



**Master Sciences et Techniques : CMBA  
Chimie des Molécules Bio Actives**



**MEMOIRE DE FIN D'ETUDES**  
Pour l'Obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

**Transformation de la biomasse lignocellulosique en Biodiesel  
(Biocarburant de la deuxième génération)**

*Conversion catalytique de l'Alcool Furfurylique produit à partir de la biomasse  
lignocellulosique en Lévinolate d'Ethyle*

**Présenté par:**

**BOUKHABZA Badria**

**Encadré par:**

- Pr. OUAZZANI Fouad  
- Pr. SKALI Khalid

- Pr. Jean LESSARD  
- Pr. Jean-Michel LAVOIE

**Soutenu Le 20 Juin 2012 devant le jury composé de:**

- Mr. OUAZZANI Fouad
- Mr. SKALI Khalid
- Mr. MELIANI Abdeslam
- Mr. BOUKIR Abdelatif
- Mr. DRISSI Nourddine

**Stage effectué à : L'Université de Sherbrooke (CANADA): Laboratoire de la Chaire  
de recherche industrielle en éthanol cellulosique ----- Fractal System Company**



Mémoire de fin d'études pour l'obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

**Nom et prénom: BOUKHABZA Badria**

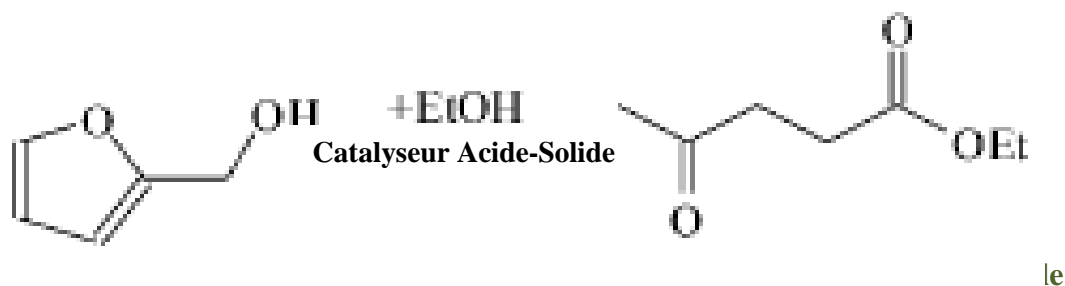
**Année Universitaire : 2011/2012**

**Titre : Conversion catalytique de l'Alcool Furfurylique produit à partir de la biomasse lignocellulosique en Lévélicate d'Éthyle**

### Résumé

Les problèmes économiques, géopolitiques et environnementaux rendent de nos jours, l'accès aux carburants d'origine fossile de plus en plus difficile, d'où l'étude et le développement des biocarburants issus de biomasse locale peuvent être une filière énergétique complémentaire qui pourrait constituer une bonne alternative.

L'objectif de ce travail est de présenter un procédé de conversion catalytique qui transforme l'Alcool Furfurylique ; un dérivé issu de la fraction lignocellulosique ; en Lévélicate d'Éthyle (Biodiesel), dans un réacteur en continu. Puis, de mettre au point, l'utilisation d'un catalyseur acide de type zéolite (H-mordenite) afin d'optimiser le fonctionnement du réacteur pilote, voire de prédire le comportement du système réactionnel en fonction des conditions opératoires. Ceci permettrait de réduire le nombre et le coût des expérimentations, tout en ayant une bonne maîtrise de la synthèse et de l'utilisation du biodiésel issu de notre contexte local.



**Mots clés: Conversion catalytique, Alcool Furfurylique, Lévélicate d'Éthyle, Catalyse solide-acide, zéolite.**



## Table des matières

AVANT-PROPOS.....	4
INTRODUCTION.....	7
CHAPITRE I : GENERALITES.....	8
I- BIOCARBURANTS.....	11
1- DEFINITION.....	11
2- BIOCARBURANT DE PREMIERE GENERATION.....	11
3- BIOCARBURANT DE DEUXIEME GENERATION.....	12
4- BIOCARBURANT DE TROISIEME GENERATION.....	13
II- BIOMASSE.....	14
1- DEFINITION.....	14
2- HISTORIQUE.....	16
3- DEFIS ET OCCASIONS FAVORABLES.....	18
4- VALORISATION DE LA BIOMASSE.....	20
5- UTILISATION MAJEURE DE LA BIOMASSE.....	22
CHAPITRE II : DESCRIPTION DU PROJET ET SYNTHESES BIBLIOGRAPHIQUES.....	22
PARTIE 1. DESCRIPTION DU PROJET P-FUEL.....	23
I- INTRODUCTION.....	25
1- OBJECTIF DU PROJET.....	25
2- PROBLEMATIQUE.....	26
II- MILIEUX DE RECHERCHE.....	29
1- INDUSTRIE ET LABORATOIRE DE RECHERCHE.....	29
PARTIE 2. SYNTHESES BIBLIOGRAPHIQUES.....	29
I- MATIERE PREMIERE.....	31
1- BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE.....	31
2- PRINCIPALES COMPOSANTES DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE.....	33
2-1 HEMICELLULOSE.....	33
2-2 CELLULOSE.....	34
2-3 LIGNINE.....	35



