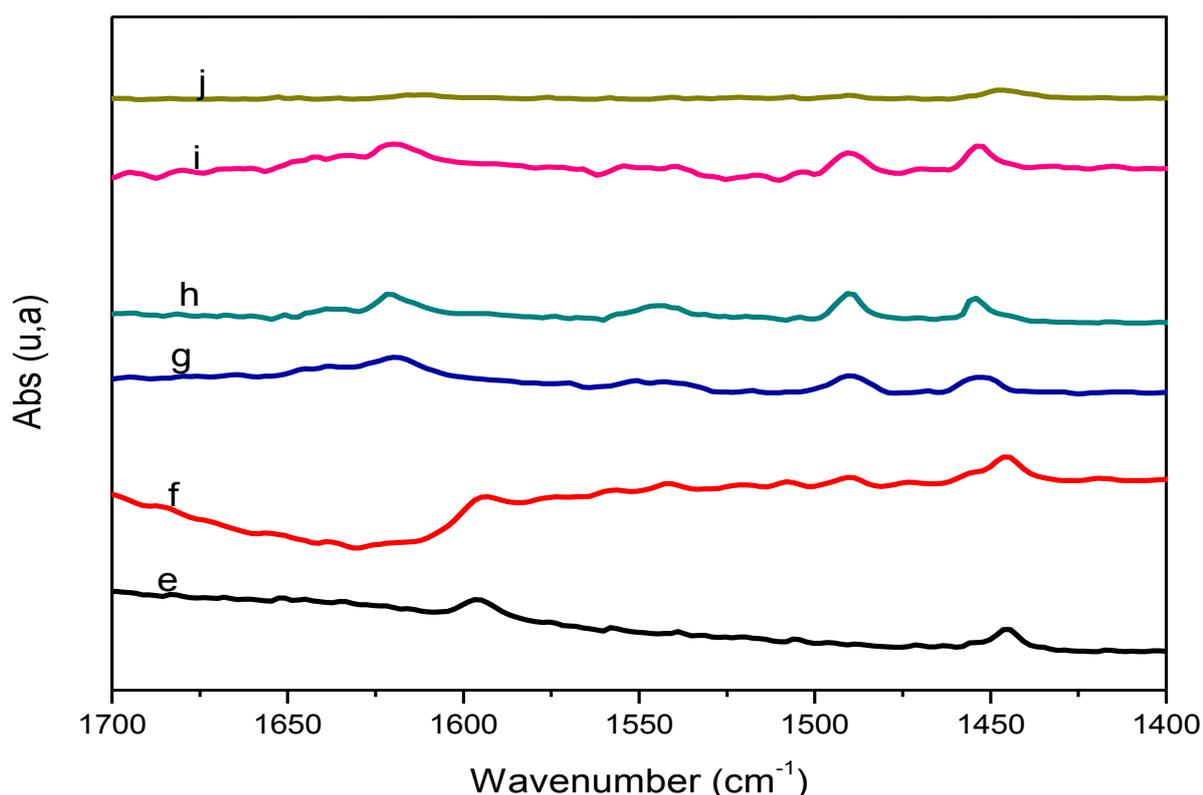
Dans le but de déterminer la nature des sites actifs sur la surface des différents oxydes synthétisés, la zone de vibration des groupements hydroxyles  $\nu(\text{OH})$  a été étudiée. L'analyse a été réalisée après dégazage à  $300^\circ\text{C}$  (**figure IV-5**). L'analyse révèle la présence d'une bande située dans la région  $3750\text{ - }3703\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations  $\nu(\text{OH})$  de groupements silanols, qui sont très peu acides. En diminuant le rapport Si/Al, nous observons l'apparition d'une nouvelle bande au tour de  $3680\text{ cm}^{-1}$  typique des OH de surface de l'alumine  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , et ce dans le cas de SiAl-7 et SiAl-2,5.

L'échantillon SiAl-2,5 donne naissance à une large bande située à 3650 - 3550  $\text{cm}^{-1}$ , centrée à 3659  $\text{cm}^{-1}$ . Cette bande est similaire aux vibrations  $\nu(\text{OH})$  des hydroxyles pontés de la zéolithe spécifique du pont zéolitique Si-OH-Al, porteur de l'acidité de Brønsted [12, 13].

En effet, par effet de température ces bandes  $\nu(\text{OH})$  se déplacent légèrement, et peuvent se trouver à 15-20  $\text{cm}^{-1}$  plus bas à des températures élevées qu'à température ambiante. Lors du chauffage, ces bandes s'élargissent. Contrairement, à basse température, les bandes  $\nu(\text{OH})$  s'affinent et voient leur fréquence augmenter. Dans un massif de bandes OH, des bandes  $\nu(\text{OH})$  peu éloignées peuvent correspondre à des OH d'acidité importante et bien différente. Pour distinguer ces sites, l'utilisation de la pyridine comme molécule sonde nous semble nécessaire.

#### b. Détermination de l'acidité par adsorption de la pyridine suivie par IRTF

La figure IV-6 représente les spectres IRTF de l'adsorption de la pyridine sur les différents oxydes mixtes synthétisés, ainsi que leurs oxydes parents la silice et l'alumine seules à 150 °C.



**Figure IV-6** : Spectres *IRTF* in situ de l'adsorption de la pyridine pour les différents oxydes à 150 °C.

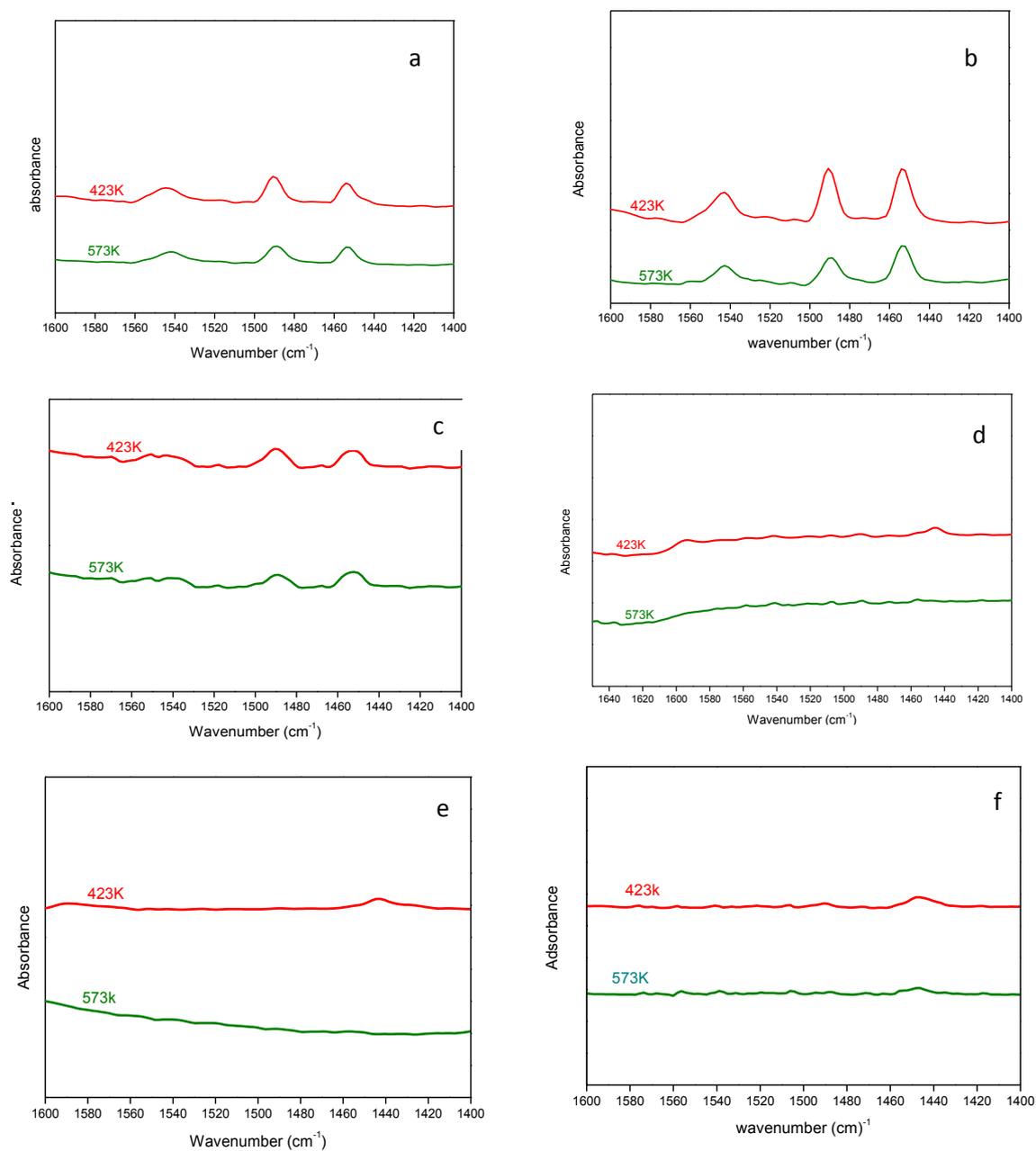
(e) Si, (f) SiAl-15, (g) SiAl-4, (h) SiAl-7, (i) SiAl-2.5, (j) Al

Dans le cas de la silice (Si), la mesure montre deux bandes centrées à 1445 et 1559  $\text{cm}^{-1}$  attribuées à l'adsorption de la pyridine sur la surface de l'oxyde via une liaison H. Ces bandes disparaissent en augmentant la température, c'est-à-dire la pyridine se désorbe par effet de chaleur. Ceci est dû à une acidité insuffisante pour provoquer la protonation de la pyridine sur les sites de Brønsted, ou pour se coordonner avec les sites de Lewis.

Le spectre de la SiAl-15 est similaire à celui de la Si ; la pyridine s'adsorbe faiblement sur la surface via une liaison H avec l'apparition d'une faible bande de mode 19b à 1490  $\text{cm}^{-1}$  due à l'insertion de l'alumine dans le réseau de la silice. Le même phénomène a été observé par Phung et al. [9].

En augmentant la teneur en alumine (c'est-à-dire en diminuant le rapport Si/Al), les échantillons SiAl-7, SiAl-4, SiAl-2,5, la pyridine s'adsorbe fortement sur la surface de ces matériaux, et donne naissance à des bandes à 1454  $\text{cm}^{-1}$  mode 19b, à 1490  $\text{cm}^{-1}$  mode 19a, et à 1621 mode 8a correspondant à l'adsorption de la pyridine sur des sites acides de type Lewis, et deux bandes à 1639  $\text{cm}^{-1}$  mode 8a, 1545  $\text{cm}^{-1}$  mode 19b associées à l'ion pyridinium singe de l'existence de l'acidité de type Brønsted [13]. Ces bandes apparaissent clairement même en augmentant la température jusqu'à 300°C (figure IV-9b et tableau IV-5), ce qui indique que ces sites sont suffisamment forts pour provoquer la protonation de la pyridine [14].

Pour le cas limite de l'alumine seule, la mesure montre trois bandes situées à 1447, 1490, et 1610  $\text{cm}^{-1}$  de modes 19b, 19a et 8a respectivement correspondant aux sites acides de type Lewis.



**Figure IV-7 :** Spectres IRTF de l'adsorption de la pyridine à 150°C vs 300°C  
 a)- SiAl-7, b)-SiAl-2,5, c)-SiAl-4, d)-SiAL-15, e)- Si, f)-Al

La quantification des sites acides a été effectuée à 150 °C (acidité totale) et à 300°C (sites acides forts).  
 Le tableau IV-5 représente le nombre des sites acides ainsi que leurs natures.

**Tableau IV-5** : quantification des sites acides à 150°C et à 300°C

Oxyde	150°C		Total	300°C		Total
	L	B		L	B	
SiAl-15	46	/	46	18		18
SiAl-4	112	146	258	106	83	189
SiAl-7	130	179	309	123	111	233
SiAl-2,5	133	125	258	114	31	145
Al	84	/	84	65	/	65

A partir de ces résultats nous constatons que l'acidité de Lewis est la plus importante pour tous les échantillons, et est inversement proportionnelle avec le rapport Si/Al. En effet, l'intégration de l'alumine dans le réseau de la silice crée des sites acides type Brønsted Si-OH-Al ; alors que cette dernière ne possède aucune acidité [11]. Dans le cas de SiAl-2,5, nous remarquons une diminution dans le nombre des sites acides type Brønsted bien qu'il soit l'oxyde mixte le plus aluminé. Ceci est peut être due à la formation de l'alumine extra réseau.

D'après les calculs, le SiAl-7 est l'échantillon le plus acide et ce même en augmentant la température de traitement.

L'acidité des oxydes mixtes suit l'ordre suivant :

$$\text{SiAl-7} > \text{SiAl-4} > \text{SiAl-2,5} > \text{SiAl-15}$$

#### 1.4. Conclusion :

Nous avons synthétisé des oxydes mixtes SiAl à différents rapport Si/Al par voie sol-gel. Les différentes techniques de caractérisation ont montré que :

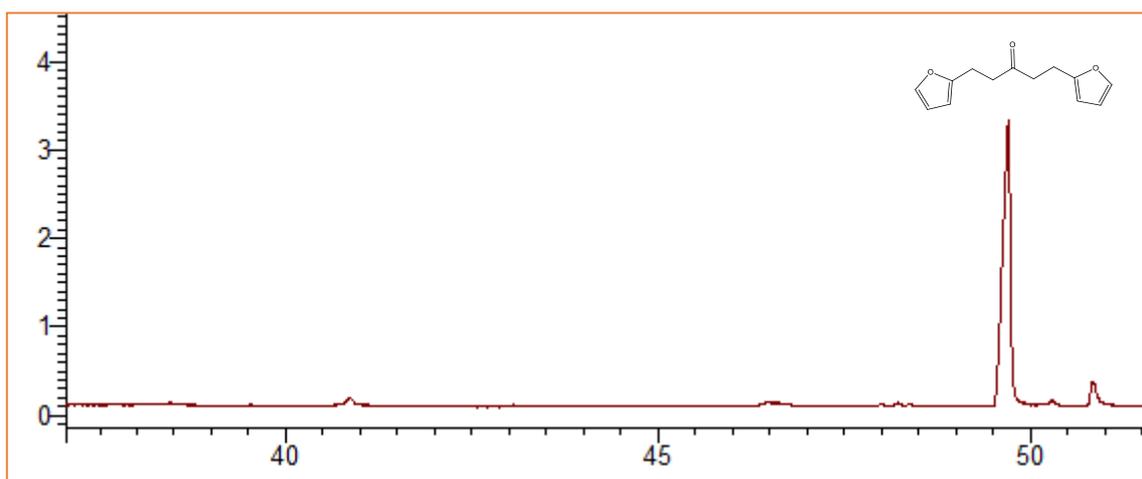
- Les oxydes ainsi préparés ont une structure mésoporeuse amorphe, et l'intégration de l'alumine au réseau de la silice n'apporte pas de modification sur la structure amorphe initiale de la silice, ce qui est confirmé aussi par DRX.
- Les différentes étapes de transformation de l'alumine en fonction de la température ont été confirmées par analyse thermogravimétrique, qui est en accord avec l'analyse IR dont elle révèle l'existence des espèces monomériques d'où la présence des sites acides Lewis.
- L'introduction de l'alumine au réseau de la silice apporte de l'acidité, ce qui a été montré par :
  - la vérification de la zone des hydroxyles sur la surface des oxydes qui a montré l'existence de la liaison Si-OH-Al responsable de l'acidité de Brønsted.
  - Et par la mesure de l'acidité en utilisant la molécule sonde qui a confirmé la coexistence des deux types d'acidité de Lewis et de Brønsted même à des températures élevées.

## 2. Tests catalytiques

Les performances catalytiques de ces oxydes ont été vérifiées sur l'hydrodeoxygénation du FAF, afin d'étudier le rôle de l'acidité sur la réaction.

Dans le but de vérifier l'effet thermodynamique et le comportement de la molécule sous les conditions opératoires de la réaction, un test à blanc sans catalyseur s'impose avant d'entamer les tests avec catalyseur.

- **Le test à blanc**



**Figure IV-8** : chromatogramme du test à blanc après 24h de réaction

Sous les conditions opératoires de pression (20 bar de H<sub>2</sub>) et de température (280°C), l'analyse GC-SM a montré que le réactif ne subit qu'une légère hydrogénation au niveau des insaturations aliphatiques produisant à 96% le FAF partiellement hydrogéné de masse molaire 218 g/mol correspondant à C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (la masse molaire du réactif FAF C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> étant de 214 g/mol), comme indiqué dans la **figure IV-9**. Ce produit est cinétiquement favorisé sous ces conditions de température et de pression d'H<sub>2</sub> même en absence d'un catalyseur actif [15-17]. Il est à noter que les hydrogénations de ce type d'insaturations sont favorisées par les températures faibles et les pressions d'hydrogène élevées : même à 10 MPa de pression, les hydrogénations de la plupart des hydrocarbures acétyléniques et oléfiniques sont quasi complètes, pour des températures inférieures à 300 °C [18].

De ce fait, nous pouvons considérer que le procédé d'HDO est initié par cette molécule.

• **Effet de support**

Les supports cités préalablement ont tous été testés en hydrodéoxygénation du FAF à 280°C, 20 bar de H<sub>2</sub> pendant 6 heures. Les résultats sont regroupés dans le tableau IV-6. Les molécules identifiées ont été regroupées par famille comme suit :

**FAF** : C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> (réactif)

**H-FAF** : molécules FAF partiellement hydrogénées avec différents degrés d'hydrogénation (C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, .... jusqu'à C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>).

**HCO** : produits oxygénés contenant 1, 2 ou 3 oxygènes.

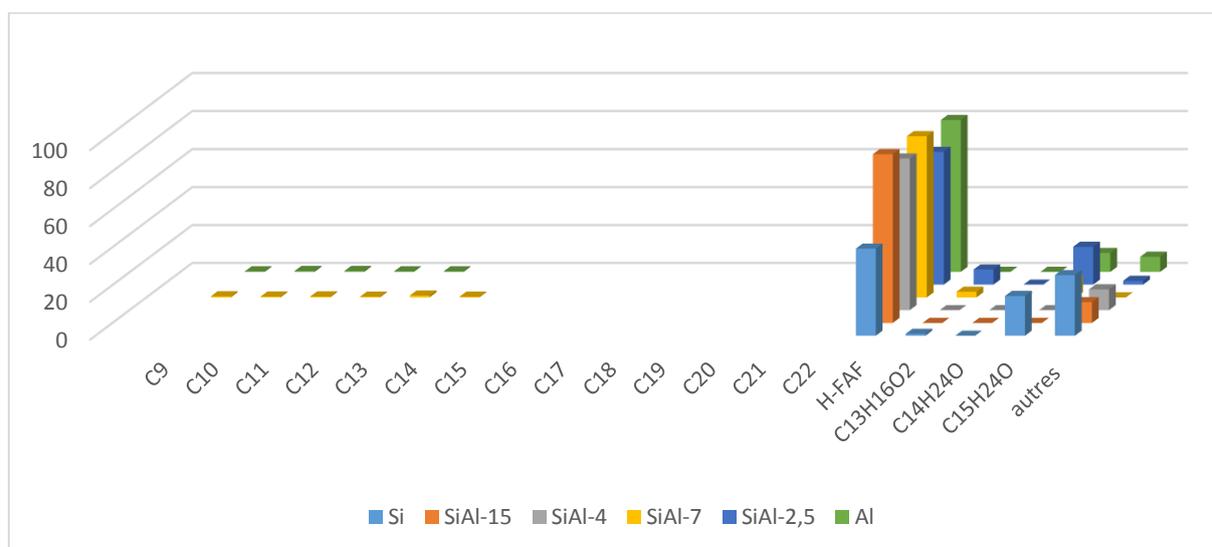
**HC** : les hydrocarbures (molécules cibles dans cette étude) et sont indiqués par

C<sub>n</sub> où n représente le nombre de carbones. Exemple : C<sub>9</sub> correspond à C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>, etc.