II- PRETRAITEMENT DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE .....	36
1- PRETRAITEMENT A LA STEAM EXPLOSION .....	37
1-1 DESCRIPTION DE LA TECHNIQUE.....	38
1-2 EFFETS PHYSICOCHIMIQUES DU PROCEDE SUR LES MATERIAUX LIGNOCELLULOSIQUES.....	40
2- CATALYSE DE CONTACT .....	42
2-1 CATALYSE HETEROGENE.....	43
2-2 CATALYSEURS .....	44
2-2-1 Catalyseurs ordinaires .....	45
2-2-2 Catalyseurs industriels : Zéolites .....	46
2-2-3 Activation du catalyseur : H-mordénite .....	51
2-3 ETUDE DES LIMITATIONS DIFFUSIONNELLES .....	52
2-3-1 Diffusion externe .....	53
2-3-2 Diffusion interne .....	54
CHAPITRE III : PROTOCOLE-RESULTATS-DISCUSSIONS .....	55
I- INTRODUCTION .....	56
II- PRINCIPE .....	57
III- PROTOCOLE DU PROCEDE « EN CONTINU » .....	58
IV- RESULTATS ET DISCUSSIONS .....	65
1- EFFETS DE LA GRANULOMETRIE SUR LE RENDEMENT EN LE .....	65
2- EFFET DE LA PRESSION SUR LE RENDEMENT EN LE.....	73
3- EFFET DU DEBIT DE LA SOLUTION SUR LE RENDEMENT EN LE.....	77
V- CONCLUSION .....	83
CONCLUSION GENERALE .....	84
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	85

## **Avant-propos**

Réchauffement climatique, augmentation des prix du pétrole et réduction des réserves pétrolières, ainsi que développement de nouveaux marchés pour l'agriculture sont autant de facteurs qui ont



amené à un fort engouement pour la production de carburants d'origine agricole, forestière ou végétale. Ces filières actuellement en développement connaissent cependant certaines limites en termes de disponibilité des surfaces et de concurrence avec des usages alimentaires. Afin de pallier ces limites, de nouvelles filières capables de convertir des ressources végétales peu valorisées avec de meilleurs rendements, sont depuis quelques années en cours de recherche et développement. Acteurs américains et européens ont lancé d'importants programmes de recherche dédiés à ces filières dont le développement industriel est attendu entre 2012 et 2020.

Le challenge des biocarburants d'aujourd'hui et des années à venir porte sur la valorisation énergétique optimale des différents types de biomasse en biocarburant. Or, la production de biodiesel est limitée par le potentiel de production de colza et la durabilité des autres huiles végétales disponibles sur le marché, la consommation mondiale en biocarburants quant à elle, est limitée par le marché automobile, dédié à 70% au diesel.

Dans ce contexte, il devient impératif et urgent de mettre au point de nouveaux procédés pour produire des biocarburants à partir de ressources végétales. Cette nouvelle filière de production, permise par les récents progrès scientifiques en chimie verte et biochimie, utilise la biomasse lignocellulosique rassemblant résidus agricoles, forestiers et déchets du bois. Cette filière est appelée « filière du futur » ou « biocarburants de seconde génération ».

La productivité des biocarburants, traverse actuellement trois phases importante [1] :

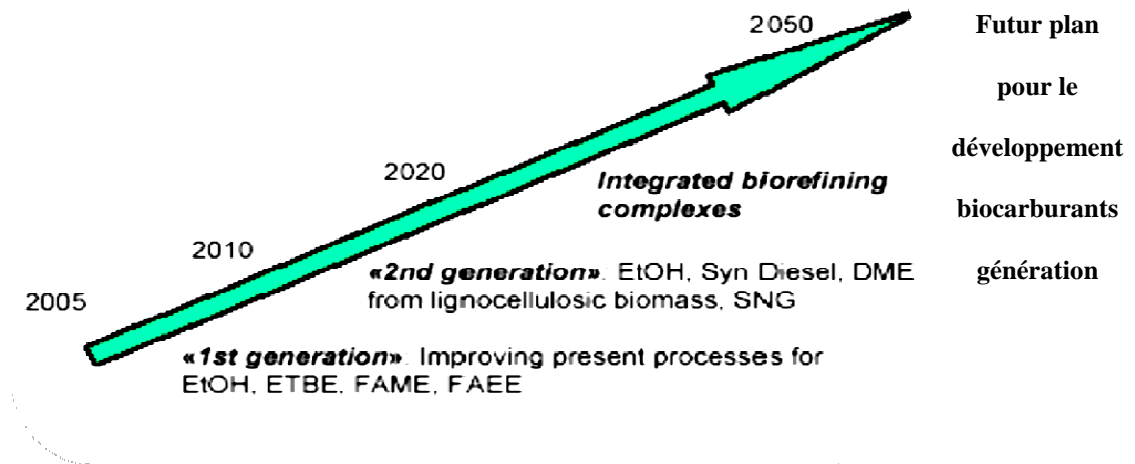
- ➔ une première phase à court terme (**2010**), durant laquelle les technologies existantes (biocarburants de première génération) sont améliorées, la R&D (recherche et



développement) sur les biocarburants de seconde génération et la bio raffinerie approfondies et des usines de démonstration de biocarburants de seconde génération mises en œuvre ;

- une seconde phase à moyen terme (**2010-2020**) qui verra le déploiement de la production des biocarburants de seconde génération, la poursuite de la R&D sur les biocarburants issus de la biomasse lignocellulosique et le concept de bio raffinerie, ainsi que le développement des cultures énergétiques et d'une agriculture durable ;
- une troisième phase (**au-delà de 2020**) au cours de laquelle les biocarburants de seconde génération seront produits à grande échelle et les complexes intégrés de bio raffinage déployés.

Figure 1.  
potentiel  
des  
de seconde





## Introduction

La production de biocarburants est aujourd'hui en plein essor. Les volontés politiques sont encourageantes, et les industriels de différents secteurs (agricultures, ou pétroliers...) ont abandonné leurs réticences devant les perspectives promises.