**Autres** : molécules oxygénées non identifiées.

**Tableau IV-6** : Performances catalytiques des oxydes dans la réaction d'hydrodéoxygénation du FAF

Matériau	Conv (%)	Sélectivité en HC (%)		Sélectivité en HCO (%)				
		C <sub>9</sub> -C <sub>16</sub>	C <sub>17</sub> -C <sub>22</sub>	H-FAF	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> O	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	autres
Si	100	0	0	46	1	0	21	32
SiAl-15	100	0	0	89	0	0	0	11
SiAl-4	100	0	0	80	9	0	0	11
SiAl-7	100	3	0	85	3	0	9	0
SiAl-2.5	100	0	0	70	8	0	20	2
Al	100	2	0	80	0	0	10	8



**Figure VI-9** : sélectivités des oxydes dans la réaction d'hydrodéoxygénation du FAF

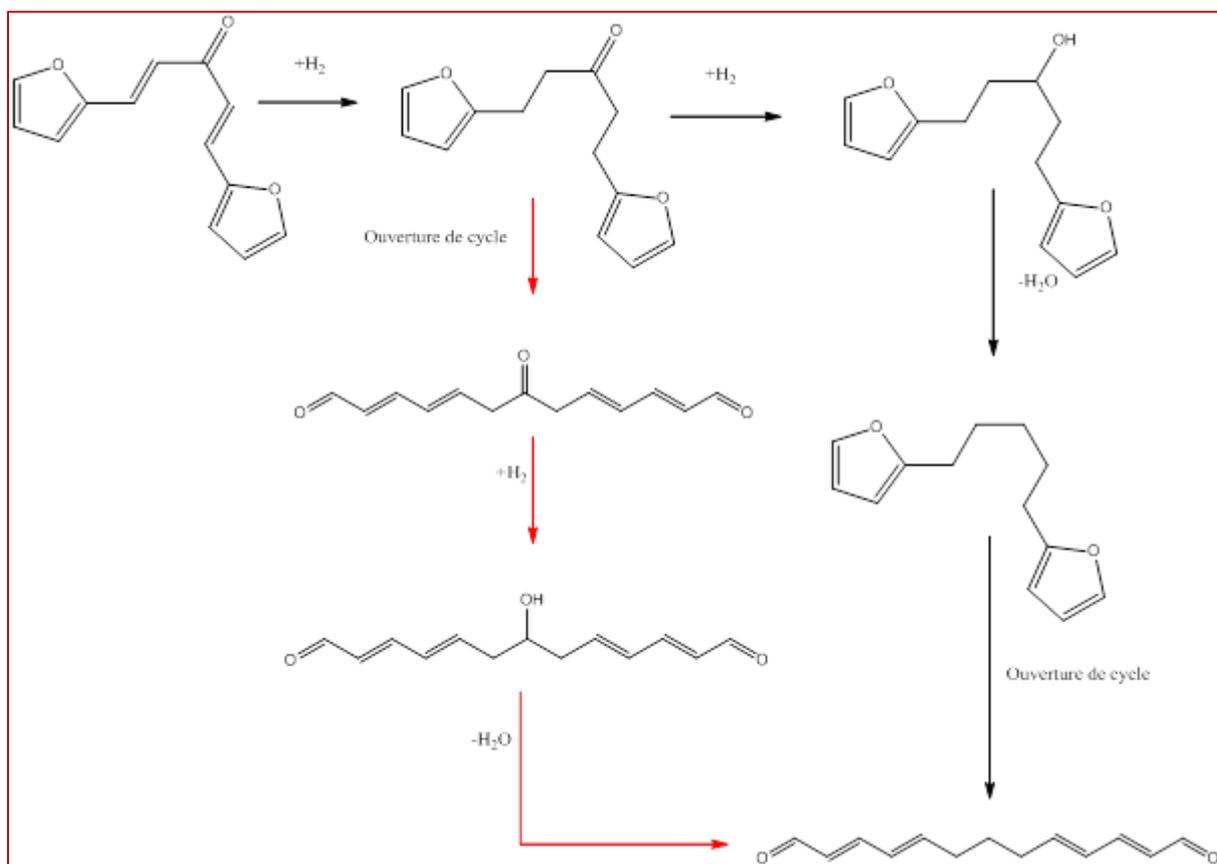
Les résultats obtenus indiquent que quel que soit l'oxyde, la réaction est principalement orientée vers la formation de H-FAF, où les liaisons aliphatiques C=C sont les plus faciles à hydrogéner.

Ce résultat confirme que l'hydrogénation des liaisons C=C est la réaction la plus simple à réaliser et constitue ainsi la première étape de l'ensemble du processus d'hydrodéoxygénation, en accord avec la littérature [15, 16, 19].

Dans le cas du SiAl-7, SiAL-2,5 et Al, le processus est allé plus loin en donnant des produits partiellement oxygénés tels que le tridéca-2,4,9,11-tétraènedial ( $C_{13}H_{16}O_2$ ) et 5-méthyl-2-(oct-1-yn-1-yl) cyclohexanol ( $C_{15}H_{24}O$ ).

Ces résultats montrent que l'étape de désoxygénation commence à avoir lieu et qu'en présence des sites acides à la surface des oxydes, deux réactions peuvent avoir lieu : l'ouverture du cycle furanique via hydrogénolyse de la liaison C-O et une réaction de désoxygénation via une déshydratation.

En effet, les sites acides catalysent l'ouverture du cycle [20-23]. D'où la formation de tridéca-2,4,9,11-tétraènedial ( $C_{13}H_{16}O_2$ ), que nous considérons comme un précurseur du tridécane, et qui peut être produit selon le **schéma1**.



**Schéma1** : chemin réactionnel proposé pour la production du  $C_{13}H_{16}O_2$

Selon le schéma, la production du  $C_{13}H_{16}O_2$  peut avoir lieu soit par une réaction d'ouverture du cycle suivie par une déshydratation du groupe carbonyle (le chemin rouge), ou bien par une déshydratation en premier lieu suivie par l'ouverture du cycle (le chemin bleu). Ces réactions sont catalysées par le groupe hydroxyle porté par les sites acides de Brønsted [24].

En effet quel que soit le chemin suivi, l'ouverture du cycle se produit par une hydrogénéolyse de la liaison C-O et prend place sur des cycles non-saturés en raison de leur faible barrière énergétique. Ce résultat est en accord avec le travail de Wang et al. [25].

Il est également à signaler que SiAl-7 est le seul oxyde mixte sur lequel la réaction a évolué jusqu'à élimination des trois oxygènes du FAF et formation d'une très faible quantité d'hydrocarbures (3%). Ce support sera donc sélectionné pour étudier l'effet de l'ajout du métal et de sa teneur sur les propriétés catalytiques.

En conclusion, les résultats obtenus suggèrent que les sites acides sont à eux seuls insuffisants pour une HDO complète est que la réaction nécessite plusieurs types de sites actifs afin d'améliorer la sélectivité vers les produits désirés (hydrocarbures).

Pour cette raison, nous avons introduit une phase métallique, à savoir le ruthénium en préparant deux nouvelles séries de matériaux à base de ruthénium supporté sur silice-alumine et qui seront étudiées dans le prochain volet.

*Volet 2 :*  
*Les matériaux supportés*

## Introduction

Ce volet sera consacré à l'étude de :

(i) l'effet de la teneur en ruthénium sur la réaction de l'HDO. SiAl-7 a été sélectionné comme meilleur support, par rapport aux résultats des tests catalytiques (seul oxyde sur lequel la réaction a suffisamment progressé pour donner une faible quantité d'hydrocarbures HC). Les catalyseurs sous étude sont : 0,5Ru/SiAl-7 ; 2Ru/SiAl-7 ; 5Ru/SiAl-7 et 7Ru/SiAl-7.

(ii) l'effet de la combinaison métal/support après avoir sélectionné la meilleure teneur en ruthénium à l'issue de (i). Cette teneur (5%) a donc été déposée sur l'ensemble des oxydes supports. Les catalyseurs sous étude sont : 5Ru/Si ; 5Ru/SiAl-15 ; 5Ru/SiAl-7 ; 5Ru/SiAl-4 ; 5Ru/SiAl-2,5 et 5Ru/Al.

### 1. Caractérisation des catalyseurs supportés

#### 1.1. Caractérisation par rayons X

Les diffractogrammes sont illustrés dans la **figure IV-11**. L'analyse montre l'apparition de nouveaux pics de diffraction à  $2\theta = 38,4 ; 42,2 ; 43,9 ; 58,52 ; 69,47$  et  $78,57^\circ$  associés aux particules métalliques de Ru [26, 27]. Ces pics sont plus visibles avec l'augmentation de la teneur en métal, ce qui explique l'absence de ces pics dans des échantillons à faible teneur métallique de 2% et surtout 0,5% en Ru. Dans le cas de 5Ru/SiAl-2,5 (spectre h), nous avons observé un large pic associé aux particules de Ru. Ce résultat peut s'expliquer par des petites tailles de particules de Ru dispersés sur la surface de l'oxyde

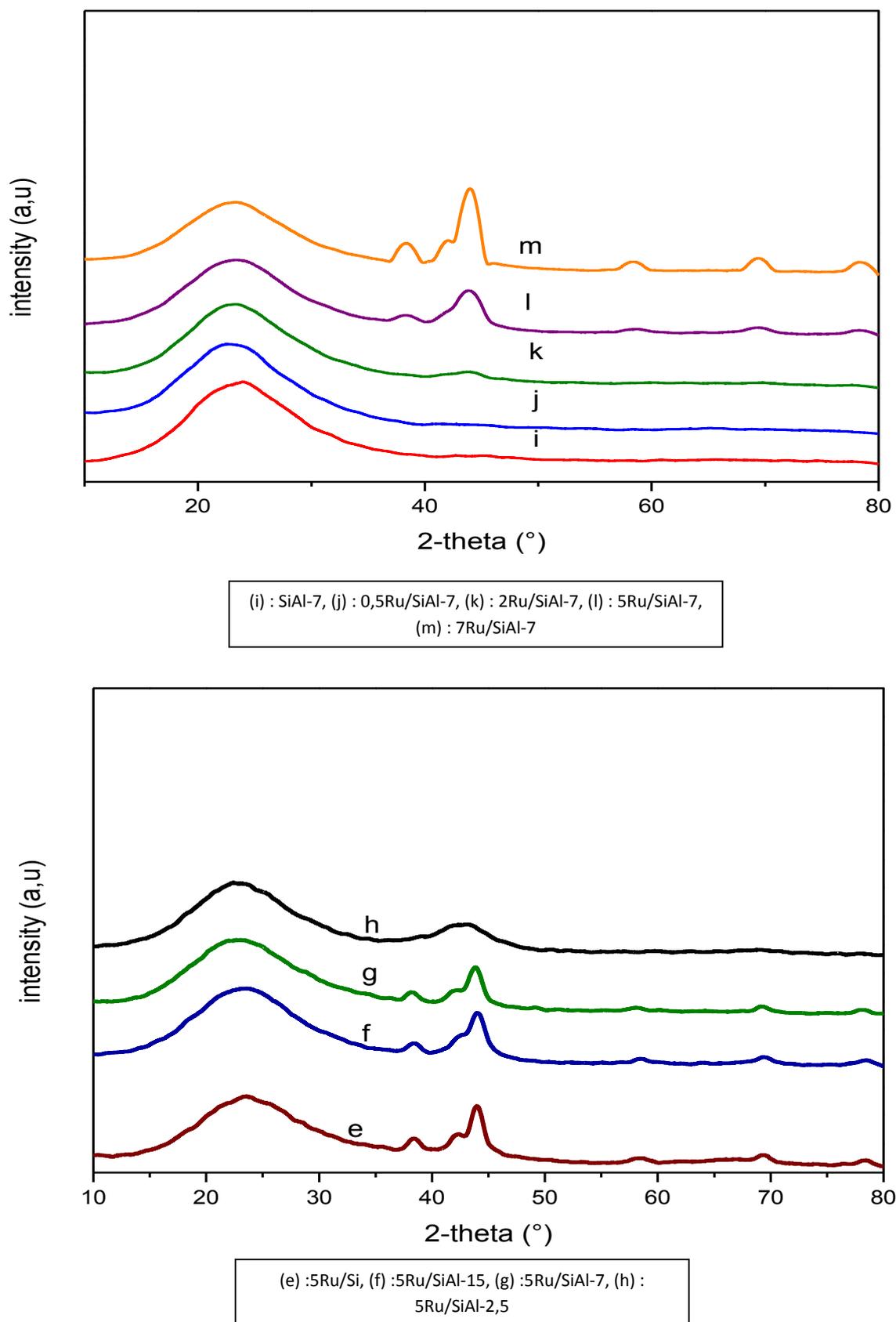


Figure IV-10 : Diffractogrammes des matériaux supportés

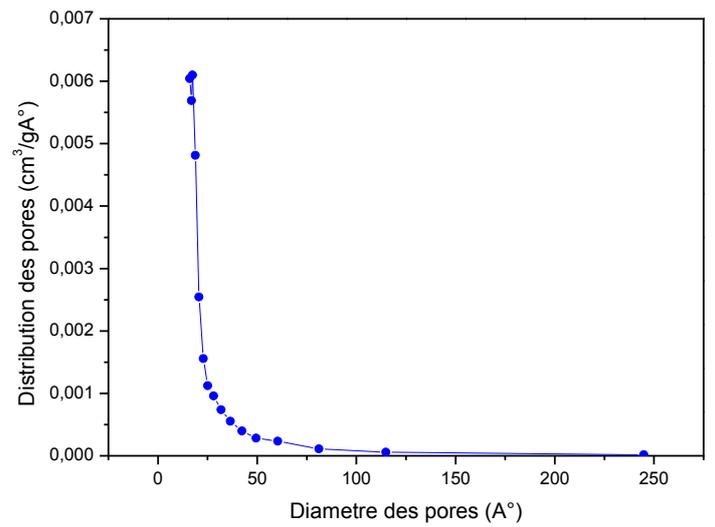
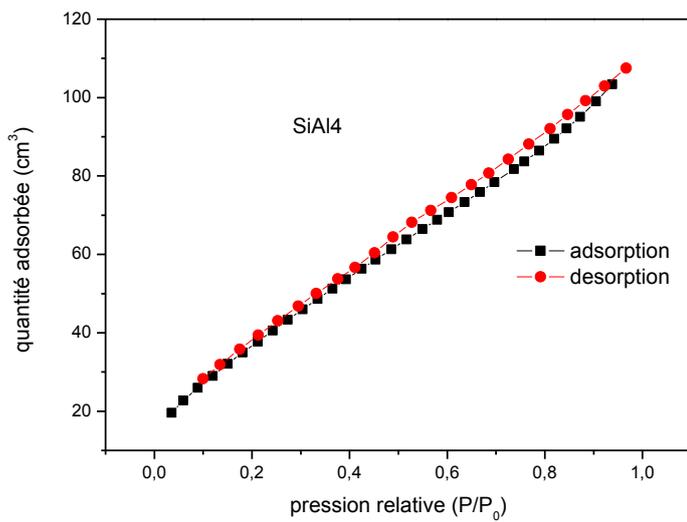
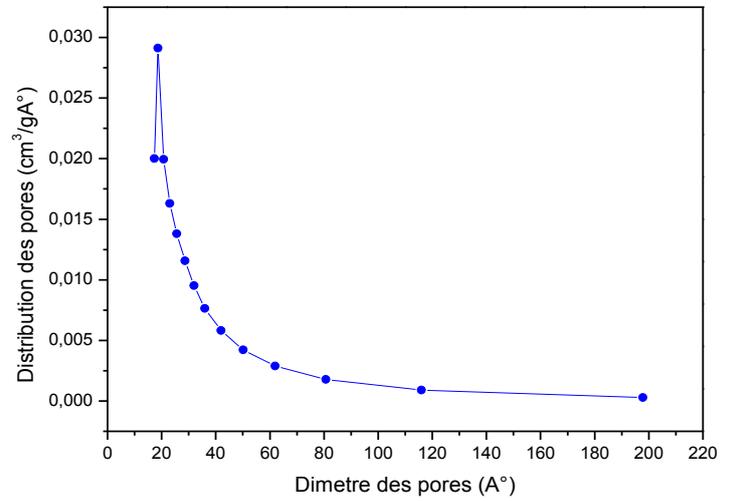
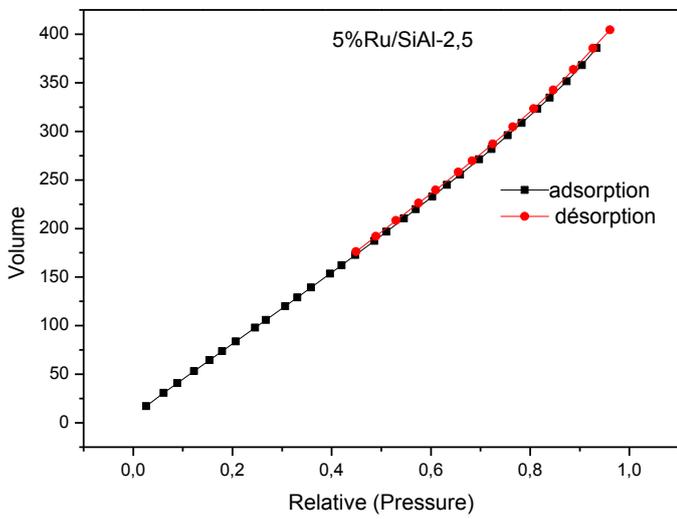
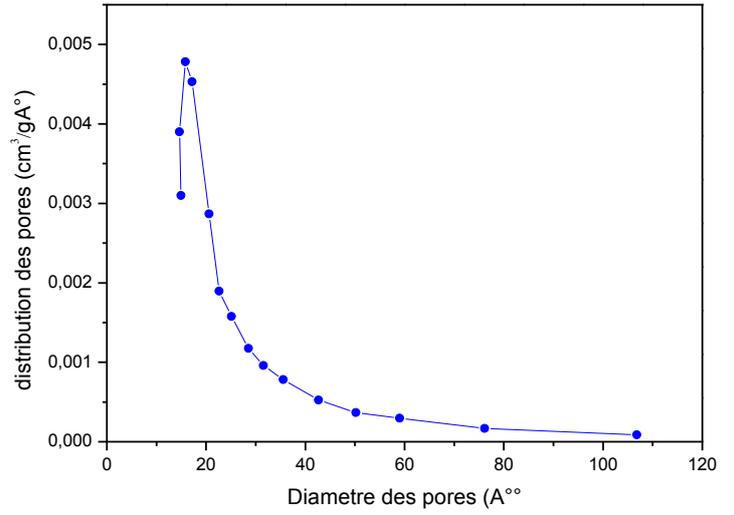
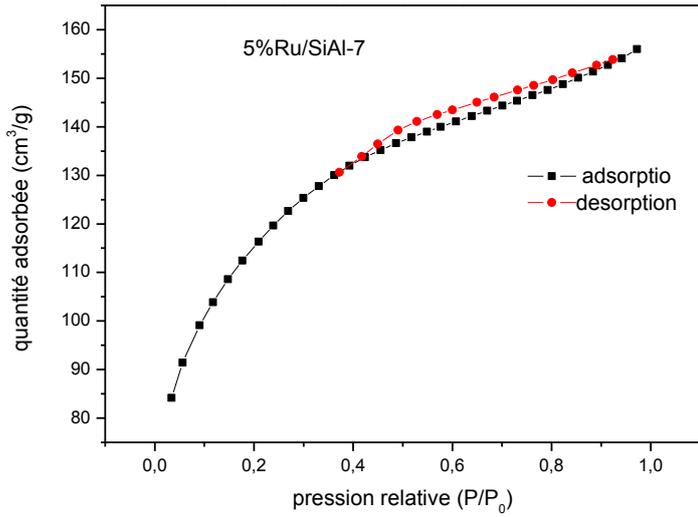
Les tailles moyennes des cristallites ont été estimées via l'équation de Scherrer. Les valeurs sont regroupées dans le tableau IV-7. A partir des résultats trouvés, nous remarquons que pour l'ensemble des échantillons à 5% en Ru, la taille moyenne des particules de ruthénium est entre 4 et 8 nm, puis augmente logiquement à 12 nm quand la teneur en Ru passe à 7%, en raison d'une plus grande quantité de métal présente à la surface du support, ce qui favoriserait l'agglomération. Les échantillons à 0,5 et 2% en Ru auraient des particules plus petites, puisque ces dernières ne sont pas détectées par DRX. Il faut signaler que même si l'équation de Scherrer n'offre qu'une estimation de la taille moyenne des particules de métal, elle confirme néanmoins qu'il s'agit bien de nanoparticules malgré la charge importante en ruthénium.

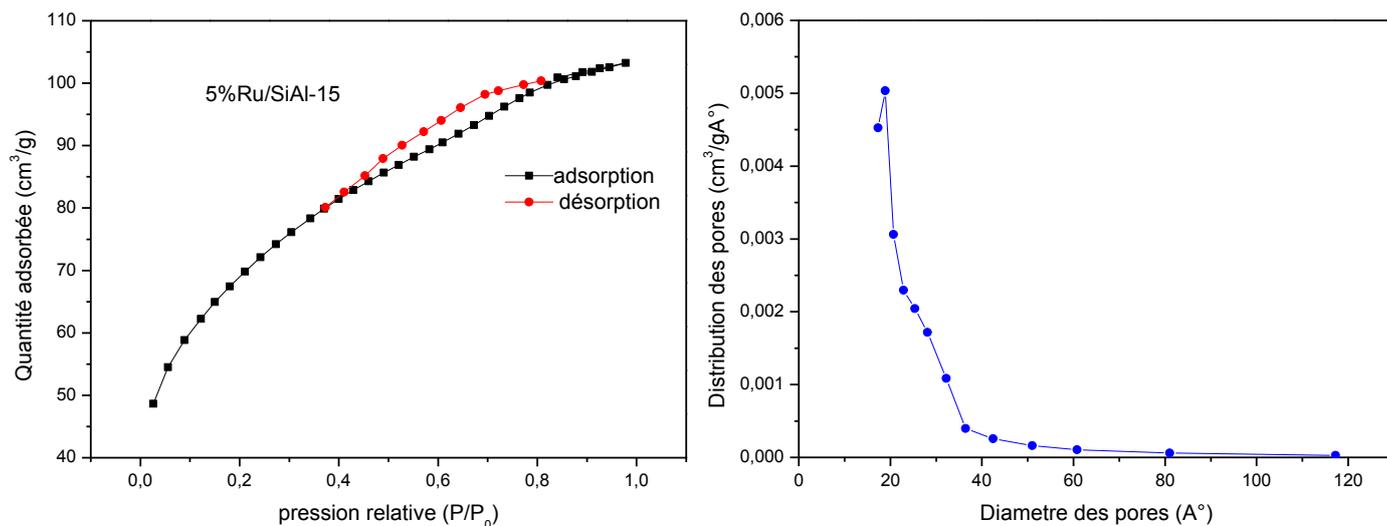
**Tableau VI-7** : taille moyenne des particules de ruthénium calculée par l'équation de Scherrer

catalyseur	d (nm)
5Ru/Si	4
5Ru/SiAl-15	8
5Ru/SiAl-7	7
7Ru/SiAl-7	12
5Ru/Al	5

### 1.2. Adsorption/désorption d'azote

Les isothermes d'adsorption/désorption et la distribution BJH des tailles des pores des matériaux supportés sont représentées dans la **figure IV-11**. Cette dernière montre l'allure des isothermes des matériaux supportés qui n'a pas été modifiée à l'issue de l'introduction du métal.





**Figure IV-11** : isothermes d'adsorption/désorption d'azote et distribution BJH des tailles de pores des matériaux supportés.

Le **tableau IV-8**, regroupe les propriétés texturales des matériaux. L'analyse par adsorption/désorption d'azote montre que la surface spécifique diminue en augmentant la teneur en Ru. Ce qui s'explique par la diffusion des particules de Ru dans les grains des oxydes, provoquant une obstruction partielle des pores et par conséquent une diminution de la surface interne.

**Tableau IV-8** : propriétés texturales des catalyseurs supportés

Matériau	S (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	V (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	d(nm)
0,5Ru/SiAl-7	340	0,26	1,9
2Ru/SiAl-7	287	0,20	1,6
5Ru/SiAl-7	250	0,17	1,6
7Ru/SiAl-7	244	0,16	1,6
5Ru/Si	435	0,35	1,9
5Ru/SiAl-15	231	0,16	1,6
5Ru/SiAl-4	120	0,20	1,6
5Ru/SiAl-2,5	145	0,20	1,9
5Ru/Al	150	0,19	1,9

### 1.3. Microscopie électronique en transmission (HAADF -MET) : High-angle annular dark-field

Les figures suivantes montrent la cartographie des échantillons 5Ru/SiAl-15 ; 5Ru/SiAl-7 et 5Ru/SiAl-2,5 ainsi que la distribution en taille des nanoparticules de ruthénium.

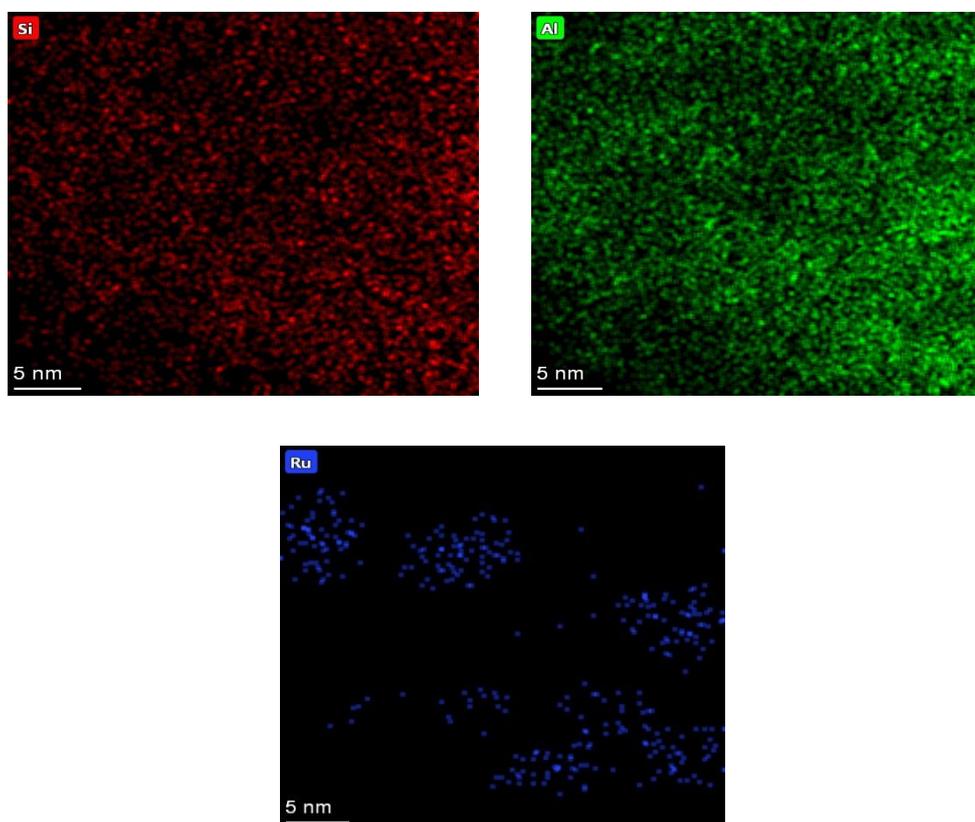


Figure IV-12a : cartographie HAADF-MET du matériau 5Ru/SiAl-15

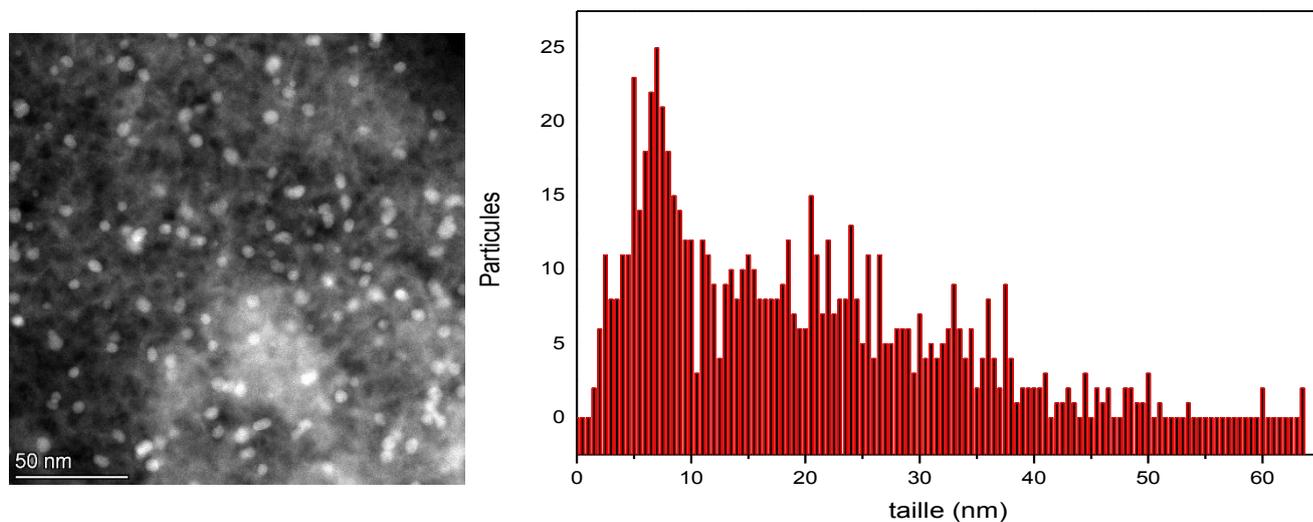


Figure IV-12b : micrographie HAADF-MET du matériau 5Ru/SiAl-15 et distribution en taille des nanoparticules du ruthénium

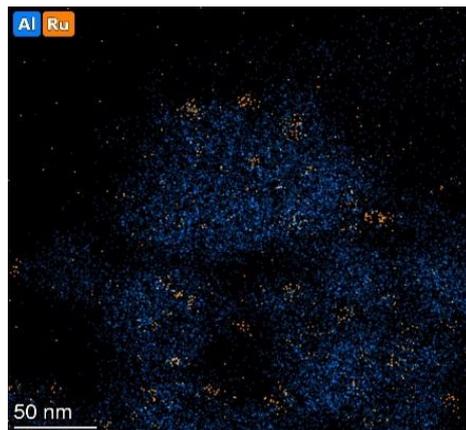


Figure IV-13a : cartographie HAADF-MET du matériau 5Ru/SiAl-7

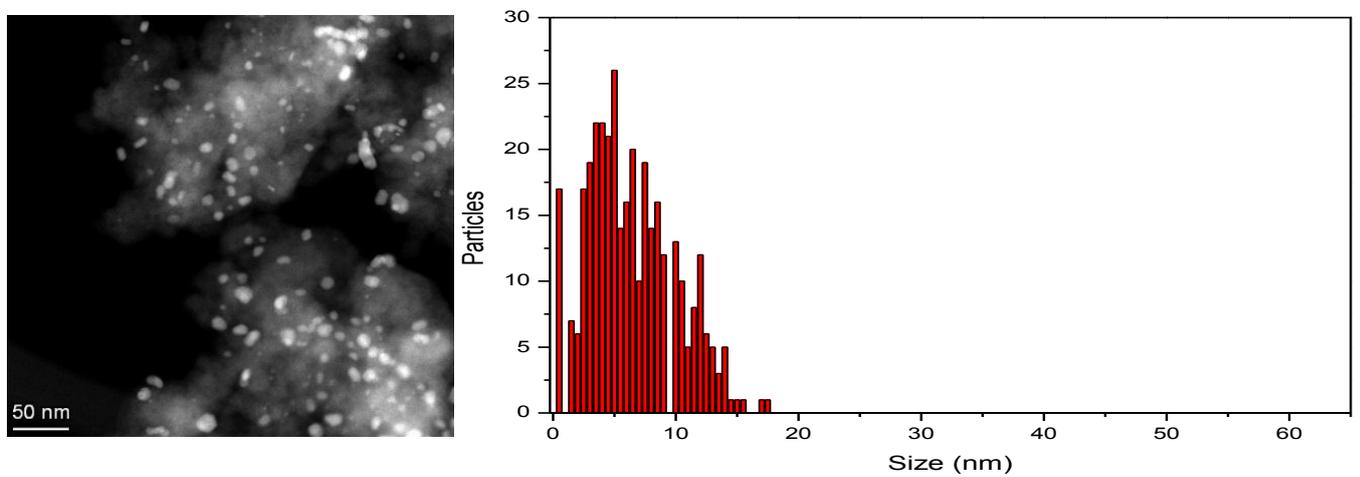


Figure IV-13b : micrographie HAADF-MET du matériau 5Ru/SiAl-7 et distribution en taille des nanoparticules du ruthénium

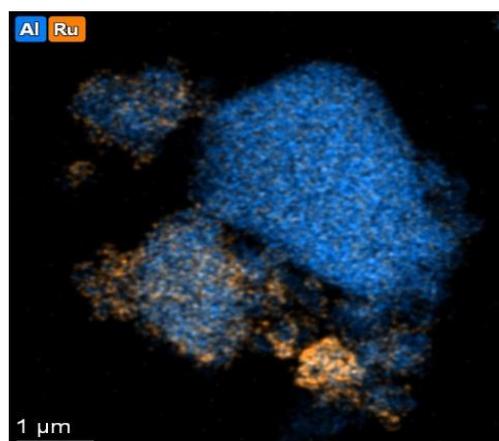
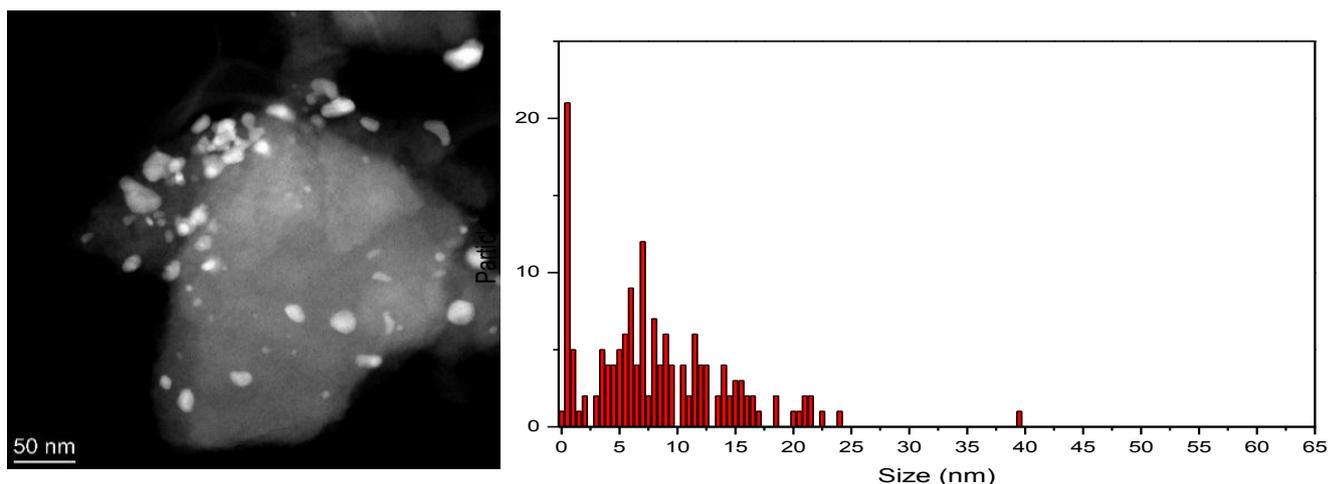


Figure IV-14a : cartographie HAADF-MET du matériau 5Ru/SiAl-2,5



**Figure IV-14b** : micrographie HAADF-MET du matériau 5Ru/SiAl-2,5 et distribution en taille des nanoparticules du ruthénium

Les images de cartographie pour les trois échantillons montrent une répartition homogène des éléments Si et Al sur l'ensemble de l'échantillon, en plus de quelques agglomérations de ruthénium correspondant aux nanoparticules.

Les statistiques réalisées sur plusieurs centaines de particules de ruthénium ont donné les distributions en taille représentées sur les histogrammes (figures IV-12b, IV-13b et IV-14b) pour les échantillons Ru/SiAl-15 ; Ru/SiAl-7 et Ru/SiAl-2,5 respectivement. Ces statistiques révèlent que les particules de ruthénium ont des tailles moyennes en nombre de 18,1 nm pour Ru/SiAl-15 ; 6,4 nm pour Ru/SiAl-7 et 8,2 nm pour Ru/SiAl-2,5.

#### 1.4. Conclusion

Nous avons préparé une première série de matériaux à base de Ru supporté sur SiAl-7, à différentes teneurs en ruthénium, ainsi qu'une seconde série de matériaux à 5% en Ru supporté sur les silices-alumines à différents rapport Si/Al. La caractérisation par DRX a confirmé la formation des particules métalliques Ru°. L'adsorption/désorption d'azote a révélé une légère diminution de la surface spécifique des matériaux lorsque la teneur en ruthénium augmente vraisemblablement suite à une obstruction partielle des pores. Les micrographies MET ont montré une dispersion uniforme des particules de Ru sur la surface des oxydes SiAl-7 et SiAl-2,5 avec des tailles moyennes de 6,4 et 8,4 respectivement.

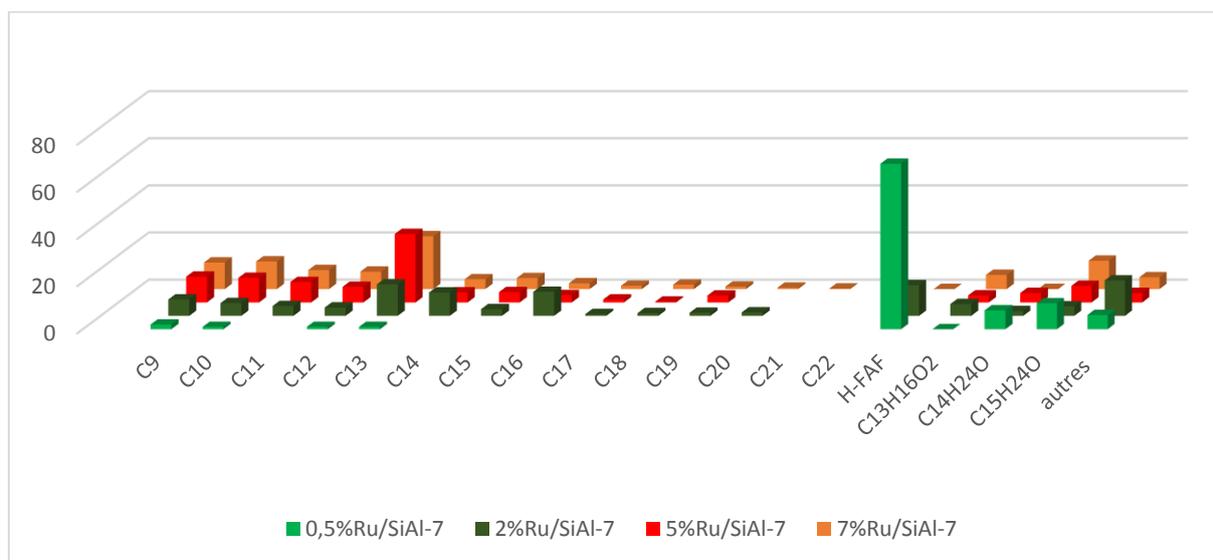
## 2. Tests catalytiques

### 2.1. Effet de la teneur en Ru

Afin d'étudier l'influence de la teneur en ruthénium sur les performances catalytiques, les matériaux à 0,5 ; 2 ; 5 et 7% Ru supportés sur SiAl-7, ont été testés dans la réaction de l'HDO. Les résultats sont regroupés dans le **tableau IV-9**.

**Tableau IV-9** : Performances catalytiques des catalyseurs xRu/SiAl-7 (x = 0,5 ; 2 ; 5 et 7%) dans la réaction d'hydrodéoxygénation du FAF

Matériau	Conv (%)	TOF (h <sup>-1</sup> )	Sélectivité en HC (%)		Sélectivité en HCO (%)				
			C <sub>9</sub> -C <sub>16</sub>	C <sub>17</sub> -C <sub>22</sub>	H-FAF	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> O	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	Autres
SiAl-7	100	/	3	0	85	3	0	9	0
0,5Ru/SiAl-7	100	0,012	3	0	72	0	8	11	6
2Ru/SiAl-7	100	0,06	56	5	13	5	2	4	15
5Ru/SiAl-7	100	0,84	75	5	0	3	4	9	4
7Ru/SiAl-7	100	0,57	72	5	0	6	0	12	5



**Figure IV-15** : Sélectivités des catalyseurs xRu/SiAl-7 (x = 0,5 ; 2 ; 5 et 7%) dans la réaction d'hydrodéoxygénation du FAF

- **Interprétation des résultats**

L'introduction du Ru sur la silice-alumine exalte visiblement les performances catalytiques et oriente la réaction vers la production d'une large gamme d'hydrocarbures allant du C9 (C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>) au C22 (C<sub>22</sub>H<sub>46</sub>). Tous les matériaux ont montré une sélectivité vers la production de biocarburants dans la gamme diesel (C9-C16) avec une conversion complète du FAF à 280°C.