Les biocarburants restent cependant minoritaires face au pétrole et les objectifs politiques sont très ambitieux mais loin d'être atteint, car plusieurs obstacles devront être surmontés:

- il subsiste de nombreux verrous technologiques pour une production massive, rentable et sûre ;
- la mise en place de nouvelles filières de grande ampleur demande des investissements, en recherche et en infrastructures, très importants ;
- les ressources actuelles, dérivées de l'agriculture alimentaire, sont limitées, par les surfaces la concurrence avec les utilisations premières.

Le développement des biocarburants passera nécessairement par l'exploitation de nouvelles ressources, massives, disponibles et peu coûteuses. D'où les ressources lignocellulosiques qui sont les plus fiables, car il s'agit :

- de résidus agricoles ;
- de résidus d'exploitations forestières ;
- de déchets de l'industrie du bois et du papier.



L'intérêt pour le développement des ressources énergétiques renouvelables s'est grandement intensifié au cours des dernières années avec la croissance des préoccupations environnementales et la hausse vertigineuse du prix des carburants fossiles. À ce titre, les carburants utilisés dans le secteur des transports constituent une des cibles privilégiées puisqu'il s'agit d'un des plus grands postes de consommation de l'énergie fossile. Le Biodiesel fabriqué à partir des sucres fermentescibles contenus dans les végétaux est un biocarburant qui présente un grand potentiel comme substitut à l'essence, son utilisation est toutefois beaucoup plus récente en Amérique du Nord et dans le reste du monde occidental. Sa fabrication à partir de plantes lignocellulosiques soulève toutefois de grands enjeux environnementaux et économiques. Devant l'importance de ces enjeux est née la nécessité de développer des technologies permettant de produire ce biodiesel nommé le **Levulinate d'Ethyle (LE)**. C'est dans cette optique que le gouvernement du Québec a annoncé, en 2007, son intention de favoriser le développement de la filière de l'éthanol cellulosique et carburant de deuxième génération à bases des plantes ligneuses plutôt que des biocarburants de la première génération produit à partir de maïs ou de céréales. Ce mémoire vise à fournir un ensemble d'informations sur la production du (LE) à partir de matière première riche en hémicelluloses, sur ses débouchés, ses perspectives et les enjeux qu'elles soulèvent, afin d'éclairer les conseillers agricoles qui doivent appuyer des producteurs dans des décisions touchant la production d'énergie.





Ce mémoire établit les bases d'une technologie améliorant le rendement de la sélectivité d'une de ces valorisations : la production des sucres en C5 qui aboutit à la formation du **LE**, qui est un produit miscible dans le Diesel.

Ce travail est structuré en trois chapitres suivis d'une conclusion générale et des perspectives qui en découlent.

Le premier chapitre constitue, tout d'abord, une vision généraliste sur les biocarburants et biomasse.

Le deuxième chapitre constituera ensuite une synthèse bibliographique globale sur les différents constituants de la matière lignocellulosique, ainsi qu'une partie décrivant l'opération de fractionnement de la matière végétale qui permet d'extraire et d'isoler les fractions ligneuses.

Enfin, le troisième chapitre qui est consacré la description du protocole de mise en œuvre du procédé de production « en continu », puis la conduite des essais et analyses réalisées. Bien évidemment il évoquera toutes interprétations et discussions des résultats obtenus.

Les résultats présentés dans ce mémoire de recherche (**Chapitre III**) indiquent que cette approche présente un potentiel intéressant en tant que source verte d'énergie dans un contexte de culture « **énergie propre** ».

## **Chapitre I. Généralités**



## Chapitre I. Généralités



## I- Biocarburants

### 1- Définition

Un biocarburant ou carburant « vert », est un liquide issu de la transformation des matières végétales ou agricoles. Les biocarburants sont assimilés à une source d'énergie renouvelable, leur combustion ne produisant que du  $\text{CO}_2$  et de la vapeur d'eau.

Il existe deux filières de production de biocarburants : la filière de l'**éthanol** et celle **des esters**[2] :

- incorporé dans les supercarburants, le bioéthanol est extrait de la betterave, de céréales, de pommes de terre ou de la biomasse, terme qui désigne ici un ensemble de déchets végétaux (paille, résidus de bois, etc...). Les sucres contenus dans ces matières premières sont transformés en alcool par fermentation, processus qui dégage du gaz carbonique ( $\text{CO}_2$ ) ;
- mélangés à du gazole, les esters méthyliques d'huile végétale (EMHV) sont obtenus à l'issue d'une réaction entre une huile végétale (notamment de colza ou de soja) et un alcool.

### 2- Biocarburant de première génération

Les plantes (colza, tournesol, ...) permettent la production du biodiesel et les plantes riches en sucres (betterave, canne à sucre, orge, blé, ...), le bioéthanol est notamment considéré comme biocarburant de première génération. Les procédés industriels permettant la production de ces biocarburants sont matures.

D'une manière générale, les biocarburants de première génération se différencient de ceux de seconde génération par la maîtrise tant technologique qu'économique (moyennant toutefois

## Chapitre I. Généralités



un léger soutien, soit fiscal, soit légal, via une obligation) de leur production à l'échelle industrielle [2].

### 3- Biocarburant de deuxième génération

Les biocarburants de deuxième génération n'utiliseront pas de denrées alimentaires comme les céréales ou les betteraves pour leur fabrication, contrairement aux biocarburants de la première génération. Ils seront fabriqués à partir des végétaux et des résidus de ces végétaux, afin de fournir une solution plus écologique, plus équitable et plus durable.

Les biocarburants de deuxième génération sont obtenus par des procédés comme la pyrolyse (destruction d'une matière organique par la chaleur) et la gazéification de la biomasse (qui permet la transformation des matières organiques en gaz combustible). Ces procédés permettraient de prendre en compte le problème de la limitation des surfaces agricoles, et d'exploiter un éventail de culture beaucoup plus large que celui de la gamme alimentaire.

Les recherches exploitent différentes perspectives [2] :

- obtenir du biogazole de synthèse à partir d'huiles végétales ou de graisses animales ;
- obtenir du biogazole à partir de la biomasse (des tiges et des troncs) par un procédé ; appelé BTL (Biomass To Liquid - Production de biocarburants de synthèse issu de la biomasse). La gazéification de cette biomasse transforme les résidus en gaz de synthèse, qui est ensuite transformé en hydrocarbure ;

## Chapitre I. Généralités



- ⇒ la voie biochimique, qui transforme les cultures en sucre dont la fermentation produit du bioéthanol ;
- ⇒ l'hydrolyse de la matière lignocellulosique (première source de biomasse au monde), qui produirait un biopétrole.

#### 4- Biocarburant de troisième génération

Le monde des micros algues et des cyanobactéries constitue un formidable réservoir de biodiversité à peine exploré : sur un million d'espèces estimées ; environ 30 000 ; sont décrites. Or, il existe un potentiel considérable, et quasi inexploité, de production de bioénergie par l'action de ces microorganismes photosynthétiques. En effet, certains d'entre eux ont la capacité de produire des composés d'intérêt énergétique comme les lipides (source de biodiesel) ou l'hydrogène (pour utilisation dans des piles à combustible). Leur utilisation permet d'envisager le développement de procédés innovants de production de biocarburants respectueux de l'environnement et n'entrant pas en compétition avec la production alimentaire [2].

Dans la nature, les microorganismes photosynthétiques possèdent des pigments dits « photosensibilisateurs » (la chlorophylle) capables de capter l'énergie solaire. Ils effectuent ensuite la conversion de cette énergie solaire en énergie chimique via des systèmes enzymatiques qui assurent :

- ⇒ des réactions de séparation de charges ;
- ⇒ l'oxydation de l'eau pour donner de l'O<sub>2</sub>, des électrons et des H<sup>+</sup> ;
- ⇒ la réduction des H<sup>+</sup> pour donner notamment de l'H<sub>2</sub>.

#### Chapitre I. Généralités



## II- Biomasse

### 1- Définition

Etymologiquement, biomasse signifie ensemble de la matière vivante. En somme, il s'agit de l'ensemble de la matière organique d'origine végétale, animale ainsi que ses produits de transformation (les déchets organiques). L'avantage de la conversion énergétique de la biomasse, par rapport aux autres sources énergétiques renouvelables, réside dans le fait qu'en plus de la production d'énergie, elle participe activement au traitement des déchets organiques contribuant ainsi à la réduction de l'impact de nos activités sur l'environnement [2].

D'après l'échelle établie par *Hoogwijk et al.* la production de biomasse peut être divisée en sept catégories :

- ⇒ biomasse produite par le déboisement (entretien de forêt) ou le nettoyage de terre agricole ;
- ⇒ résidus agricoles issus des cultures des céréales, vignes, vergers, oliviers, fruits et légumes résidus de l'agroalimentaire, ...
- ⇒ résidus agricoles issus de l'élevage (fumiers, lisiers, litières, et fientes, ...)
- ⇒ déchets organiques des ménages (fractions fermentescibles des ordures ménagères (FFOM), papiers, cartons, et déchets verts, ...)
- ⇒ biomasse directement utilisée à des fins non alimentaires (bois pour le papier).

### Chapitre I. Généralités



Pour résumer, les sources de biomasse se subdivisent en trois catégories : forestière, agroalimentaire et urbaine. Certains distinguent la biomasse sèche de la biomasse humide :

- ⇒ biomasse sèche comprenant les divers déchets ligneux et sont appelés « bois-énergie » ;
- ⇒ biomasse humide comprenant les déchets organiques d'origine agricole, agroalimentaire et urbaine et pouvant être transformés en engrais ou amendements organiques (matières fertilisantes qui enrichissent le sol en matières organiques).

Ainsi, la biomasse peut être considérée comme un combustible et peuvent être utilisée dans plusieurs secteurs pour satisfaire les besoins énergétiques (production d'électricité et de chaleur).

Un autre secteur en plein expansion est celui des biomatériaux, notamment des matériaux plastiques (emballage, bâtiment et transport ...).

## Chapitre I. Généralités



## 2- Historique

L'histoire de la biomasse couvre toute la vie de notre planète. Ses produits organiques naturels ont été utilisés depuis longtemps. L'utilisation de la biomasse comme source d'énergie a commencé quand l'homme des cavernes a découvert le feu, il a utilisé le bois et autres produits biologiques pour chauffer sa caverne et faire cuire sa nourriture [4].

Les scientifiques sont devenus sérieusement intéressés à la possibilité de remplacer les combustibles fossiles par un produit plus fiable et moins coûteux. Avec le coût des importations de pétrole et les problèmes d'extraction du charbon, qui existent toujours, la possibilité d'utiliser des matériaux naturels abondants pour la production d'énergie a retenu l'attention de tout le monde. Aujourd'hui, on trouve de nombreuses théories ainsi que les enregistrements réels de l'état d'avancement de cette source d'énergie.

Le tableau ci-dessous présente un bref historique des principaux événements qui ont marqué le développement de l'énergie produite à partir de la biomasse, des années 1800 à aujourd'hui.

Date	Evénement
1812	La société gazière à Londres en Angleterre met au point sa première utilisation de la Pyrolyse, un procédé qui permet de chauffer la biomasse sans Oxygène afin de produire de l'huile fluide.