À partir des résultats trouvés, le 5Ru/SiAl-7 a montré une excellente sélectivité de 80% vers la production des hydrocarbures, dont 75% sont dans la gamme du diesel (C9-C16) avec un TOF (turnover frequency) de 0,85 h<sup>-1</sup>.

Il est à noter aussi que même à faible teneur en Ru (le 0,5Ru/SiAl-7), la sélectivité en H-FAF diminue au profit des produits partiellement oxygénés et conduit à la formation d'une petite quantité d'hydrocarbures.

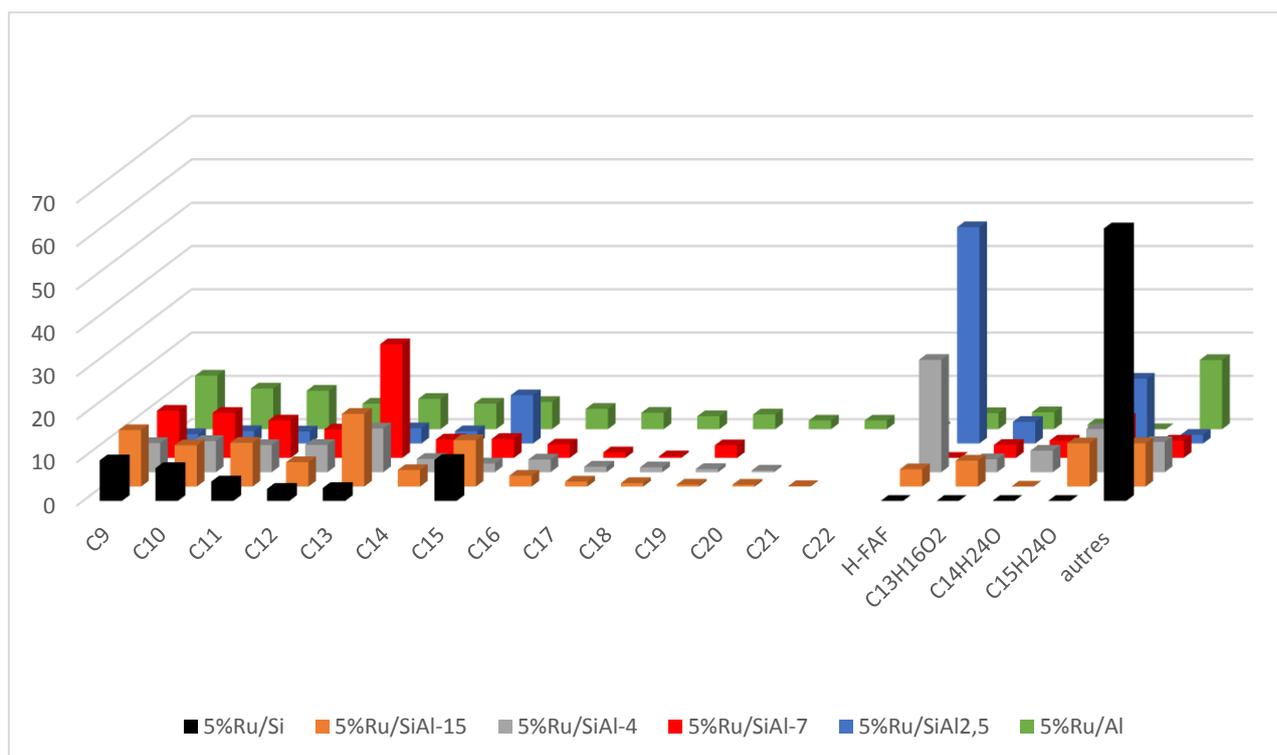
En augmentant la teneur en Ru, la sélectivité vers les hydrocarbures augmente jusqu'à une valeur de 80% pour 5% en Ru, puis diminue très légèrement au-delà de cette teneur.

En conclusion, le 5%Ru a été sélectionnée comme teneur optimale pour être testée avec les autres oxydes (SiAl-R), dans le but d'étudier l'effet de l'interaction métal/support.

Le **tableau IV-10**, rassemble les résultats des performances catalytiques des catalyseurs 5%Ru supportés sur les oxydes à différents rapports Si/Al.

**TableauIV-10** : Performances catalytiques des catalyseurs 5%Ru supporté sur les différents supports dans la réaction d'hydrodéoxygénation du FAF

Matériaux	Conv (%)	TOF (h <sup>-1</sup> )	Sélectivité en HC (%)		Sélectivité en HCO (%)				
			C <sub>9</sub> -C <sub>16</sub>	C <sub>17</sub> -C <sub>22</sub>	H-FAF	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> O	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	Autres
5Ru/Si	100	0,39	37	0	0	0	0	0	63
5Ru/SiAl-15	100	0,78	72	3	4	6	0	10	5
5Ru/SiAl-4	100	0,51	45	4	26	3	5	10	7
5Ru/SiAl-7	100	0,84	75	5	0	3	4	9	4
5Ru/SiAl-2,5	100	0,29	28	0	50	5	0	15	2
5Ru/Al	100	0,73	65	5	13	4	4	7	2



**Figure IV-16** : Sélectivités des catalyseurs 5%Ru supporté sur les différents oxydes dans la réaction d'hydrodéoxygénation du FAF

- **Interprétation des résultats**

Les résultats obtenus expliquent clairement l'effet de l'interaction métal/support. En commençant par le Ru/Si, 37% des hydrocarbures sont produits contre 0% pour la silice seule (tableau IV-6, volet 1). Cela confirme l'effet positif de la phase métallique.

Les matériaux 5Ru/SiAl-15 et 5Ru/SiAl-7 sont actifs pour la production des hydrocarbures. En effet ils ont montré une meilleure activité avec un TOF de 0,78 et 0,84h<sup>-1</sup> respectivement. Ils présentent également des sélectivités importantes de 78% et 80% respectivement vers les hydrocarbures, dont 72% sont les hydrocarbures de la gamme diesel (C9-C16) et 17% en tridécane C13 pour le 5Ru/SiAl-7, et 75% en (C9-C16) dont 30% en tridécane C13.

Cependant, pour le 5Ru/SiAl-2,5 la sélectivité est beaucoup moins importante en hydrocarbures, avec seulement 28% en (C9-C16) formés contre 50% en H-FAF, et seulement 5% en C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. De plus, il présente un TOF très faible de 0,29h<sup>-1</sup>.

Ces résultats peuvent s'expliquer par la forte activité des particules de ruthénium exposées sur des surfaces importantes (250 et 230 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) pour le 5Ru/SiAl-7 et 5Ru/SiAl-15 respectivement, contre seulement 145 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour le 5Ru/SiAl-2,5.

En effet, un parallèle entre les caractéristiques physico-chimiques des matériaux (détaillées plus haut) et les performances catalytiques indique que la surface, l'acidité et la phase métallique sont des paramètres clés. Un effet de synergie entre eux est obligatoire pour exalter et améliorer l'activité et la sélectivité vis-à-vis de la production de biocarburant de la gamme diesel.

### 3. Conclusion

Les performances catalytiques des catalyseurs ont été testées dans la réaction de l'HDO de la molécule FAF. Les catalyseurs ont montré une très bonne activité catalytique et une excellente sélectivité vers la production des hydrocarbures atteignant une sélectivité de 80% en HC.

Les résultats obtenus ont confirmé et validé le concept de « *la réaction directe* » en « *one pot* », et que sur le même catalyseur, dans le même réacteur et en même temps, plusieurs réactions peuvent avoir lieu :

- les étapes d'hydrogénation
- l'ouverture du cycle furanique
- les étapes de déshydratation
- les étapes d'hydrogénolyse

De plus, nos catalyseurs ont montré de très bonnes performances catalytiques en hydrodéoxygénation des dérivés de la biomasse lingocellulosique et ce en une seule étape. A titre de comparaison, le **tableau IV-12** regroupe plusieurs résultats rapportés dans la littérature concernant la transformation de différentes molécules plateformes en biocarburant, sur une large gamme de catalyseurs. Les résultats sont classés selon le type de processus : en une seule étape d'hydrodéoxygénation comme dans notre travail, ou bien en deux étapes ; une hydrogénation suivie par une désoxygénation.

**Tableau IV-11** : comparaison des résultats de la littérature avec nos résultats.

Entrée	Catalyseur	Substrat / Réacteur	Conditions de réaction		Performances catalytiques			Ref
			T (K)	P (bar)	TOF (h <sup>-1</sup> )	Conversion (%)	Sélectivité HC (%)	
Processus en One pot: hydrodeoxygenation directe								
1	5%Ru/SiAl-7 5%Ru/SiAl-15	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> Réacteur Batch	553	20	0,84 0,78	100 100	80 75	Travail présent
2	0,5%Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> Batch	493	25		100	22	[15]
3	1%Pt/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> Batch	533	50		100	56	[28]
4	5%Pd/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5%Pd/H-ZSM-5 5%Pd/H-β	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> , En continu	533	60		100 100 100 100	5,6 6 90 60	[21]
5	3%Pd/C	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> En continu	623	50		100	21	[29]
6	5%Ru/HY	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> , Batch	523	40		91	30	[30]
7	5%Pd/C+Eu(OTf) <sub>3</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> Batch	473	40		100	73	[24]
8	4.30%Ru/SBA-15 4%Ru/TiO <sub>2</sub> 3,34%Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10%Ru/MCM-41	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O Batch	573	44		4 4 9 16	22 20 5 53	[31]
Processus en deux étapes: hydrogenation suivie par désoxygénation								
9	4%Pt/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> En continu	533	62		100	91	[32]
10	1%Pt/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> Batch	533	50		100	83	[28]
11	5%Ru/H-ZSM-5	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> En continu	573	60		100	97	[20]

Nos résultats (entrée 1) peuvent être directement comparés avec les résultats obtenus dans les entrées 2 et 3, avec une sélectivité nettement orientée vers les hydrocarbures.

Le processus en deux étapes est beaucoup plus productif en termes de sélectivité vers les hydrocarbures (entrées 9-11), mais compte tenu des avantages technologiques et économiques, le processus en une seule étape sera plus prisé par les industriels. En effet, nos performances catalytiques sont très proches des meilleurs résultats obtenus sur un processus en deux étapes (entrées 9 et 10).

## Références

- [1] F. Hao, J. Zhong, P.-L. Liu, K.-Y. You and H.-A. Luo, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 363 (2012) 41.
- [2] M. Jacquemin, D. Hauwaert, D.P. Debecker and E.M. Gaigneaux, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 416 (2016) 47.
- [3] L. Zhong, M. Fanhui, R. Jun, H. ZHENG and X. Kechang, *Chinese Journal of Catalysis*, 29 (2008) 643.
- [4] G. Busca, *Advances in catalysis* 57 (2014) 319.
- [5] H. Vrubel, K.J. Ciuffi, G.P. Ricci, F.S. Nunes and S. Nakagaki, *Applied Catalysis A: General*, 368 (2009) 139.
- [6] O. Saber and H.M. Gobara, *Egyptian Journal of Petroleum*, 23 (2014) 445.
- [7] M. Nguefack, A.F. Popa, S. Rossignol and C. Kappenstein, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5 (2003) 4279.
- [8] G. Busca, *Advances in Catalysis*, 57 (2014) 319.
- [9] T.K. Phung and G. Busca, *Catalysis Communications*, 68 (2015) 110.
- [10] M.A. Figueiredo, A.L. de Faria, M. das Dores Assis and H.P. Oliveira, *Journal of non-crystalline solids*, 351 (2005) 3624.
- [11] S El-Korso, I. Khaldi, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, F. Thibault-Starzyk, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 394 (2014) 89.
- [12] K. Góra-Marek and J. Datka, *Applied Catalysis A: General*, 302 (2006) 104.
- [13] E.J. Hensen, D.G. Poduval, V. Degirmenci, D.J.M. Ligthart, W. Chen, F.O. Maugé, M.S. Rigutto and J.R.v. Veen, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 21416.
- [14] M. Caillot, A. Chaumonnot, M. Digne and J.A. Van Bokhoven, *ChemCatChem*, 6 (2014) 832.
- [15] L. Faba, E. Díaz, A. Vega and S. Ordóñez, *Catalysis Today*, 269 (2016) 132.
- [16] R. Ramos, Z. Tišler, O. Kikhtyanin and D. Kubička, *Catalysis Science & Technology*, 6 (2016) 1829.
- [17] S. Ulfa, A. Mahfud, S. Nabilah and M. Rahman, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 2017.
- [18] C. Thomazeau, C. BOYER, *technique de l'ingénieur* (2011).
- [19] A. Feliczak-Guzik, P. Szczyglewska and I. Nowak, *Catalysis Today*, 325 (2019) 61.
- [20] B. Pholjaroen, N. Li, J. Yang, G. Li, W. Wang, A. Wang, Y. Cong, X. Wang and T. Zhang, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (2014) 13618.
- [21] J. Yang, N. Li, S. Li, W. Wang, L. Li, A. Wang, X. Wang, Y. Cong and T. Zhang, *Green Chemistry*, 16 (2014) 4879.
- [22] R. Ramos, Z. Tišler, O. Kikhtyanin and D. Kubička, *Applied Catalysis A: General*, 530 (2017) 174.
- [23] H. Wang, H. Wang, E. Kuhn, M.P. Tucker and B. Yang, *ChemSusChem*, 11 (2018) 285.
- [24] J. Keskiaväli, P. Wrigstedt, K. Lagerblom and T. Repo, *Applied Catalysis A: General*, 534 (2017) 40.
- [25] S. Wang, V. Vorotnikov and D.G. Vlachos, *Green Chemistry*, 16 (2014) 736.
- [26] A.A. Dwiatmoko, L. Zhou, I. Kim, J.-W. Choi, D.J. Suh and J.-M. Ha, *Catalysis Today*, 265 (2016) 192.
- [27] J. Li, Z. Liu and R. Wang, *J Colloid Interface Sci*, 531 (2018) 204.
- [28] Y. Li, X. Huang, Q. Zhang, L. Chen, X. Zhang, T. Wang and L. Ma, *Applied Energy*, 160 (2015) 990.
- [29] A. Corma, O. de la Torre and M. Renz, *Energy & Environmental Science*, 5 (2012) 6328.

- [30] H. Wang, H. Ruan, M. Feng, Y. Qin, H. Job, L. Luo, C. Wang, M.H. Engelhard, E. Kuhn and X. Chen, *ChemSusChem*, 10 (2017) 1846.
- [31] C. Newman, X. Zhou, B. Goundie, I.T. Ghampson, R.A. Pollock, Z. Ross, M.C. Wheeler, R.W. Meulenberg, R.N. Austin and B.G. Frederick, *Applied Catalysis A: General*, 477 (2014) 64.
- [32] R. Xing, A.V. Subrahmanyam, H. Olcay, W. Qi, G.P. van Walsum, H. Pendse and G.W. Huber, *Green Chemistry*, 12 (2010) 1933.



---

*Discussion et conclusion  
générale*

---

Notre projet est consacré à la valorisation des dérivés de la biomasse lignocellulosique, le FAF, en biocarburants par le processus d'hydrodeoxygenation en one-pot catalysé par des matériaux à base de métaux supportés.

Au-delà du résultat proprement dit, qui en soit est très satisfaisant, nous avons souhaité, dans une approche plus fondamentale, comprendre le chemin réactionnel aboutissant aux différentes molécules identifiées lors de cette étude.

Le défi de notre projet était de réaliser le processus d'hydrodeoxygenation en one-pot (une seule étape), alors qu'il est plus couramment décrit dans la littérature en deux étapes consécutives [2, 10, 11]. Mais si le processus en one-pot présente d'évidents avantages de gain d'argent, de temps et d'énergie, entre autres par la suppression des étapes de filtration, séparation et purification, il est néanmoins plus complexe puisqu'une multitude de réactions prennent lieu parallèlement et/ou consécutivement.

A la lumière des résultats obtenus dans ce travail et notamment l'identification par GC-SM d'un grand nombre de molécules formées ainsi que les résultats décrits dans la littérature, nous avons tenté de décortiquer le processus d'HDO, identifier les réactions qui ont lieu afin d'expliquer la formation des différents produits de la réaction.

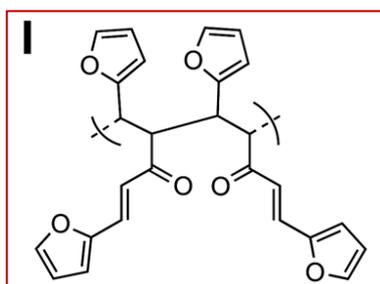
D'une part, l'élimination d'oxygène peut avoir lieu par une réaction de déshydratation suivie par une hydrogénation. Cette réaction, qui produit de l'eau, nécessite la présence de (i) sites acides de Brønsted sur lesquels s'effectue la déshydratation, et (ii) de sites métalliques pour l'hydrogénation [10, 12, 13]. Nos résultats montrent que d'autres types de réactions d'élimination d'oxygène peuvent avoir lieu ; comme la décarbonylation de la fonction aldéhyde qui génère du CO. Cette réaction s'effectue en présence de (i) : sites acides de Lewis, sur lesquels s'effectue la décarbonylation, et (ii) de sites métalliques pour l'hydrogénation [14].

D'autre part, l'une des réactions clé du procédé est l'ouverture de l'hétérocycle. Cette réaction s'effectue via une scission de la liaison C-O du cycle, connue sous le nom d'hydrogénolyse. Cette réaction est favorisée par une forte acidité, principalement l'acidité de Brønsted [6]. L'hydrogénolyse est suivie par une hydrogénation sur les sites métalliques.

Néanmoins, l'hydrogénation complète du cycle furanique peut avoir lieu aussi, et par des contraintes stériques, en parallèle avec l'hydrogénolyse de la liaison C-O du cycle. Dans notre cas, cette réaction n'est pas souhaitable puisqu'elle va stopper l'évolution de la réaction vers la formation des produits désirés (hydrocarbures).

Rappelons que d'après le test à blanc, le processus est initié par le H-FAF (le FAF hydrogéné partiellement au niveau des insaturations aliphatiques). Ce produit étant obtenu sous les conditions thermiques.

Par ailleurs, bien que le réactif de départ contienne 13 carbones, des produits allant du C9 au C22 ont été détectés, ce qui implique des réactions secondaires de coupure et de formation de liaisons C-C. La production des hydrocarbures à longue chaîne de carbones  $> C_{13}$ , est expliquée par la formation des précurseurs lourds formés durant le processus de l'HDO. Néanmoins, H. Olcaly et al. [10] ont suggéré que de tels précurseurs pourraient également être formés pendant la synthèse du FAF ou bien durant son stockage. Ils suggèrent qu'en présence de NaOH, et durant la réaction de la condensation, la molécule du FAF peut se polymériser avec une autre molécule de FAF via une réaction d'addition de Michael (**Figure 1**) donnant naissance à la formation des molécules plus lourdes. Cette réaction peut avoir lieu via la formation d'une liaison C-C entre un carbone en position  $\alpha$  d'une molécule FAF et un carbone en position  $\beta$  (par rapport au groupement carbonyle) d'une autre molécule FAF. Cependant, dans notre travail cette possibilité est exclue. En effet, les analyses GC-SM et RMN confirment la pureté de notre produit. Il est à noter aussi qu'avant chaque test catalytique, une analyse GC est indispensable afin de vérifier la pureté du FAF. Nous pouvons donc affirmer que la formation des produits lourds ( $> C_{13}$ ) s'effectue durant le processus d'hydrodéoxygénation.



**Figure 1** : polymérisation des molécules de FAF [10]

La présence de sites acides favorise les réactions secondaires telles que la condensation, qui est catalysée par les sites acides de Brønsted [2]. Ce qui est sûrement notre cas, puisque nos catalyseurs présentent une acidité de Brønsted et ce même à 300°C.