<b>1876</b>	La Cycle Otto est inventé par l'Allemand <i>Nicolaus August Otto</i> , un premier moteur à combustion à Ethanol de biomasse.
<b>1900</b>	L'huile végétale est utilisée comme remplacement du Diesel quand <i>Rudolf Diesel</i> chercheur Allemand, fait la démonstration qu'un moteur Diesel peut fonctionner l'huile d'Arachide.
<b>1930</b>	Aux Etats-Unis d'Amérique, le bioéthanol est utilisé pour alimenter les voitures durant les années 1920-1930. Plus de 20 000 stations de services des Mid West américains offrent du « Gasohol » (Ethanol produit à partir du Maïs).
<b>1970</b>	Les préoccupations environnementales comme la pollution de l'air et les changements climatiques incitent le gouvernement canadien et celui d'autres pays à utiliser des sources d'énergies renouvelables, notamment la biomasse. Alors ils ont commencé à financer des recherches sur la conversion de la biomasse en énergie et en carburant.
<b>1990</b>	Aux Etats-Unis, la loi sur la lutte contre la pollution de l'air (Clean Air Act) oblige la vente du carburant oxygéné (essence à éthanol) dans les régions qui affichent un taux élevé des oxydes de carbone.  La production dépassait 175 Millions de Gallons (environ 663 millions de litres) en 1990, et 2,8 Milliards de Gallons (environ 10,6 milliards de litres) en 2003.
<b>2000</b>	Un sondage réalisé par l' <b>Agence internationale de l'énergie</b> auprès de 133 pays révèle que la biomasse représente 10,5 % de la consommation totale d'énergie.
<b>Entre 2009 et 2010</b>	Plaquettes forestières, copeaux et sciures de bois, ordures ménagères, boues d'épuration, déchets de l'industrie agroalimentaire, etc., sont autant de <b>combustibles étiquetés biomasse</b> , rappelle <i>Xerfi (filère biomasse en France)</i> . Celle-ci représente aujourd'hui plus de 50% de la production mondiale d' <b>énergie verte</b> .

**Tableau 1. Bref historique de l'utilisation de la biomasse**



### **3- Défis et occasions favorables**

À l'heure actuelle, des procédés novateurs exploitants l'énergie de biomasse sont utilisés pour chauffer des maisons, produire de l'électricité et alimenter les véhicules en carburant. Au Canada comme à l'étranger, l'industrie de la bioénergie est donc en pleine expansion. Différents défis et occasions favorables détermineront la future croissance de l'industrie [7].

⇒ **un immense potentiel non exploité**

Le Canada recèle de grandes quantités de biomasse dont la majeure partie demeure inexploitée. Par exemple, la Fondation BIOCAP Canada, un organisme de recherche universitaire, estime que la biomasse inexploitée provenant des activités agricoles et forestières du Canada (déchets agricoles, résidus de scierie et branches d'arbres non utilisées) permettrait de satisfaire environ 27% des besoins énergétiques du pays. Toutefois, on connaît mal les coûts que nécessiteraient la collecte et le traitement de cette ressource énergétique.

⇒ **une compétitivité des coûts au plan technologique**

L'un des obstacles à l'expansion de l'énergie de biomasse est la nécessité de rendre l'industrie plus concurrentielle par rapport aux centrales traditionnelles alimentées aux combustibles fossiles, qui permettent souvent de produire de l'électricité à des coûts beaucoup plus bas. La technologie employée afin de produire de l'électricité à partir de la biomasse est plus efficace et moins polluante qu'autrefois, mais les coûts d'immobilisations en équipement sont plutôt élevés et les coûts du combustible demeurent élevés en raison de sa collecte, de son transport et de sa manutention [7].



⇒ **les préoccupations à l'égard de l'environnement**

L'énergie de biomasse produit certains effets sur l'environnement. La combustion des ressources de biomasse libère des émissions atmosphériques, notamment des particules du dioxyde de soufre. Ces émissions dépendent des produits de biomasse utilisés, des technologies d'exploitation et des mesures sont notamment prises afin de contrôler la pollution. La mise en valeur à grande échelle de cultures énergétiques comme le maïs pour la production de biocombustibles pourrait accroître l'usage de pesticides et d'engrais qui s'avèrent dangereux pour la faune et son habitat. En outre, la production de bioénergie au Canada pourrait perturber encore davantage les ressources forestières, qui sont déjà exploitées pour les industries du bois d'œuvre et papetière [7].

⇒ **les demandes concurrentielles sur la matière première**

L'une des incertitudes que soulève la mise en valeur future de la bioénergie réside dans la forte demande en produits de biomasse. Par exemple, les déchets d'origine animale peuvent servir de fertilisants, les vieux papiers peuvent être recyclés et les copeaux de bois peuvent servir de paillis. De plus, l'usage de certaines cultures, notamment de maïs ou de canne à sucre, afin de produire des biocombustibles pourrait entrer en conflit avec la production de nourriture [7].

## **Chapitre I. Généralités**

⇒ **les politiques gouvernementales**

Selon les environnementalistes et l'industrie, un meilleur appui du gouvernement ainsi qu'un plus grand nombre de politiques gouvernementales seront essentiels afin de stimuler le développement



d'une industrie de biomasse prospère au Canada. Par exemple, ils soutiennent que les programmes gouvernementaux tels que l'encouragement à la production d'énergie éolienne (un programme qui offre un montant incitatif d'environ un cent par kilowatt-heure aux producteurs canadiens d'énergie éolienne) devraient être enrichis et étendus afin d'appuyer les marchés pour d'autres technologies renouvelables comme la biomasse. Ils soutiennent également que des crédits d'impôt et des normes de pourcentage d'énergie renouvelable dans les portefeuilles devraient être envisagés pour faire progresser le développement de l'énergie de biomasse [7].

#### 4- Valorisation de la biomasse

Dans le contexte du plan d'action mondial, la biomasse forestière ; sous exemple ; est constituée des résidus résultant des activités de récolte et d'aménagement en forêt et des volumes de bois de faible qualité non utilisés à des fins industrielles. Il s'agit de troncs, de cimes et de branches laissés en forêt ou en bordure des chemins forestiers. Grâce à ses propriétés physiques, la biomasse forestière peut servir de combustible ou être transformée en carburant et ainsi devenir une source d'énergie verte qui se substitue à des sources d'énergie fossiles [3].

#### Chapitre I. Généralités





**Figure 2. Biomasse (résidus agricoles : pailles)**

L'utilisation de l'énergie de la biomasse repose sur plusieurs axes d'interventions ou filières industrielles :

- la filière bois favorise la construction verte, c'est-à-dire les constructions utilisant le bois comme matériau principal, dans la perspective d'une diminution des émissions de gaz à effet de serre (**GES**) ;
- la filière énergétique vise la production d'énergies propres à base de bois en remplacement d'énergies fossiles afin de réduire les émissions de GES;
- la filière du bio raffinage est axée sur la production de produits chimiques verts en remplacement de ceux reposant sur la pétrochimie. Elle vise la valorisation des divers composés chimiques issus du procédé de raffinage de la fibre ligneuse. Elle porte également sur la production de produits à forte valeur ajoutée tels les produits chimiques et pharmaceutiques à base de cellulose.

## **Chapitre I. Généralités**

La biomasse est une ressource entièrement renouvelable. Les déchets organiques sous forme d'arbres morts, feuilles, herbes coupées, carcasses d'animaux et de sous-produits de la transformation des aliments existent en abondance peuvent être utilisés pour produire de l'énergie de la biomasse notamment **les Biocarburants**. Cela signifie qu'une grande quantité de déchets solides qui sont actuellement un peu sous-évalués dans les décharges peuvent être utilisés comme



une source d'énergie.

Les déchets générés par l'activité humaine, tels que le papier et les ordures ménagères peuvent être collectés et utilisés comme biomasse pour produire de l'énergie. Cela pourrait avoir comme effet de réduire la quantité de déchets générés et envoyés à l'enfouissement ou placés sur des barges et envoyés à la mer par millions de tonnes.

La biomasse peut être utilisée dans de nombreuses formes, elle peut être compressée en briquettes qui sont brûlées pour produire de la chaleur, de l'électricité ou autres formes d'énergie, transformée et raffinée pour produire des alcools et du gaz méthane, qui deviennent deux sources propres d'énergie de combustion.

## 5- Utilisation majeure de la biomasse

L'énergie de biomasse présente des avantages importants pour l'environnement. Certains analystes de l'industrie et environnementalistes considèrent la biomasse comme « ne produisant pas d'émissions nettes de gaz à effet de serre ». (En d'autres mots, bien que du dioxyde de carbone soit émis lorsque la biomasse est brûlée, une quantité égale de gaz est absorbée dans l'atmosphère lors des phases de croissance des arbres et des cultures qui servent de biocombustibles [7].)

### Chapitre I. Généralités

Cette combustion ne libère presque pas de soufre et très peu de métaux toxiques dans l'atmosphère.

Les sources de biomasse telles que le bois contiennent moins d'azote que le charbon, réduisant les émissions d'oxydes d'azote attribuables aux carburants. De plus, en brûlant des matières inutilisées



comme de l'écorce, des déchets de construction et des résidus de coupe, il est possible de diminuer la quantité des déchets envoyée aux sites d'enfouissement.

Toutefois, l'énergie de biomasse a aussi des effets sur l'environnement. Lorsqu'elles sont consommées directement ou gazéifiées, les ressources de biomasse libèrent d'autres émissions dans l'atmosphère. Ces émissions dépendent du choix des matières de biomasse, des technologies et des mesures de contrôle de la pollution.

## **Chapitre II. Projet p-fuel - synthèses bibliographiques**



**Chapitre II. Projet p-fuel - synthèses bibliographiques**

*Partie 1.*

*Présentation globale du projet P-Fuel*





## Chapitre II. Projet p-fuel - synthèses bibliographiques

### I- Introduction

#### 1- Objectif du projet

Le projet *P-Fuels* (**P** signifie **Pentoses**) a pour but de mettre au point un procédé de production durable du Lévinolate d'Éthyle, en tant que DMB (Diesel Miscible Biofuels), à partir de déchets végétaux lignocellulosiques [issus](#) de la biomasse.

En particulier, le projet **P-Fuels** a pour objectif de développer notre connaissance en matière de production du **LE** à partir de la biomasse. Comme le **LE** est considéré comme un DBM, c'est à dire une source énergie renouvelable pouvant être un substituant partiel au diesel, la production de ce dernier s'obtient par conversion catalytique de l'Alcool Furfurylique (**AF**).

Le but également est de permettre d'utiliser un procédé de catalyse hétérogène pour convertir les résidus issus de la biomasse en DMB, et d'améliorer ainsi le processus global de la valorisation du traitement de la biomasse [12].

Un mélange de 20% **LE** dilué dans 70% de diesel dispose d'une teneur en oxygène de 6,9% ce qui lui confère une capacité de combustion plus propre. Le mélange dispose d'un haut pouvoir lubrifiant, d'une teneur réduite en soufre et rentre dans les spécifications définies par l'ASTM D-975.



## Chapitre II. Projet p-fuel - synthèses bibliographiques

### 2- Problématique

L'intérêt de produire des carburants verts issus de ressources renouvelables, a augmenté de plus en plus durant ces dernières années. De ce fait, les sucres à cinq carbones (**C-5**), provenant de la fraction hémicellulosique de la biomasse ligneuse, sont désormais utilisés pour produire des biocarburants à haut indice d'octane ce dont le projet **P-Fuel** vise. Les Pentoses ; particulièrement le xylose ; sont déshydratés par catalyse acide en milieu aqueux pour former du Furfural (*Mémoire de maîtrise de Jean-François WEHRUNG*) puis par hydrogénation du furfural qui conduit à la formation de l'Alcool Furfurylique, qui sera transformé en Lévulinate d'Éthyle en présence d'éthanol par catalyse acide.