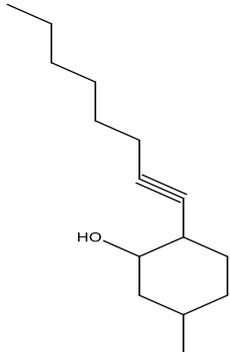
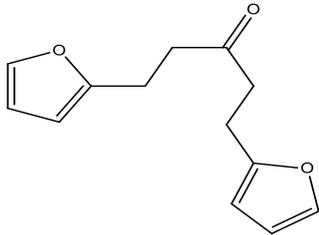
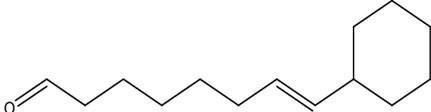
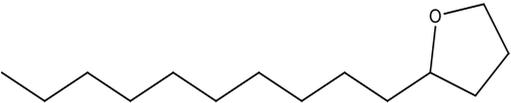
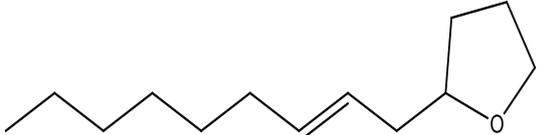
Par ailleurs, le milieu de la réaction, les conditions thermodynamiques, et la présence d'un catalyseur acide, conduisent aussi à l'hydrocraquage catalytique [2, 15] qui est aussi favorisé dans notre cas. L'hydrocraquage peut avoir lieu, soit (i) après la formation des hydrocarbures conduisant à la

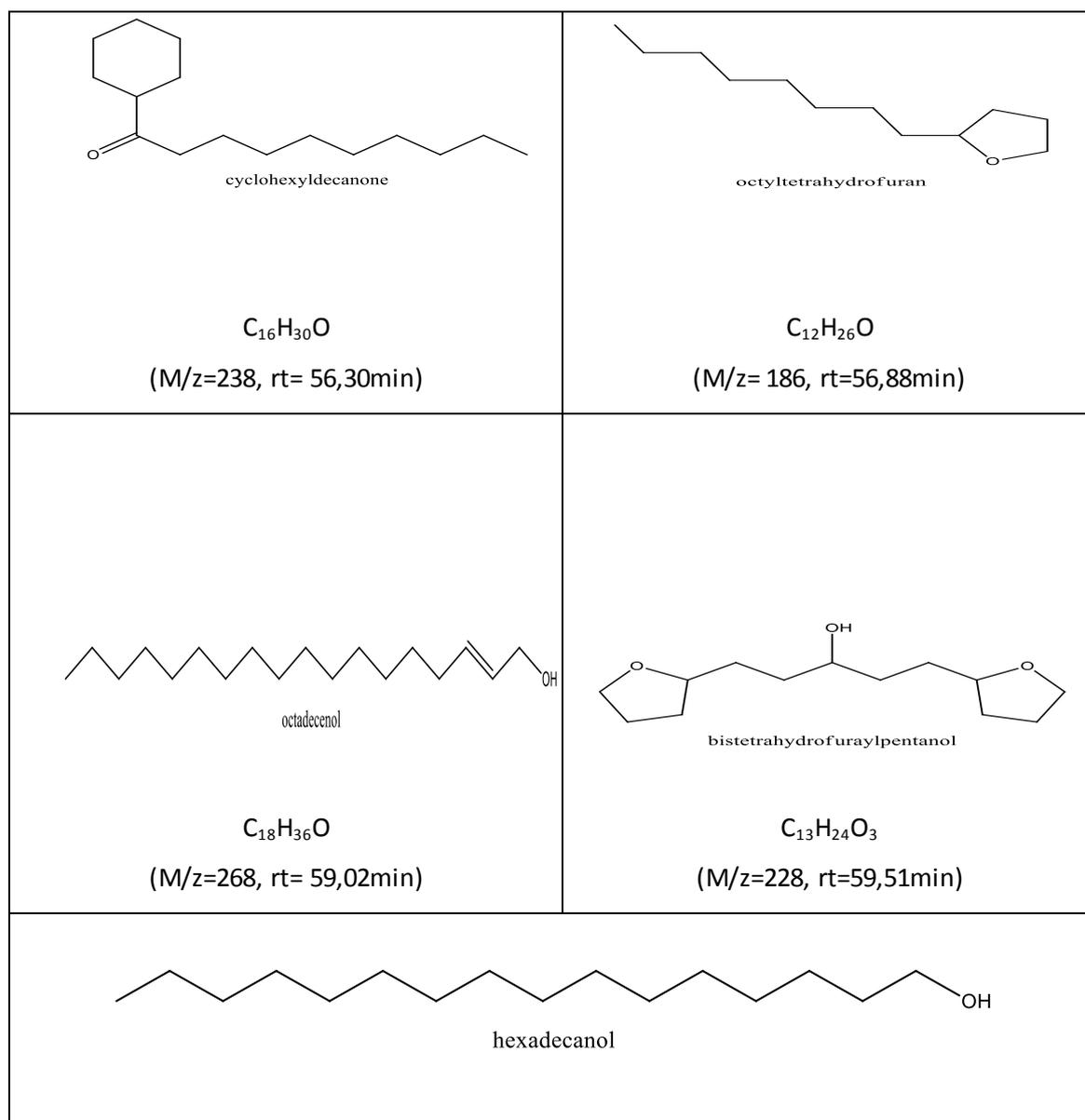
formation des hydrocarbures plus légers, ce qui explique la formation de la gamme de C9-C12, soit (ii) l'hydrocraquage de la molécule H-FAF et dans ce cas, il y aura la formation de nouveaux produits oxygénés plus légers. Néanmoins dans ce cas-là, l'hydrocraquage de la molécule H-FAF se fait à la ramification adjacente au cycle de furane [16]. Les composés oxygénés ainsi formés peuvent subir des réactions de couplage conduisant à la formation d'autres produits à haute valeur ajoutée qui peuvent servir par la suite comme des précurseurs. Les réactions de cyclo-addition peuvent aussi avoir lieu via des réactions de Diels Alder à basse température durant l'hydrogénation ( $T=80-140^{\circ}\text{C}$ ) [10]. Par conséquent, sous les conditions opératoires de la réaction de l'HDO, d'autres réactions secondaires peuvent avoir lieu, conduisant à la formation de produits plus légers et plus lourds que le réactif de départ.

L'ensemble des étapes citées plus haut forment le chemin réactionnel du processus global HDO, menant à la production des hydrocarbures. Toutefois, la succession et la cinétique restent à discuter.

Dans le tableau 12 sont regroupés quelques produits oxygénés identifiés par GC-SM, utilisant les différents fragments donnés par la SM et par l'aide de la base de données NIST fournie par le logiciel MS Workstation 8.

**Tableau 12** : composés oxygénés identifiés par GC-SM

Produits oxygénés	
 <p>5-methyl-2-(oct-1-yn-1-yl)cyclohexanol C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O</p> <p>(M/z=220, r<sub>t</sub>= 54,63min)</p>	 <p>1,5-di(furan-2-yl)pentan-3-one C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub></p> <p>(M/z=218, r<sub>t</sub>=49,63min)</p>
 <p>8-cyclohexyloct-7-enal C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O</p> <p>(M/z=208, r<sub>t</sub>= 39,42min)</p>	 <p>(2E,4E,9E,11E)-trideca-2,4,9,11-tetraenedial C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O</p> <p>(M/z= 204, r<sub>t</sub>=37,52min)</p>
 <p>hexadecenol C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O</p> <p>(M/z =240, r<sub>t</sub>= 51.31 min)</p>	 <p>decyltetrahydrofuran C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O</p> <p>(M/z=212, r<sub>t</sub>= 52,10)</p>
 <p>methylnonenyl tetrahydrofuran C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O</p> <p>(M/z= 210, r<sub>t</sub>=52,89 min)</p>	 <p>nonenyltetrahydrofuran C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O</p> <p>M/z=196, r<sub>t</sub>= 54.39min)</p>



### Chemin réactionnel

A partir de nos résultats obtenus, des composés oxygénés et hydrocarbures identifiés, ainsi que les résultats rapportés dans la littérature nous proposons un chemin réactionnel qui explique la formation des différents précurseurs et par conséquent les hydrocarbures correspondants.

Comme il est mentionné ci-dessus, la réaction est initiée par la formation de l'H-FAF (A), formé par l'hydrogénation de la liaison aliphatique C=C. Cette étape s'effectue rapidement et au début de la réaction sous les conditions thermiques. Cependant, l'hydrogénation des liaisons C=C du furane sont en compétition avec l'hydrogénation de la liaison C-O.

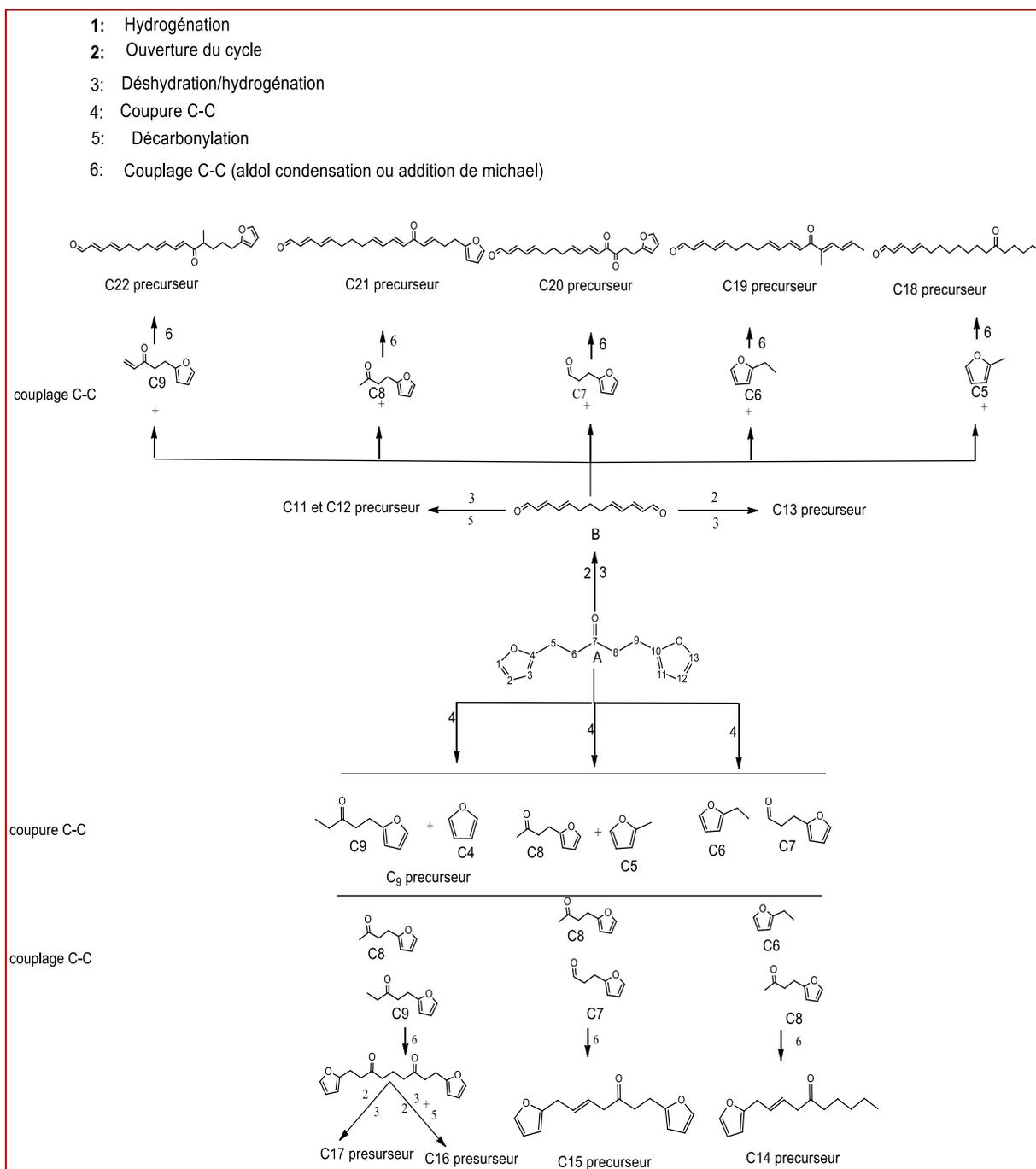
Le produit (A) ainsi formé, peut subir une réaction d'ouverture de cycle et produire un di-al (B), considéré comme précurseur de formation du tridécane C13, par une hydrogénation complète suivie par une déshydratation/hydrogénation.

En outre, le dodécane et l'undécane sont aussi formés. Leurs formations sont expliquées par une réaction de décarbonylation des groupements carbonyle finaux du produit (B), ce qui conduit à la formation de C11. Alors que le C12 peut être formé via une décarbonylation d'un groupement carbonyle et une déshydratation/hydrogénation de l'autre groupement.

D'autre part, et sous les conditions expérimentales, différentes coupures de la liaison C-C peuvent prendre place à différents sites du composé initial (A). La combinaison des différentes molécules obtenues conduit à la formation d'une nouvelle coupe d'alcane, supérieurs et inférieurs au C13. La première coupure peut être effectuée entre le carbone numéro 4 et le carbone numéro 5 pour former le cycle furane C4 et un composé à 9 carbones C9. Cette coupure explique la formation du nonane (l'alcane le plus court détecté durant le procédé), par une réaction d'HDO.

Une autre possibilité peut avoir lieu entre le carbone C5 et C8 pour former des composés à C5 et C8, même chose entre le carbone C5 et C6 donnant lieu à des produits en C7 et C6. La combinaison entre les différentes molécules produites s'effectue via des réactions de couplage C-C (condensation ou par addition de Michael).

Les composés ainsi formés peuvent subir plusieurs réactions comme il est mentionné dans le schéma et produire de nouvelles coupes d'alcane C9-C12 et C14-C22.



En conclusion, rappelons que, dans le cadre de la valorisation des dérivés de la biomasse lignocellulosique en biocarburants, l'objectif de cette thèse est la production de biocarburant à partir du FAF, via le processus d'hydrodeoxygenation en one-pot catalysé par des matériaux à base de métaux supportés. La réalisation du procédé en one pot, présente le défi de notre étude.

Dans un premier lieu, nous avons synthétisé une série d'oxydes mixtes, la silice-alumine, à plusieurs rapports Si/Al = 2,5 ; 4 ; 7 et 15, plus les oxydes parents, SiO<sub>2</sub>, et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, par la méthode sol-gel. Les oxydes ont été préparés séchés et calcinés sous O<sub>2</sub> à 500°C. Les oxydes présentent une structure

mésoporeuse amorphe de la silice, et ils présentent des surfaces spécifiques importantes comprises entre 128 et 524 m<sup>2</sup>/g. La présence des espèces monomériques de silanol Si-OH et les silanol terminaux, ont été confirmés par IR. La vérification de la zone de vibrations des hydroxyles OH ( $\nu$ OH) par IRTF a révélé l'existence des hydroxyles de surfaces typiques à l'alumine  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La présence des espèces polymériques Si-OH-Al, porteurs de l'acidité de Brønsted a été également confirmée. Par ailleurs, la détermination de la nature des sites acides a été réalisée par adsorption de la pyridine suivie par IR. L'analyse a montré la coexistence des sites acides de Lewis et de Brønsted, l'acidité de Lewis étant portée par les cations Al<sup>3+</sup> dans le réseau de la silice alumine. L'introduction de l'alumine au réseau de la silice mène à la formation des sites acides de Brønsted. L'estimation quantitative du nombre total de sites acides et qualitative de la force de ces sites a été mesurée à 150°C et 300°C respectivement, nous permettant d'établir un classement : SiAl-7 > SiAl-4 > SiAl-2,5 > SiAl-15.

Par la suite, l'activité catalytique des oxydes a été testée sur la réaction de l'HDO du FAF en présence de H<sub>2</sub> à 280°C en utilisant le méthanol comme solvant. Les oxydes ont orienté la réaction vers la production majoritaire de FAF partiellement hydrogéné (H-FAF) avec d'autres produits à différents degrés d'oxydation. En présence de SiAl-2,5 ; SiAl-7 et Al, le processus est allé plus loin en donnant des hydrocarbures et des produits oxygénés à haute valeurs ajoutée.

La formation de ces produits confirme la réalisation de différentes étapes du processus ; l'ouverture du cycle et les étapes de déshydratation/hydrogénation. Toutefois, les sites acides ne sont pas suffisants à eux seuls pour catalyser l'ensemble du processus d'hydrodéoxygénation et l'amener jusqu'à la transformation du réactif FAF en hydrocarbures. Une catalyse bifonctionnelle comportant une fonction acide et une fonction métallique s'impose.

Aussi, le ruthénium a été sélectionné pour être déposé sur les oxydes silice-alumine (à l'issue de tests préliminaires). D'une part, l'étude de l'effet de la teneur en Ru a révélé 100% de conversion du FAF dans tous les cas. De plus, la sélectivité vers la production des hydrocarbures, de C<sub>9</sub> à C<sub>22</sub>, augmente avec la teneur en Ru jusqu'à 5%. Au-delà de cette teneur, une légère diminution de la sélectivité a été remarquée. D'autre part, l'interaction métal/support a également été étudiée avec une nouvelle série de matériaux contenant 5% en Ru déposés sur les différents oxydes étudiés. Pour l'ensemble des matériaux testés, l'activité catalytique en HDO des oxydes a été exaltée par l'ajout du métal. Aussi, une bonne sélectivité vers la production des hydrocarbures a été observée.

Un optimum a été révélé pour le catalyseur 5Ru/SiAl-7 qui conduit à la formation de 80 % d'hydrocarbures, dont 75% sont dans la gamme Diesel et kérosène (C<sub>9</sub>-C<sub>16</sub>) avec 30% en tridécano C<sub>13</sub>.

L'objectif principal de notre étude a été atteint en produisant à 80% un mélange d'hydrocarbures répondant aux critères de biocarburant de gamme Diesel et kérosène.

En perspectives, nous envisageons, d'un point de vue fondamental, de faire une étude approfondie sur la cinétique de la réaction, en élucidant les étapes intermédiaires de la réaction par des techniques in situ. Cette étude permettra d'établir un mécanisme réactionnel inconnu à ce jour dans la littérature.

Nous pensons également développer nos connaissances sur la GC et GC-MS pour créer une base de données contenant les très nombreuses molécules pouvant intervenir dans cette réaction, à l'usage des futurs chercheurs du laboratoire.

D'autre part et d'un point de vue appliqué, nous travaillerons sur l'amélioration des performances catalytiques des matériaux à base de ruthénium pour approcher une sélectivité de 100% en biocarburants. Ce point est important d'un point de vue industriel parce qu'il permettra d'éviter une étape de séparation/purification du biocarburant, représentant ainsi un avantage économique indéniable.

Enfin, la valorisation des dérivés de la biomasse lignocellulosique en biocarburant est un sujet à la pointe de l'actualité, mais nouveau au niveau de notre laboratoire. Ce projet de thèse nous a offert une formation complète sur une échelle technique allant de la mise en œuvre du dispositif expérimental pour réaliser les tests catalytiques, la mise au point des conditions opératoires du procédé jusqu'à la mise au point des analyses performantes GC-SM pour identifier l'ensemble des produits de la réaction et valider un bilan matière de 100%. Forts de cette expérience, nous espérons dans l'avenir passer à l'échelle pilote.