Le **LE** est un additif au Diesel, son importance réside au fait qu'il soit miscible dans le Diesel et stable lors de l'entreposage.

Il est actuellement produit en industrie par des procédés « *batch* » utilisant des catalyseurs acides, tels que l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique, mais à forte concentration, l'acide sulfurique par exemple cause de la corrosion au niveau du montage industriel ce qui est un problème néfaste pour l'industriel. De plus, l'utilisation de catalyseurs trop acides peut inhiber la catalyse et favoriser la formation de produits secondaires comme la polymérisation de l'**AF** et intermédiaires de réaction.

En songeant à ce problème, *Julie Roy*, une étudiante en maîtrise à l'Université de Sherbrooke, et moi avons testé un nouveau protocole, un procédé « **en continu** », où nous avons utilisé une zéolite (**H-Mordénite**) comme catalyseur acide afin de réduire le taux de polymérisation de l'**AF** et réduire ou éliminer les problèmes de corrosion des matériaux.



## Chapitre II. Projet p-fuel - synthèses bibliographiques

---

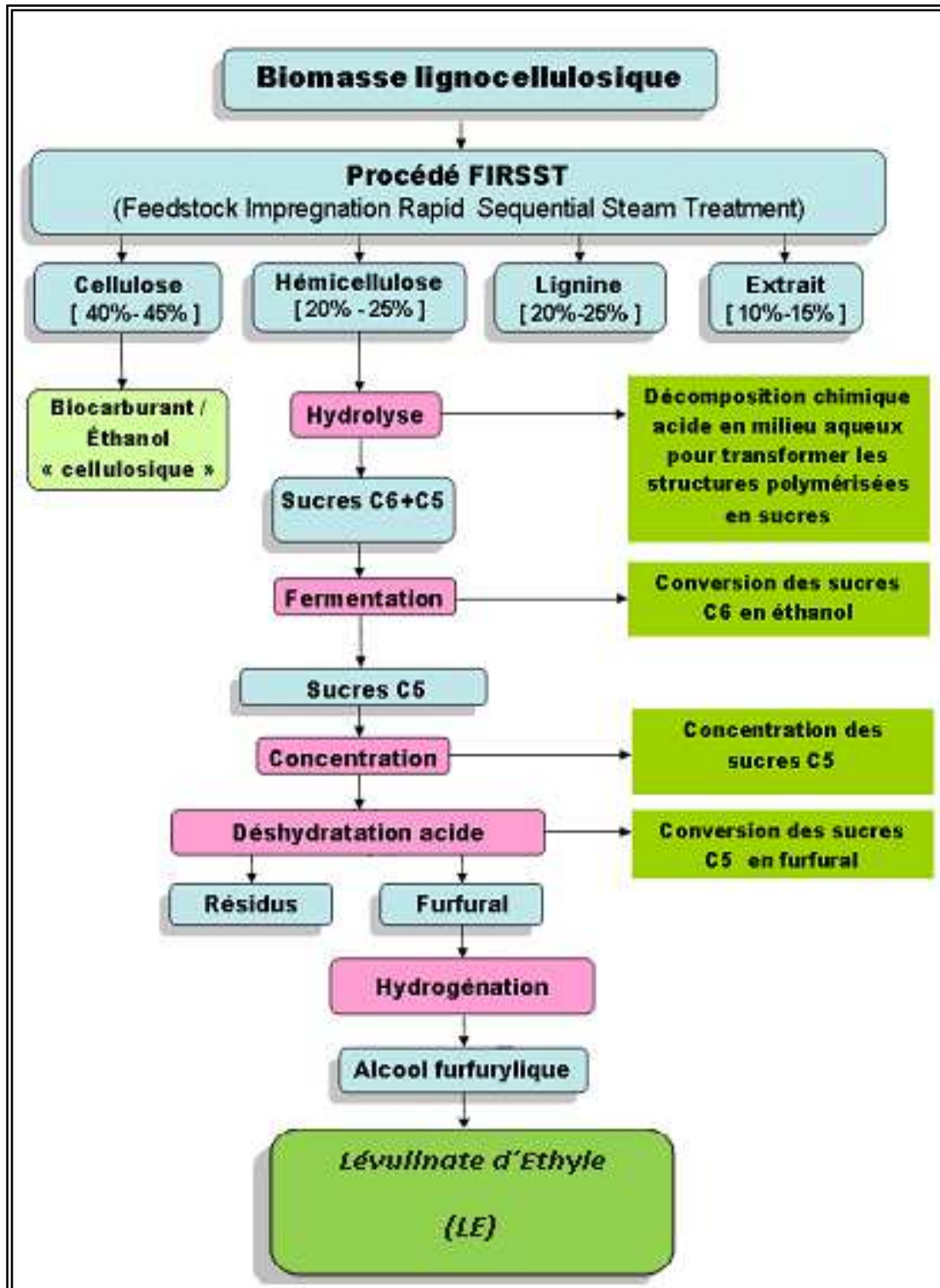
Dans ce mémoire, je présenterai mes différents travaux effectués sur ce nouveau procédé « *en continu* » à moyenne échelle, afin d'évaluer le taux maximal du rendement en Lévulinate d'Éthyle.