## Références

- [1] L. Faba, E. Díaz, A. Vega and S. Ordóñez, *Catalysis Today*, 269 (2016) 132.
- [2] Y. Li, X. Huang, Q. Zhang, L. Chen, X. Zhang, T. Wang and L. Ma, *Applied Energy*, 160 (2015) 990.
- [3] J. Yang, N. Li, S. Li, W. Wang, L. Li, A. Wang, X. Wang, Y. Cong and T. Zhang, *Green Chemistry*, 16 (2014) 4879.
- [4] A. Corma, O. de la Torre and M. Renz, *Energy & Environmental Science*, 5 (2012) 6328.
- [5] H. Wang, H. Ruan, M. Feng, Y. Qin, H. Job, L. Luo, C. Wang, M.H. Engelhard, E. Kuhn and X. Chen, *ChemSusChem*, 10 (2017) 1846.
- [6] J. Keskinvalli, P. Wrigstedt, K. Lagerblom and T. Repo, *Applied Catalysis A: General*, 534 (2017) 40.
- [7] C. Newman, X. Zhou, B. Goundie, I.T. Ghampson, R.A. Pollock, Z. Ross, M.C. Wheeler, R.W. Meulenberg, R.N. Austin and B.G. Frederick, *Applied Catalysis A: General*, 477 (2014) 64.
- [8] R. Xing, A.V. Subrahmanyam, H. Olcay, W. Qi, G.P. van Walsum, H. Pendse and G.W. Huber, *Green Chemistry*, 12 (2010) 1933.
- [9] B. Pholjaroen, N. Li, J. Yang, G. Li, W. Wang, A. Wang, Y. Cong, X. Wang and T. Zhang, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (2014) 13618.
- [10] H. Olcay, A.V. Subrahmanyam, R. Xing, J. Lajoie, J.A. Dumesic and G.W. Huber, *Energy Environ. Sci.*, 6 (2013) 205.
- [11] R. Ramos, Z. Tišler, O. Kikhtyanin and D. Kubička, *Applied Catalysis A: General*, 530 (2017) 174.
- [12] G.W. Huber and J.A. Dumesic, *Catalysis Today*, 111 (2006) 119.
- [13] R. Ramos, Z. Tišler, O. Kikhtyanin and D. Kubička, *Catalysis Science & Technology*, 6 (2016) 1829.
- [14] P. Mäki-Arvela, J. Hájek, T. Salmi and D.Y. Murzin, *Applied Catalysis A: General*, 292 (2005) 1.
- [15] T.K. Phung and G. Busca, *Catalysis Communications*, 68 (2015) 110.
- [16] X. Hu, R.J. Westerhof, L. Wu, D. Dong and C.-Z. Li, *Green Chemistry*, 17 (2015) 219.

---

*Publication*

---

## RESEARCH ARTICLE

# Highly efficient catalytic one-pot biofuel production from lignocellulosic biomass derivatives

Wahiba Bendeddouche | Sumeya Bedrane  | Asma Zitouni | Redouane Bachir

Laboratory of Catalysis and Synthesis in Organic Chemistry, Chemistry Department, University of Tlemcen, Tlemcen, Algeria

**Correspondence**

Sumeya Bedrane, Laboratory of Catalysis and Synthesis in Organic Chemistry, Chemistry Department, University of Tlemcen, BP 119–13000 Tlemcen, Algeria. Email: sumeya.bedrane@univ-tlemcen.dz

**Funding information**

Direction Générale de la Recherche Scientifique et du Développement Technologique

**Summary**

In the perspective of a cleaner and better world, the research of eco-responsible energy systems is an obligation. Biofuels are from the most interesting ways to reduce air pollution without major changes in nowadays vehicles technology. The paper deals with the transformation of lignocellulosic biomass derivative furfural acetone furfural into Jet and Diesel biofuel. The reaction was carried out upon a one pot process including ring opening, hydrogenation and deoxygenation. It was catalyzed by ruthenium supported on silica-alumina catalysts which were prepared and fully characterized using X-ray diffraction, nitrogen adsorption/desorption, Fourier Transform Infrared spectroscopy and thermal analysis. Bare silica-alumina oxides were only able to partially or totally hydrogenate aliphatic bonds almost without oxygen removing. Whereas supported ruthenium catalysts with different loadings did lead to the production of liquid hydrocarbons with a Turnover Frequency of  $0.84 \text{ hour}^{-1}$  and selectivity up to 80%. A general reaction pathway was proposed including all the reaction products identified by gas chromatography coupled with mass spectroscopy.

## 1 | INTRODUCTION

Since prehistoric times, wood has been used as a source of energy; heating, cooking and lighting. Indeed, the use of wood to produce pressurized steam for the operation of machines by Denis Papin in the 17th century is the beginning of the industrial revolution. Nowadays, dry biomass, household waste, forest residues, solid organic waste, and wood industry waste can meet, at least partially, the heat demand in different sectors of human activities, particularly as a biofuel for the boilers.<sup>1,2</sup>

Moreover, unlike other renewable energy resources, biomass can be converted directly into liquid fuels; called biofuels. It helps to meet transportation sector energy needs. These second generation biofuels are made exclusively from non-food resources, such as lignocellulose.

Indeed, lignocellulose, containing hemicellulose and cellulose, can afford access to platform chemicals, such as furfural and 5-hydroxymethylfurfural following a

catalytic dehydration of sugars under mild conditions.<sup>3,4</sup> Subsequently these adducts can be translated into fuels through hydrodeoxygenation/hydrogenation.<sup>5,6</sup> However, the resulting products, linear C5–C6 hydrocarbons, have very poor performances as fuels. In this respect, C–C coupling of this compounds with ketones via aldol condensation seems necessary to increase the carbon number of organic molecules ( $\geq \text{C}13$ ), that we consider as precursor for liquid alkanes, in order to obtain high-quality diesel fuels.<sup>4,5,7</sup> Furfural is a 5-carbons molecule ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$ ) obtained via dehydration of xylose and arabinose that are derived from lignocellulosic biomass through acid treatment. Aldol condensation of furfural with acetone leads to a C13 compound named furfural-acetone-furfural (FAF) or 1,5-bis(2furanyl)-1,4-pentadiene-3-one. This adduct can be considered as a tridecane precursor, which is a linear liquid alkane in the range of diesel fuels. Nevertheless, these compounds are generally highly oxygenated compared with petroleum,

and their transformation into liquid hydrocarbon fuels goes through oxygen removal reactions. Currently, hydrodeoxygenation (HDO) can be considered as a promising process for biofuel upgrading. This technology leads high added value products having an H/C ratio higher than O/C ratio by the transformation of oxygenated and aromatic compounds, which can even be converted into hydrocarbons.<sup>8</sup>

Furthermore, during hydrodeoxygenation, aldol condensation adducts are subject to several reactions which occur in the same time and under the same conditions. These reactions are hydrogenation, ring opening and dehydration/hydrogenation steps. HDO reaction occurs at high temperatures (150°C–450°C) and high H<sub>2</sub> pressure<sup>9</sup> upon bifunctional catalysts, containing both metal and acid sites.<sup>6,10–13</sup>

Therefore, due to its complexity, most researchers have studied the HDO process of FAF as two independent steps, that is, carrying out the hydrogenation step firstly then deoxygenation of hydrogenated adducts.<sup>4,11,12</sup> Recently, some authors have studied the process as a one step.<sup>14,15</sup> For the obvious economic advantage of the one-pot process when transferred to industry, we selected this more challenging option.

Furthermore, to understand the hydrodeoxygenation pathway of FAF, it seems necessary to understand the role of hydrodeoxygenation parameters, that is, metal, support and metal/support interaction, thermodynamic conditions etc. However, hydrogenation process of C=C aliphatic bonds may take place under thermodynamic conditions and is kinetically favorable over C=O bond hydrogenation.<sup>6,16,17</sup> While steric hindrance can limit the rate toward C=C hydrogenation and favor C=O hydrogenation. Also steric constraints caused by furanic rings can reduce the hydrogenation of C=C bonds of furan ring.<sup>18</sup> However, it was reported that ring opening takes place via non-saturated rings because of its lower energy barriers compared to saturated ones.<sup>13,19</sup> Furthermore, ring opening is an important step that we consider as the key step in the HDO process and generally is the complicated step in the HDO process. This reaction occurs through C–O scission and upon strong acid sites.<sup>20,21</sup> Dumesic et al reported that the ring opening reaction proceeds via protonation of furan by Brønsted acidic Rh ReOx-H clusters<sup>22,23</sup> The obtained carbenium ion undergoes hydrogenation over Rh to form the corresponding alcohol. Tuteja et al, studied an acidic zirconia phosphate supported Pd catalyst to open the furan ring of HMF. However, under hydrodeoxygenation conditions, the carbonyl groups in furfural are reactive and can impose concurrent selectivity and give rise to side reactions such as reduction of oxygenated side groups etherification and saturation of furan ring. Gilkey et al, investigate the ring opening of 2,5-dimethylfuran (DMF) and oxygenated

furanic compounds on Ru/C catalysts in order to produce 2-hexanone and 2-hexanol.<sup>13,24</sup> The major compound obtained was the fully hydrogenated DMF. This result suggests that monometallic surfaces are inefficient for furan ring opening and that the reaction needs multiple types of active sites.

The same group demonstrated that ring opening and ring saturation occur in parallel, and DMF adsorbed on Ru particles is a common intermediate for the reaction products. So saturated furanic ring can inhibit the HDO reaction which will be limited at this stage.<sup>6</sup> Moreover, the introduction of some acidity in the support, and the resulting metal/support interaction lead to a complete hydrodeoxygenation of aldol condensation adducts.

In this context, the main objective of this contribution is to produce diesel and jet biofuel with a high cetane number via a one-pot hydrodeoxygenation process. To achieve this concern, several homemade catalytic materials were synthesized and evaluated in biofuel production in order to reach the optimal combination between ruthenium metallic sites, silica-alumina acid sites and metal/support interactions.

## 2 | EXPERIMENTAL

### 2.1 | Materials

Ruthenium acetylacetonate ( $[C_5H_7O_2]_3Ru$ ), aluminum tri-sec butoxide ( $[C_4H_9O]_3Al$ ) and tetraethylorthosilicate ( $[C_2H_5O]_4Si$ ) were purchased from Aldrich.

### 2.2 | Catalysts synthesis

#### 2.2.1 | Supports preparation

In order to prepare 1 g of SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with various ratio (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 15, 7, 2.5), a sol-gel method was used.<sup>25</sup> Tetraethylorthosilicate was dissolved in ethanol and added to a solution of tetraethyl orthosilicate heated at 75°C under a vigorous stirring. To hydrolyze the mixture, distilled water was added leading to the formation of a transparent gel instantly.

The mixture was aged for 24 hours at 80°C in a sand bath.

Finally, the obtained gel was dried for 24 hours at 120°C and calcined at 500°C for 2 hours (1.5°C.min<sup>-1</sup>). For the rest of this work, the abbreviation SiAl-R will be used for SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxides (R indicates the molar ratio SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Parent oxide SiO<sub>2</sub> was also prepared using the same method for comparison. It will be noted Si.

## 2.2.2 | Ru/SiAl preparation

All of the ruthenium catalysts under study, x%Ru/SiAl-R (with x meaning the metal loading = 0.5%, 2%, 5% and 7%, and R is the SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio = 15, 7, and 2.5) were prepared by wetness impregnation.<sup>26</sup> Firstly, the metal precursor was dissolved in acetone then the mixture was added to the support solution, stirred for 24 hours at room temperature. The obtained solids were dried at 120°C for 24 hours.

The obtained solids were calcined at 150°C for 2 hours, and then reduced for 2 hours at 400°C under H<sub>2</sub>.

## 2.3 | Catalysts characterization

Morphological properties were determined by nitrogen physisorption at 77 K in a Quantachrome instruments NOVA 1000e, analyzer using the BET method for the specific surface area, pore volume and diameter. Fourier Transform Infrared spectra were recorded on an Agilent Technologies Cary 600 series FTIR spectrometer, with KBr disks. The spectra were collected in the wavenumber range of 4000 to 500 cm<sup>-1</sup>. X-ray powder diffraction (XRD) analyses were carried out on a Rigaku Miniflex600 powder X-ray diffractometer. The diffractograms were recorded with a CuK $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$ ) in the range  $2\theta = 10^\circ$  to  $90^\circ$ , with a step of  $0.02^\circ$  and an acquisition time of 1 second. For acidity measurements, analysis of pyridine adsorption was followed using an Agilent Technologies Cary 600 series FTIR spectrometer, equipped with ATR accessory. The analysis was carried using 0.17 mg of sample at 150°C, 250°C, 300°C, 400°C as described earlier.<sup>27,28</sup> The amount of acid sites on the sample was calculated by measuring the areas of adsorbed pyridine peaks at different temperatures. Thermogravimetric-differential thermal analyses TGA-DTA experiments were performed using a NETZSCH SDT Q600, equipped with a furnace temperature controller system. For each test, 38 mg of the sample was placed in an alumina crucible and then introduced inside the furnace. All the samples were analyzed in the temperature interval 50°C to 700°C.

## 2.4 | Aldol condensation

Aqueous phase aldol condensation of furfural with acetone was carried out in a round bottom glass boiling flask. The reactor was loaded with a solution of furfural (2 mol, Sigma-Aldrich) and acetone (1 mol, Sigma-Aldrich). Then 33% of NaOH solution was added dropwise. The mixture was magnetically stirred for

4 hours at room temperature. The products of the reaction were separated on a separatory funnel into organic and aqueous phases.

## 2.5 | Catalysts performances

Catalytic performances of each material were measured for the hydrodeoxygenation reaction (HDO) of 1,5-bis(2-furyl)-1,4-pentadiene-3-one (FAF). The experiment was carried out in 0.16 L stirred batch autoclave reactor (PARR INSTRUMENT COMPAGNY MOLINE 1L USA) equipped with a temperature controller and a back-pressure regulator. The reactor was loaded with 0.4 L of methanol as a reaction solvent, 0.5 g of FAF and 0.2 g of the catalyst. The reactor was purged out by nitrogen for three times, and then was pressurized with H<sub>2</sub>, heated to the reaction temperature (280°C), stirred for 24 hours. Reaction products were analyzed by gas chromatography coupled to mass spectrometry (SCION GC-MS System SQ) equipped with capillary column (db-5, with methylphenyl siloxane as stationary phase). Turnover Frequency (TOF), conversion and selectivity were calculated using the following equations:

$$\text{TOF (h}^{-1}\text{)} = \frac{\text{amount of produced HC (mol)}}{\text{Ru active sites (mol)} \times t \text{ (h)}}, \quad (1)$$

$$\text{Conversion (\%)} = \left( \frac{\text{FAF}_{\text{init}} - \text{FAF}_{\text{final}}}{\text{FAF}_{\text{init}}} \right) \times 100, \quad (2)$$

$$\text{Selectivity (\%)} = \left( \frac{P_i}{\sum_i P_i} \right) \times 100, \quad (3)$$

where FAF<sub>init</sub> and FAF<sub>final</sub> indicate the amount of the reactant FAF at the beginning and the end of the reaction respectively (mol).

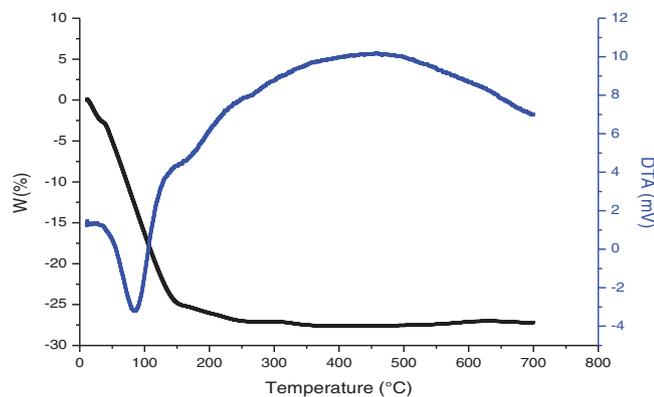
*P<sub>i</sub>* indicates the amount of product *i* (mol).

## 3 | RESULTS

### 3.1 | Characterizations

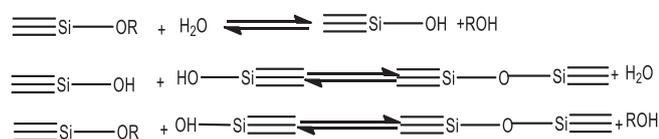
#### 3.1.1 | Thermogravimetric analysis

The TGA-DTA profiles are shown in Figure 1. Samples indicate a well-defined loss, 18%, 22% and 27% respectively, starting at room temperature and ending at 500°C. Beyond of this temperature, the weight loss is attenuated.

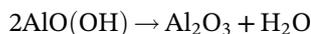


**FIGURE 1** TGA-DTA profiles of SiAl-7 oxide [Colour figure can be viewed at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com)]

For all samples, the DTA curves present an endothermic large pick located at 20°C to 170°C attributed to the elimination of water weakly absorbed and trapped in pores of xerogel and to the loss of ethanol by condensation reactions and polycondensation of silica according to the following scheme proposed by Vruble et al<sup>29</sup>:



At 170°C to 200°C, an exothermic pick corresponding to a 2% weight loss, can be attributed to the elimination of OH and/or to the loss of organic compound linked chemically to the surface.<sup>30</sup> Beyond 200°C, an endothermic pick with a 4% weight loss was observed. It can be assigned to the dehydroxylation reaction<sup>31</sup> to form SiO<sub>2</sub><sup>29,32</sup> and to the transformation of boehmite to alumina γ<sup>33</sup> according to the following equation:



Above 325°C, an exothermic peak was observed accompanied by a slight weight loss of 3 wt%, assigned to a probable process of recrystallization (Figure 1).<sup>31</sup>

### 3.1.2 | N<sub>2</sub> adsorption-desorption

Textural properties of supported and unsupported materials are summarized in Table 1. SiAl bare oxides (with different Si/Al ratio) show high BET surface areas around 400 and 500 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Upon introduction of ruthenium, the surface area and pores volume decrease in all cases, which may be attributed to a partial obstruction of the pores by ruthenium particles leading to a loss of

**TABLE 1** Textural proprieties of silica-alumina based materials

Sample	S (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
Si	500	0.40
SiAl-15	375	0.35
SiAl-7	380	0.24
SiAl-2.5	525	0.63
5%Ru/Si	370	0.20
5%Ru/SiAl-15	230	0.16
5%Ru/SiAl-7	250	0.17
5%Ru/SiAl-2.5	145	0.20

Note: SiAl-R (R = SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molar ratio).

accessible internal surface. For all samples, the average diameter is 1.8 nm.

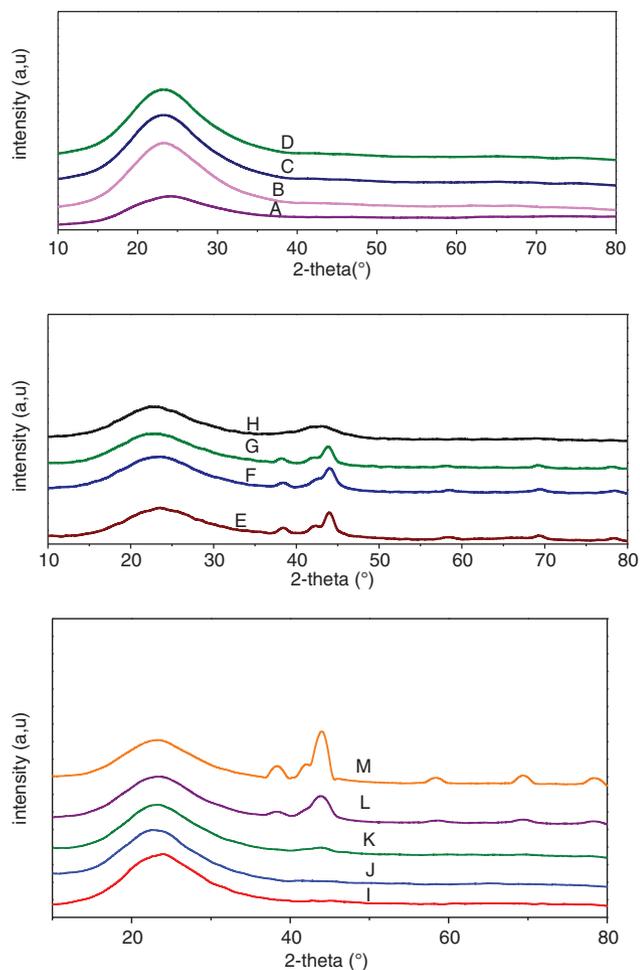
### 3.1.3 | X-ray diffraction

The X-ray diffraction patterns of all the materials under study are gathered in Figure 2. All the samples show a wide band at 14° < 2θ < 37° (with a maximum around 23°) attributed to a typical structure of amorphous silica-based materials.<sup>34</sup> This band characterizes the presence of a high content of SiO<sub>2</sub>. The diffraction peaks of crystalline alumina usually appear at 2θ = 31.9°, 37.6°, 45.9° and 67°. These peaks shrink as the Si/Al ratio decreases.<sup>35</sup> This may explain the lack of crystallinity of alumina in our samples rich in amorphous silica (a high Si/Al ratio) even by increasing the percentage of alumina.

The diffraction peaks at 2θ = 38.4°, 42.2°, 43.9°, 58.52°, 69.47°, and 78.57° are associated to metallic Ru particles.<sup>36,37</sup> These peaks became more noticeable with increasing metal loading, which explains the absence of characteristic peaks of Ru nanoparticles in low metal loading samples 0.5 and 2-wt% Ru. In the case of 5%Ru/SiAl-2.5 (spectrum H), we observed a large and weak peak of Ru particles. This result may be explained by ruthenium diffusion in the SiAl pores.

### 3.1.4 | IR characterization

Figure 3 presents the skeletal IR spectra of the supports. In the case of alumina, the analysis showed two large and weak bands in the region of 550 and 850 cm<sup>-1</sup> typical of δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>38</sup> The spectrums of silica-alumina (with different Si/Al ratio) are very similar to those of silica. All samples present the features of a typical amorphous

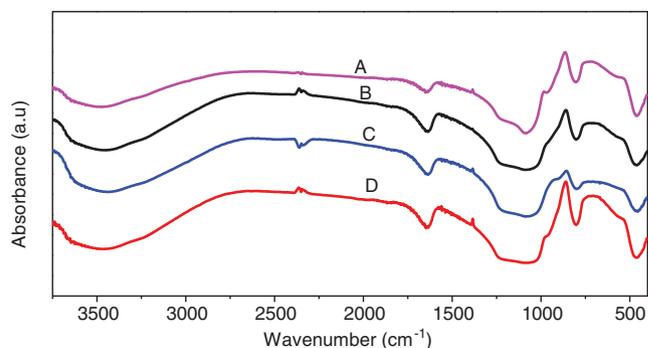


**FIGURE 2** X-ray diffractograms of the materials under study. A, Si, B, SiAl-15, C, SiAl-7, D, SiAl-2.5, E, 5%Ru/Si, F, 5%Ru/SiAl-15, G, 5%Ru/SiAl-7, H, 5%Ru/SiAl-2.5, I, SiAl-7, J, 0.5%Ru/SiAl-7, K, 2%Ru/SiAl-7, L, 5%Ru/SiAl-7, M, 7%Ru/SiAl-7 [Colour figure can be viewed at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com)]

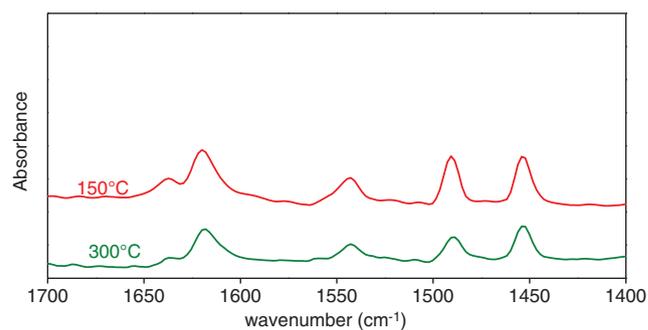
silica-based materials: plane deformation of Si-O-Si at  $804\text{ cm}^{-1}$ , Si-O-Si rocking at  $460\text{ cm}^{-1}$ , and Si-O stretching band at the region  $1239\text{ to }980\text{ cm}^{-1}$ . In the case of  $\text{SiO}_2$  the spectrum showed a stretching band at  $980\text{ cm}^{-1}$  associated to silanol groups absorbance.<sup>23,39</sup>

### 3.1.5 | Acidity measurement

Figure 4 shows infrared spectrums of adsorbed pyridine. The measurement was performed on the surface of supports at  $150^\circ\text{C}$  and  $300^\circ\text{C}$ . In the case of silica (Si), pyridine linked weakly with the surface of support via H-bond and is fully desorbed with increasing the temperature. This is due to an insufficiently acidity to cause pyridine protonation on Brønsted sites, or to coordinate with Lewis sites. The same results were found by Phung et al<sup>23</sup> and El-Korso et al.<sup>39</sup> SiAl-15 spectrum is closely similar



**FIGURE 3** FT-IR spectra of the supports A, Si, B, SiAl-15, C, SiAl-7, D, SiAl-2.5 [Colour figure can be viewed at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com)]



**FIGURE 4** Infrared spectra of adsorbed pyridine on SiAl-7 at  $150^\circ\text{C}$  and  $300^\circ\text{C}$  [Colour figure can be viewed at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com)]

to Si spectrum. Pyridine adsorbs only weakly on the surface of the support via a H-bond, with the appearance of a weak band 19b component at  $1490\text{ cm}^{-1}$  due to the insertion of Al in the silica framework.<sup>38</sup>

For the both SiAl-7 and SiAl-2.5, pyridine adsorbed strongly on the surface of these materials, as 19b mode at  $1454\text{ cm}^{-1}$ , 19a mode at  $1490\text{ cm}^{-1}$ , 8a mode at  $1621\text{ cm}^{-1}$ , corresponding to Lewis acidity,<sup>23,38</sup> and  $1639\text{ cm}^{-1}$  mode 8a, and  $1545\text{ cm}^{-1}$  mode 19b associated to pyridinium ions assigned to the existence of Brønsted acidity. These bands appear clearly at  $300^\circ\text{C}$ , which indicates that these sites are sufficiently strong to cause pyridine protonation.

The quantification of the acidity at  $150^\circ\text{C}$  and  $300^\circ\text{C}$  is summarized in Table 2.

### 3.2 | FAF synthesis

The aldolization of furfural with acetone (2:1) was carried out in the presence of NaOH in a round bottom glass boiling flask. The identification and quantification were

measured by  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$  NMR, ATR-FTIR, and GC-MS (molecular weight is  $214\text{ g mol}^{-1}$ ). The analysis of the fresh product (after purification) confirmed a total conversion of furfural and 100% selectivity toward pure FAF.

The identification and quantification of the synthesized FAF is fully provided in the Supplementary data, Part 1.

### 3.3 | Hydrodeoxygenation process

The purified FAF freshly synthesized was used in the hydrodeoxygenation reaction to produce diesel and jet biofuel.

#### 3.3.1 | Bare oxides

Several  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  mixed oxides were tested and compared to pure alumina and silica. The results are summarized in Table 3.

All the results shown in the table above indicate that whatever the oxide is, the reaction is mostly directed to the formation of partially hydrogenated FAF (H-FAF), where aliphatic  $\text{C}=\text{C}$  bonds are the easiest to hydrogenate. Even without catalyst (blank test) FAF is at 96% converted into H-FAF, which indicates that the

**TABLE 2** Supports acidity at  $150^\circ\text{C}$  and  $300^\circ\text{C}$  estimated by pyridine adsorption followed by infrared spectroscopy

Sample	$150^\circ\text{C}$			$300^\circ\text{C}$		
	L	B	Total	L	B	Total
Si	0	0	0	0	0	0
SiAl-15	46	0	46	18	0	18
SiAl-7	130	179	309	123	111	233
SiAl-2.5	133	125	258	114	31	145

**TABLE 3** Catalytic performances of bare  $\text{SiO}_2$  and  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  oxides

Sample	Conv (%)	HC Selectivity (%) <sup>a</sup>		HCO Selectivity (%) <sup>b</sup>				
		$\text{C}_9\text{-C}_{16}$	$\text{C}_{17}\text{-C}_{22}$	H-FAF	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$	$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}$	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$	Others
Blank test	100	0	0	96	0	0	0	4
Si	100	0	0	46	1	0	21	32
SiAl-15	100	0	0	89	0	0	0	11
SiAl-7	100	3	0	85	3	0	9	0
SiAl-2.5	100	0	0	70	8	0	20	2

<sup>a</sup>Hydrocarbons selectivity.

<sup>b</sup>Partially oxygenated products selectivity.

hydrogenation of  $\text{C}=\text{C}$  bonds can take place under thermic conditions. This hydrogenation is then the first step of the whole hydrodeoxygenation reaction process, which is in agreement with the literature.<sup>16,17,40</sup>

In the presence of bare oxides, the process went further with ring opening reaction and deoxygenation reactions giving rise to partially oxygenated products such as trideca-2,4,9,11-tetraenedial ( $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$ ) and 5-methyl-2-(oct-1-yn-1-yl) cyclohexanol ( $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ ) (see supplementary data, Part 2).

Indeed, acidity promotes and enhances the ring opening activity.<sup>20,21,40</sup> So, the formation of trideca-2,4,9,11-tetraenedial ( $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$ ), that we consider as a precursor of tridecane, can be produced via two steps; ring opening and carbonyl dehydration.

On one hand, the deoxygenation step was confirmed by the formation of these compounds, which take place mostly via dehydration or hydrogenolysis reactions. These reactions are catalyzed by hydroxyl group and Brønsted acid sites. On the other hand, ring opening reaction occurs through  $\text{C}-\text{O}$  hydrogenolysis and takes place via non-saturated rings because of the lower energy barriers compared to the saturated ones.<sup>19</sup>

#### 3.3.2 | Metal effect

Introduction of ruthenium on SiAl oxides improved the catalytic performances leading to hydrocarbons with a wide range of molecular weights ( $\text{C}_9$  to  $\text{C}_{22}$ ). In a first time, from the results shown in the previous part, Table 3, SiAl-7 was selected as the best support as it was the only one able, without metal, to produce a small amount of hydrocarbons.

Table 4 shows the effect of ruthenium loading on the catalysts' activity in the HDO reaction, while Table 5 summarizes the catalytic performances of 5%Ru/SiAl-R (R the  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  molar ratio). All ruthenium-based catalysts show a selectivity toward diesel and jet fuel range

**TABLE 4** Effect of metal loading on the catalytic performances of Ru supported materials

Sample	Conv (%)	TOF (h <sup>-1</sup> )	HC Selectivity (%) <sup>a</sup>		HCO Selectivity (%) <sup>b</sup>				
			C <sub>9</sub> -C <sub>16</sub>	C <sub>17</sub> -C <sub>22</sub>	H-FAF	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> O	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	Others
0.5%Ru/SiAl-7	100	0.012	3	0	72	0	8	11	6
2%Ru/SiAl-7	100	0.06	56	5	13	5	2	4	15
5%Ru/SiAl-7	100	0.84	75	5	0	3	4	9	4
7%Ru/SiAl-7	100	0.57	72	5	0	6	0	12	5

<sup>a</sup>Hydrocarbons selectivity.<sup>b</sup>Partially oxygenated products selectivity.**TABLE 5** Catalytic performances of 5-wt% Ru catalysts supported on different SiAl-R (R = SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molar ratio)

Sample	Conv (%)	TOF (h <sup>-1</sup> )	HC Selectivity (%) <sup>a</sup>		HCO Selectivity (%) <sup>b</sup>				
			C <sub>9</sub> -C <sub>16</sub>	C <sub>17</sub> -C <sub>22</sub>	H-FAF	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> O	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	Others
5%Ru/Si	100	0.39	37	0	0	0	0	0	63
5%Ru/SiAl-15	100	0.78	72	3	4	6	0	10	10
5%Ru/SiAl-7	100	0.84	75	5	0	3	4	9	4
5%Ru/SiAl-2.5	100	0.29	28	0	50	5	0	15	2

<sup>a</sup>Hydrocarbons selectivity.<sup>b</sup>Partially oxygenated products selectivity.

hydrocarbons (C<sub>9</sub>-C<sub>16</sub>) and complete conversion of the reaction feed after 24 hours of reaction at 280°C. The different HDO products obtained are detailed in the supplementary data, Part 2.

The Table 4 results show an exaltation of the selectivity toward hydrocarbons reaching 80% upon 5%Ru/SiAl-7 from which 75% are diesel and jet fuel hydrocarbons (C<sub>9</sub>-C<sub>16</sub>) with a 0.84 hour<sup>-1</sup> Turnover Frequency.

It is worth to mention that even at very low loading (0.5 wt%), H-FAF selectivity decreases in favor of more advanced reaction products partially deoxygenated and leads also to the formation of a small amount of hydrocarbons.

Increasing Ru loading leads to an increased HC selectivity reaching a maximum for the 5 wt% Ru catalyst, and slowly decreasing further.

From these results, 5 wt% Ru was selected as the best ruthenium loading to be used with all the SiAl oxides.

Table 5 results show the effect of varying the SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molar ratio in the presence of 5-wt% Ru on the catalytic activity and selectivity.

For Ru/Si sample, 37% of hydrocarbons are produced vs 0% for bare silica. This clearly confirms the positive effect of the metallic phase.

The most efficient catalysts for biofuel production are 5%Ru/SiAl-7 and 5%Ru/SiAl-15. They have the best activities with a TOF of 0.84 and 0.78 hour<sup>-1</sup> respectively, far more than the 5%Ru/SiAl-2.5. They also show the highest selectivity of 80% hydrocarbons, from which 75% are

diesel and jet fuel range HC (C<sub>9</sub>-C<sub>16</sub>) and 30% of tridecane C<sub>13</sub> for 5%Ru/SiAl-7, followed by 5%Ru/SiAl-15 with 75%, 72% and 17% respectively.

Table 6 summarizes several results reported in the literature dealing with different platform molecules transformation into biofuel, on a wide range of catalysts. The results are classified according to the process (i) a one step direct hydrodeoxygenation as in the present work, or (ii) a two steps process including hydrogenation followed by deoxygenation. Even if the catalytic performances are better in the last process, the benefits of a one step process are technologically and economically obvious. This is why more authors are selecting this more challenging way. The present work results (entry 1) may directly be compared to entries 2 and 3, with an exalted selectivity toward hydrocarbons. Moreover, our catalytic performances are very close to the best results obtained upon a two steps process (entries 9 and 10).

Our results may be explained by the high activity of ruthenium particles conjugated to important surface areas (250 and 230 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> respectively vs only 145 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> for 5%Ru/SiAl-2.5).

Indeed, a parallel between the materials physico-chemical features (detailed above in the Section 3.1) and the catalytic performances indicate that surface area, acidity and metallic phase are key parameters. A synergistic effect between them is mandatory to exalt activity and selectivity toward diesel and jet fuel range hydrocarbons production.

**TABLE 6** Comparison of the present work with literature

Entry	Catalysts	Substrate/ reactor	Reaction conditions		Catalytic performances			Ref
			T (K)	P (bar)	TOF (h <sup>-1</sup> )	Conversion (%)	HC selectivity (%)	
One step process: direct hydrodeoxygenation								
1	5%Ru/SiAl-7 5%Ru/SiAl-15	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> Batch reactor	553	20	0.84 0.78	100 100	80 75	Present work
2	0.5%Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> Batch reactor	493	25		100	22	16
3	1%Pt/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> Batch reactor	533	50		100	56	11
4	5%Pd/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5%Pd/H-ZSM-5 5%Pd/H-β	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> , Continuous reactor	533	60		100 100 100 100	5,6 6 90 60	21
5	3%Pd/C	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> Continuous reactor	623	50		100	21	44
6	5%Ru/HY	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> , Batch reactor	523	40		91	30	45
7	5%Pd/C + Eu(OTf) <sub>3</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> Batch reactor	473	40		100	73	46
8	4.30%Ru/SBA-15 4%Ru/TiO <sub>2</sub> 3.34%Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10.50Ru/MCM-41	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O Batch reactor	573	44		4 4 9 16	22 20 5 53	47
Two steps process: hydrogenation followed by deoxygenation								
9	4%Pt/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> Continuous reactor	533	62		100	91	4
10	1%Pt/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> Batch reactor	533	50		100	83	11
11	5%Ru/H-ZSM-5	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> Continuous reactor	573	60		100	97	20

## 4 | DISCUSSION

As our starting molecule for the HDO process is FAF, containing 13 carbons, we have to explain the formation of heavier products (>C<sub>13</sub>). They may be formed either (i) during the HDO process via C—C coupling and Diels Alder additions<sup>12</sup> or (ii) during the organic synthesis of FAF itself before its introduction in the HDO reactor. Indeed, Hakan Olcay and co-workers,<sup>12</sup> suggest that FAF can oligomerize through a Michael addition reaction making heavier products. This reaction takes place during the aldol condensation reaction in the presence of NaOH and between the monomers FAc and the dimers FAF. However, in our work, this last possibility is excluded. In fact, we analyzed the aldol condensation adducts at the end of the FAF synthesis and this analysis showed a 100% selectivity toward FAF molecule. No FAc or heavier molecules were detected by RMN and GC-MS. Moreover, the same researchers reported that Michael

addition between FAc monomers and FAF dimers may also occur during the storage of FAF if the solvent is removed. In our work, we used the purified FAF in its liquid form and a GC-MS analysis was indispensable before each manipulation to be sure of the FAF purity. Thus, we can confirm that the heavier products are exclusively formed during the HDO process and not before.

Yuping Li, and co-workers<sup>11</sup> affirm that the presence of strong acid sites promote a self-condensation of oxygenated products which lead to the formation of heavier ones. This is the case in our study as the presence of acidity was evidenced even at high temperatures (300°C). For the same reasons, previous works reported that side reactions like acetalization<sup>41</sup> and etherification<sup>42,43</sup> are favored if short chain alcohols were used as reaction solvent. However the intermediates formed may be converted into interesting hydrodeoxygenated by-products at longer reaction times and/or higher temperatures.<sup>40</sup> Cycloaddition reaction can also take place via Diels Alder

reaction at lower temperatures during hydrogenation ( $T = 80^{\circ}\text{C}$ – $140^{\circ}\text{C}$ ).<sup>12</sup>

Therefore, two kinds of reaction can take place, producing the heavier hydrocarbons ( $>\text{C}13$ ): (i) C-C coupling reactions via aldol condensation, acetalization, etherification, and (ii) polymerization and cycloaddition via Diels Alder reaction.

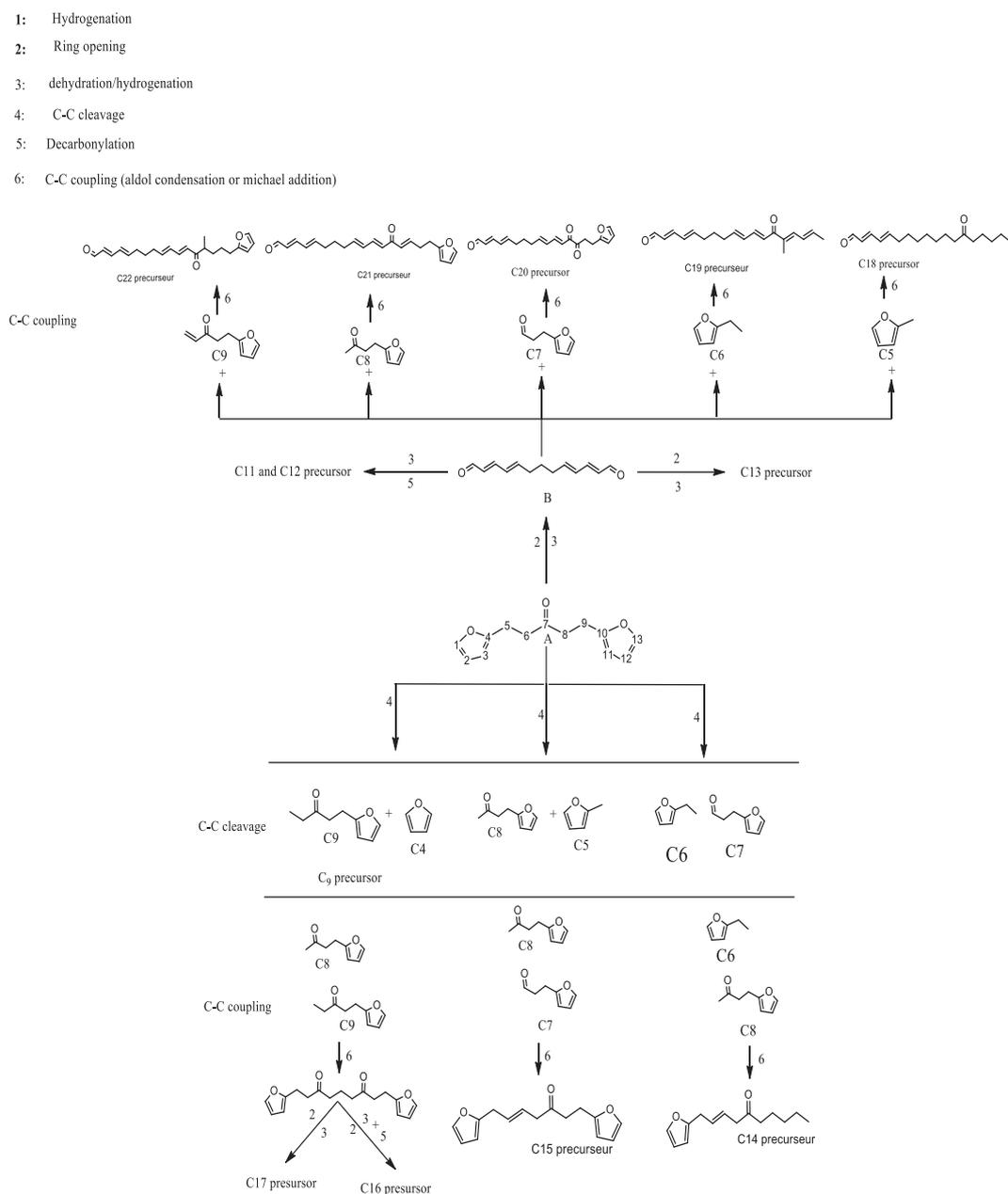
Lightweight hydrocarbons ( $<\text{C}13$ ) were also obtained. They may be produced by hydrocracking reactions in the presence of acid sites and at high temperatures.<sup>11</sup> The hydrocracking reaction may occur before and/or after the formation of alkanes that is, light alkanes can be produced by hydrocracking of heavier ones<sup>12</sup> and/or by hydrocracking of hydrodeoxygenated products (H-FAF). Nevertheless, in the case of hydrodeoxygenation adducts, C-C cracking

reaction may take place at the branch carbon atoms that are adjacent to furan rings.<sup>44</sup>

#### 4.1 | Proposal of reaction pathway

According to the obtained results and literature, we propose a general reaction pathway. The aim of our work is to produce diesel and jet fuel range alkanes from a C13 precursor named in the paper FAF. The goal was achieved with up to 80% of hydrocarbons produced from which 75% are diesel and jet fuel range hydrocarbons (C9–C16).

The following reaction pathway gathers the different products identified during this study, the several reaction steps and the side reactions that may take place under the same conditions of the HDO process.



As a very first step, as mentioned above, the reaction is initiated by the hydrogenation of aliphatic C=C bonds of FAF, forming (A). This step occurs quickly and at the beginning of the reaction under thermal conditions.<sup>16,40</sup> While the furan ring C=C bonds are in competition with the C=O bond for hydrogenation. This statement is supported by the partially hydrogenated compounds (H-FAF), only products evidenced at very low conversion. The formed adduct (A), may undergo a ring opening which produces di-al (B) which is an intermediate to form the tridecane C13, by complete hydrogenation followed by a dehydration/hydrogenation.

Furthermore, dodecane and undecane are also formed. Their formation is explained by a decarbonylation of the (B) final carbonyl groups, which will lead to undecane C11.<sup>11,42</sup> Dodecane C12 can be produced via decarbonylation of one carbonyl group and dehydration/hydrogenation of the second one.<sup>21</sup>

On the other hand, and under the experimental conditions, various C—C bonds cleavage may happen at different sites of the initial compound (A). The further combination of the different molecules produced leads to a new alkanes range, superior and inferior to C13.<sup>12</sup> The first cleavage that may occur between the carbon number 4 and the carbon number 5 lead to the formation of furan ring C4 and C9 compounds. This cleavage explains the formation of nonane (the shortest alkane detected during this study), upon simple ring opening of the C9 precursor followed by dehydration/hydrogenation.

Another possibility of C—C cleavage can take place between carbons 5 and 6 to make C5 and C8 molecules, as well as between carbons 6 and 7 to make C6 and C7 compounds. The combination between the different produced molecules occur through C—C coupling reactions (aldol condensation or Michael addition).<sup>40</sup> The formed adducts that we consider as precursors may undergo several steps as mentioned in the scheme and produce novel ranges of alkanes C9-C12 and C14-C22.

In parallel, short alkanes (<C13) may also be produced through hydrocracking reactions of heavier ones since HDO reaction conditions (high temperature and acidic mild) are favorable to hydrocracking.<sup>11,12</sup>

## 5 | CONCLUSION

In order to meet the transportation sector energy needs, the production of second generation biofuels from lignocellulosic biomass is a very promising way. In the present work, the hydrodeoxygenation of aldol condensation adduct was investigated using ruthenium-based catalysts in order to produce diesel and jet fuel. Metal loading, acidity of supports and metal/support interaction

are the major features that effect activity and lead to the desired products. GC-MS analysis showed a mixture of products. Hydrocarbons with a wide carbon range, from C9 to C22, as well as partially hydrogenated adducts H-FAF, that can be produced under thermodynamic conditions and represent the compounds that initiate all the reaction products. Oxygenated adducts with one, two, and three oxygens was also identified. A general reaction pathway for the conversion of FAF into hydrocarbons has been proposed based on the study's results and literature.

All the catalysts under study showed a complete conversion of the reactant. Without the metallic phase, selectivity is oriented toward H-FAF that is, the hydrogenation of aliphatic unsaturated C=C. Introducing Ruthenium on silica-alumina, even at 0.5 wt% directs the reaction toward hydrocarbons formation. The optimal metal/support combination was obtained with 5%Ru/SiAl-7 reaching a Turnover Frequency of 0.84 hour<sup>-1</sup> and hydrocarbons selectivity up to 80% from which 75% are in the diesel and jet fuel range.

## ACKNOWLEDGMENT

Authors are grateful to the DGRSDT and the University of Tlemcen for funding support.

## ORCID

Sumeya Bedrane  <https://orcid.org/0000-0002-3011-1372>

## REFERENCES

- Vamvuka D. Bio-oil, solid and gaseous biofuels from biomass pyrolysis processes—an overview. *Int J Energy Res.* 2011;35:835-862.
- Camero C, Sowlati T, Marinescu M, Röser D. Strategic optimization of forest residues to bioenergy and biofuel supply chain. *Int J Energy Res.* 2015;39:439-452.
- Käldström M, Kumar N, Murzin DY. Valorization of cellulose over metal supported mesoporous materials. *Catal Today.* 2011;167:91-95.
- Xing R, Subrahmanyam AV, Olcay H, et al. Production of jet and diesel fuel range alkanes from waste hemicellulose-derived aqueous solutions. *Green Chem.* 2010;12:1933.
- Huber GW, Dumesic JA. An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery. *Catal Today.* 2006;111:119-132.
- Ramos R, Tišler Z, Kikhtyanin O, Kubička D. Towards understanding the hydrodeoxygenation pathways of furfural-acetone aldol condensation products over supported Pt catalysts. *Cat Sci Technol.* 2016;6:1829-1841.
- Faba L, Díaz E, Ordóñez S. Aqueous-phase furfural-acetone aldol condensation over basic mixed oxides. *Appl Catal B Environ.* 2012;113-114:201-211.
- Feliczak-Guzik A, Szczyglewska P, Nowak I. The effect of metal (Nb, Ru, Pd, Pt) supported on SBA-16 on the hydrodeoxygenation reaction of phenol. *Catal Today.* 2019;325:61-67.

9. Huang Y, Wei L, Zhao X, et al. Biofuel production using Pd/Zn synergistically catalyzed hydrodeoxygenation applied at bio oil extracted in biomass pyrolysis process. *Int J Energy Res.* 2016; 40:1724-1730.
10. Lee CR, Yoon JS, Suh Y-W, et al. Catalytic roles of metals and supports on hydrodeoxygenation of lignin monomer guaiacol. *Catal Commun.* 2012;17:54-58.
11. Li Y, Huang X, Zhang Q, et al. Hydrogenation and hydrodeoxygenation of difurfurylidene acetone to liquid alkanes over Raney Ni and the supported Pt catalysts. *Appl Energy.* 2015; 160:990-998.
12. Olcay H, Subrahmanyam AV, Xing R, Lajoie J, Dumesic JA, Huber GW. Production of renewable petroleum refinery diesel and jet fuel feedstocks from hemicellulose sugar streams. *Energy Environ Sci.* 2013;6:205-216.
13. Gilkey MJ, Mironenko AV, Yang L, Vlachos DG, Xu B. Insights into the ring-opening of biomass-derived furanics over carbon-supported ruthenium. *ChemSusChem.* 2016;9:3113-3121.
14. Faba L, Díaz E, Ordóñez S. Role of the support on the performance and stability of Pt-based catalysts for furfural-acetone adduct hydrodeoxygenation. *Cat Sci Technol.* 2015;5: 1473-1484.
15. Xia QN, Cuan Q, Liu XH, Gong XQ, Lu GZ, Wang YQ. Pd/NbOPO<sub>4</sub> multifunctional catalyst for the direct production of liquid alkanes from aldol adducts of furans. *Angew Chem Int Ed.* 2014;53:9755-9760.
16. Faba L, Díaz E, Vega A, Ordóñez S. Hydrodeoxygenation of furfural-acetone condensation adducts to tridecane over platinum catalysts. *Catal Today.* 2016;269:132-139.
17. Ulfa S, Mahfud A, Nabilah S, Rahman M. Influence of solvent on liquid phase hydrodeoxygenation of furfural-acetone condensation adduct using Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng.* 2017;172:012053.
18. Lee J, Xu Y, Huber GW. High-throughput screening of monometallic catalysts for aqueous-phase hydrogenation of biomass-derived oxygenates. *Appl Catal B Environ.* 2013;140:98.
19. Wang S, Vorotnikov V, Vlachos DG. A DFT study of furan hydrogenation and ring opening on Pd (111). *Green Chem.* 2014;16:736-747.
20. Pholjaroen B, Li N, Yang J, et al. Production of renewable jet fuel range branched alkanes with xylose and methyl isobutyl ketone. *Ind Eng Chem Res.* 2014;53:13618-13625.
21. Yang J, Li N, Li S, et al. Synthesis of diesel and jet fuel range alkanes with furfural and ketones from lignocellulose under solvent free conditions. *Green Chem.* 2014;16:4879-4884.
22. Chia M, Pagán-Torres YJ, Hibbitts D, et al. Selective hydrogenolysis of polyols and cyclic ethers over bifunctional surface sites on rhodium-rhenium catalysts. *J Am Chem Soc.* 2011;133:12675-12689.
23. Phung TK, Busca G. Ethanol dehydration on silica-aluminas: active sites and ethylene/diethyl ether selectivities. *Catal Commun.* 2015;68:110-115.
24. Pucher H, Schwaiger N, Feiner R, Pucher P, Ellmaier L, Siebenhofer M. Catalytic hydrodeoxygenation of dehydrated liquid phase pyrolysis oil. *Int J Energy Res.* 2014;38:1964-1974.
25. Hao F, Zhong J, Liu P-L, You K-Y, Luo H-A. Amorphous SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and its catalytic properties in cyclohexane nitrosation to ε-caprolactam: influences of preparation conditions. *J Mol Catal A Chem.* 2012;363-364:41-48.
26. Bedrane S, Descorme C, Duprez D. An optimized route for the preparation of well dispersed supported ruthenium catalysts. *J Mater Chem.* 2002;12:1563-1567.
27. El-Korso S, Bedrane S, Choukchou-Braham A, Bachir R. Investigation of the effect of VO x/ZrO 2 structure on the catalytic activity in cyclohexene epoxidation. *RSC Adv.* 2016;6: 110375-110382.
28. El-Korso S, Bedrane S, Choukchou-Braham A, Bachir R. The effect of redox properties of ceria-supported vanadium oxides in liquid phase cyclohexene oxidation. *RSC Adv.* 2015;5: 63382-63392.
29. Vruble H, Ciuffi KJ, Ricci GP, Nunes FS, Nakagaki S. Highly selective catalytic epoxidation of cyclohexene and cyclooctene with t-butyl hydroperoxide by molybdenum (VI) compounds heterogenized in silica produced by the sol-gel process. *Appl Catal A Gen.* 2009;368:139-145.
30. Palazzi C, Oliva L, Signoretto M, Strukul G. Microporous zirconia-silica mixed oxides made by sol-gel as catalysts for the liquid-phase oxidation of olefins with hydrogen peroxide. *J Catal.* 2000;194:286-293.
31. Saber O, Gobara HM. Optimization of silica content in alumina-silica nanocomposites to achieve high catalytic dehydrogenation activity of supported Pt catalyst. *Egypt J Pet.* 2014; 23:445-454.
32. Figueiredo MA, de Faria AL, das Dores Assis M, Oliveira HP. Synthesis by sol-gel process, characterization and catalytic activity of vanadia-silica mixed oxides. *J Non-Cryst Solids.* 2005;351:3624-3629.
33. Nguefack M, Popa AF, Rossignol S, Kappenstein C. Preparation of alumina through a sol-gel process. Synthesis, characterization, thermal evolution and model of intermediate boehmite. *Phys Chem Chem Phys.* 2003;5:4279-4289.
34. Zhong L, Fanhui M, Jun R, ZHENG H, Kechang X. Surface structure and catalytic performance of CuCl/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methanol oxidative carbonylation. *Chin J Catal.* 2008; 29:643.
35. Jacquemin M, Hauwaert D, Debecker DP, Gaigneaux EM. Influence of the acidity of oxidized Pd/silica-alumina catalysts on their performances in the Suzuki coupling. *J Mol Catal A Chem.* 2016;416:47-55.
36. Dwiatmoko AA, Zhou L, Kim I, Choi J-W, Suh DJ, Ha J-M. Hydrodeoxygenation of lignin-derived monomers and lignocellulose pyrolysis oil on the carbon-supported Ru catalysts. *Catal Today.* 2016;265:192-198.
37. Li J, Liu Z, Wang R. Support structure and reduction treatment effects on CO oxidation of SiO<sub>2</sub> nanospheres and CeO<sub>2</sub> nanorods supported ruthenium catalysts. *J Colloid Interface Sci.* 2018;531:204-215.
38. Busca G. Structural, surface, and catalytic properties of aluminas. *Adv Catal.* 2014;57:319.
39. El-Korso S, Khaldi I, Bedrane S, Choukchou-Braham A, Thibault-Starzyk F, Bachir R. Liquid phase cyclohexene oxidation over vanadia based catalysts with tert-butyl hydroperoxide: epoxidation versus allylic oxidation. *J Mol Catal A Chem.* 2014; 394:89-96.
40. Ramos R, Tišler Z, Kikhtyanin O, Kubička D. Solvent effects in hydrodeoxygenation of furfural-acetone aldol condensation products over Pt/TiO<sub>2</sub> catalyst. *Appl Catal A Gen.* 2017;530: 174-183.

41. Panagiotopoulou P, Martin N, Vlachos DG. Effect of hydrogen donor on liquid phase catalytic transfer hydrogenation of furfural over a Ru/RuO<sub>2</sub>/C catalyst. *J Mol Catal A Chem*. 2014;392: 223-228.
42. He J, Zhao C, Lercher JA. Impact of solvent for individual steps of phenol hydrodeoxygenation with Pd/C and HZSM-5 as catalysts. *J Catal*. 2014;309:362-375.
43. Hu X, Westerhof RJ, Wu L, Dong D, Li C-Z. Upgrading biomass-derived furans via acid-catalysis/hydrogenation: the remarkable difference between water and methanol as the solvent. *Green Chem*. 2015;17:219-224.
44. Corma A, de la Torre O, Renz M. Production of high quality diesel from cellulose and hemicellulose by the sylvan process: catalysts and process variables. *Energy Environ Sci*. 2012;5: 6328.
45. Wang H, Ruan H, Feng M. One-pot process for hydrodeoxygenation of lignin to alkanes using Ru-based bimetallic and bifunctional catalysts supported on zeolite Y. *ChemSusChem*. 2017;10:1846-1856.
46. Keskinvalli J, Wrigstedt P, Lagerblom K, Repo T. One-step Pd/C and Eu (OTf)<sub>3</sub> catalyzed hydrodeoxygenation of branched C11 and C12 biomass-based furans to the corresponding alkanes. *Applied Catalysis A: General*. 2017;534:40-45.
47. Newman C, Zhou X, Goundie B. Effects of support identity and metal dispersion in supported ruthenium hydrodeoxygenation catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2014;477:64-74.

## SUPPORTING INFORMATION

Additional supporting information may be found online in the Supporting Information section at the end of this article.

**How to cite this article:** Bendeddouche W, Bedrane S, Zitouni A, Bachir R. Highly efficient catalytic one-pot biofuel production from lignocellulosic biomass derivatives. *Int J Energy Res*. 2020;1-12. <https://doi.org/10.1002/er.5908>

## Résumé

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la valorisation de la biomasse lignocellulosique en biocarburant par le processus d'hydrodéoxygénation direct en one-pot catalysé par des matériaux à base de ruthénium supporté sur silices-alumines. Le réactif de départ, le 1,5-bis(2furanyl)-1,4-pentadiene-3-one (FAF) est synthétisé à partir de furfural et d'acétone. L'effet de l'acidité, l'effet de la teneur en métal et l'effet de l'interaction métal support sur la réaction d'hydrodéoxygénation du FAF ont été étudiés. A cet effet, des silices-alumines à différents rapports Si/Al (2,5 ; 4 ; 7 ; 15) sur lesquels ont été déposé des nanoparticules de ruthénium ont été synthétisés puis caractérisés par : diffraction de rayons X, analyse thermique, mesure de l'acidité suivie par spectroscopie infrarouge, adsorption/désorption d'azote, microscopie électronique, fluorescence X. L'optimisation des performances catalytiques et propriétés physico-chimiques a permis réaliser la réaction d'hydrodéoxygénation en one-pot, en produisant à 80% mélange d'hydrocarbures répondant aux critères de biocarburant dans la gamme de Diesel et Jet Fuel.

L'identification par chromatographie en phase gaz couplée à la spectroscopie de masse des nombreux produits de la réaction a permis de proposer un chemin réactionnel du processus d'HDO.

Mots clés : biocarburant, biomasse lignocellulosique, hydrodéoxygénation directe, catalyse bifonctionnelle, silice alumine, acidité, ruthenium

## Abstract

In this work, we are interested in the valorization of lignocellulosic biomass into biofuel by the direct hydrodeoxygenation process in One pot catalysed by on ruthenium based materials supported on silica-aluminas. The food of the process, 1,5-bis (2furanyl) -1,4-pentadien-3-one (FAF) is synthesized from furfural and acetone. The effect of acidity, metal content and the effect of metal/support interaction on the hydrodeoxygenation reaction of FAF were studied. To this end, silica-aluminas with different Si / Al ratios (2.5; 4; 7; 15) were ruthenium nanoparticles are deposited, were synthesized and then characterized by: X-ray diffraction, thermal analysis, measurement of acidity followed by infrared spectroscopy, nitrogen adsorption / desorption, electron microscopy, X-ray fluorescence. The optimization of catalytic performance and their physicochemical properties made it possible to perform the hydrodeoxygenation reaction in one-pot, producing at 80 % mixture of hydrocarbons in the range of Diesel and Jet Fuel.

The identification by gas chromatography coupled with mass spectroscopy of the many reaction products has allowed proposing a reaction path for the HDO process.

Key words: biofuel, lingocellulosic biomass, direct hydrodeoxygenation, bifonctionnel catalyst, silica-alumina, acidity ruthenium.

## ملخص

في هذا العمل، نحن مهتمون بتثمين الكتلة الحيوية الليجين السليلوزية إلى وقود حيوي من خلال تفاعل الأكسجة الهيدروجينية المباشر في وعاء واحد محفز بمواد تحتوي على الروثينيوم مرسب على السيليكا-الومينا. يتم تصنيع المادة الأولية (FAF) من فورفورال والأسيتون. تمت دراسة تأثير الحموضة وتأثير محتوى المعدن وتأثير تفاعل المعدن المرسب على تفاعل الأكسجة الهيدروجينية لـ FAF. تحقيقاً لهذه الغاية، تم تصنيع السيليكا-الومينا بنسب مختلفة (Si / Al) (2.5 ؛ 4 ؛ 7 ؛ 15) التي ترسبت عليها جزيئات الروثينيوم النانوية حيث قمنا بتحليلها ب: حيود الأشعة السينية، التحليل الحراري، قياس الحموضة متبعة بالتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء، وامتصاص النيوترون، والمجهر الإلكتروني، وفلورة الأشعة السينية. وقد أتاح تحسين الأداء الحفزي والخصائص الفيزيائية والكيميائية إجراء تفاعل الأكسجة الهيدروجينية في وعاء واحد، وإنتاج 80 % خليط من الهيدروكربونات يفي بمعايير الوقود الحيوي في مجال الديزل ووقود الطائرات. ساعد التحديد عن طريق كروماتوغرافيا بالغاز بالمجهز بالتحليل الطيفي الشامل للعديد من منتجات التفاعل في اقتراح مسار التفاعل الكيميائي.

الكلمات الأساسية: الوقود الحيوي، الكتلة الحيوية، الأكسجة الهيدروجينية المباشرة، المحفز ثنائي الوظيفة، السيليكا -الالومينا، الروثينيوم، الحموضة.