Le projet **P-Fuels** est subdivisé en cinq principales étapes :

- **Étape 1** : fractionnement de la biomasse Lignocellulosique ;
- **Étape 2** : hydrolyse de la fraction hemicellulosique ;
- **Étape 3** : fermentation des sucres récupérés après l'hydrolyse ;
- **Étape 4** : transformation des pentoses (Xyloses) en Furfural, puis hydrogénation de ce dernier en **AF** ;
- **Étape 5** : conversion catalytique de l'**AF** en **LE**.

Mes travaux se limitaient à l'amélioration de la cinquième étape, dont le but était d'augmenter la production et le rendement du **LE** en jouant sur plusieurs paramètres expérimentaux.

Le **schéma 1** décrit les étapes mentionnées ci-dessus :



Schéma

a 1.

Description

du

projet

« P-

Fuel »

Chapitre II. Projet



## II- Milieux de recherche

### 1- Industrie et laboratoire de recherche

Mes travaux furent effectués sur un projet de collaboration impliquant *Esteban Chornet* de la compagnie *Enerkem* Technologies (Sherbrooke), *Jean-Michel Lavoie* du Département de génie chimique, titulaire de la Chaire en éthanol cellulosique et en biocarburants de seconde génération, la compagnie *Fractal Systems* (Sherbrooke), qui vise la conversion de la biomasse lignocellulosique (source renouvelable et biomasse non reliée à l'alimentation) en biocarburants en appliquant les principes de la chimie verte (catalyseurs actifs recyclables et de longue durée de vie, eau et/ou éthanol comme solvant, conditions utilisant peu d'énergie),

et *Jean Lessard* du Département de chimie, titulaire de la Subvention Stratégique du Conseil de Recherche en Sciences Naturelles et Génie du Canada (CRSNGC) intitulée « Synthèse de Biodiésel à partir de Cellulose et Hémicellulose issues de matières ligneuses », subvention qui a supervisé les recherches de **Julie Roy** à la maîtrise et celles de mon stage.

Ce projet comporte deux volets :

**A)** déshydratation de pentoses issus de l'hémicellulose en furfural, hydrogénation de ce dernier en AF qui est ensuite converti en LE (biodiésel) ;

**B)** déshydratation d'hexoses issus de la cellulose en Hydroxyméthylfurfural (HMF) puis conversion de ce dernier en acide formique et en acide lévulinique (transformé subséquentement en lévulinate (ester)).



## *Partie 2.*

# *Synthèses Bibliographiques*

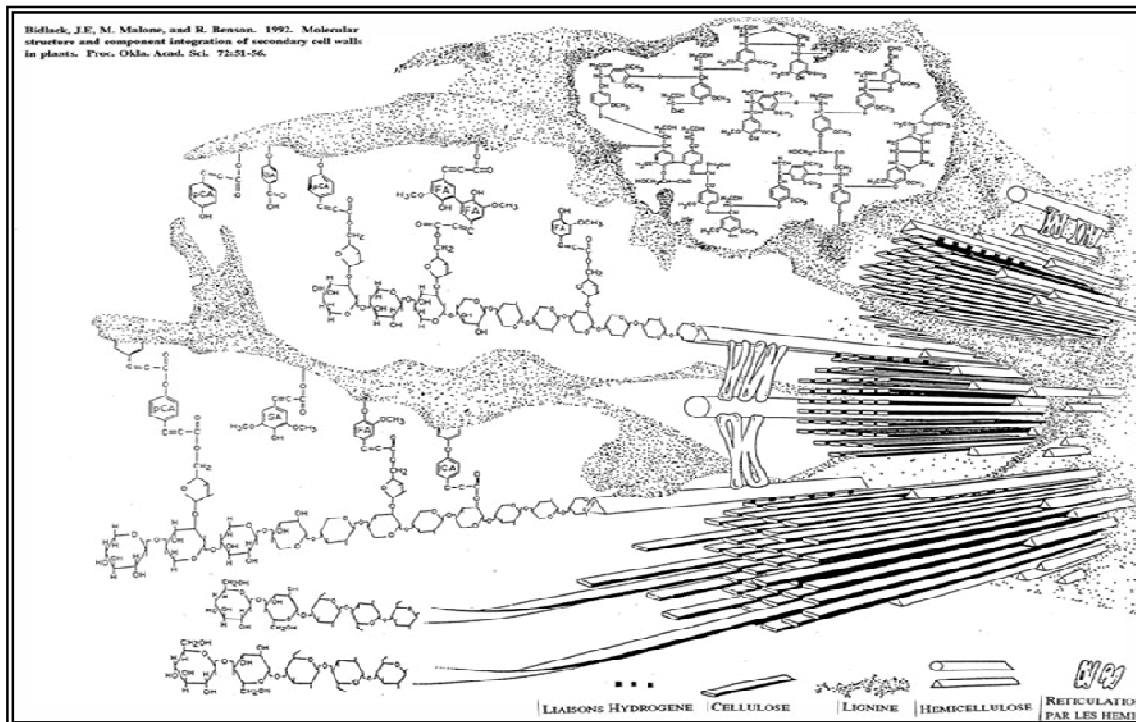
## I- Matière première

### 1- Biomasse lignocellulosique

Les parois végétales sont composées de polymères ainsi que des molécules de faibles poids moléculaires, comme les sucres circulants. Nous sommes particulièrement intéressés aux polymères végétaux et en particulier aux polymères glucidiques (cellulose, hémicelluloses,).

La biomasse lignocellulosique représente une des ressources renouvelables les plus abondantes sur terre, et certainement une des moins coûteuses. Les substrats considérés sont très variés, puisqu'ils concernent à la fois les substrats ligneux (feuillus et résineux), les sous-produits de l'agriculture (paille) ou ceux des industries génératrices de déchets lignocellulosiques (industries agroalimentaires, papeteries) [6].

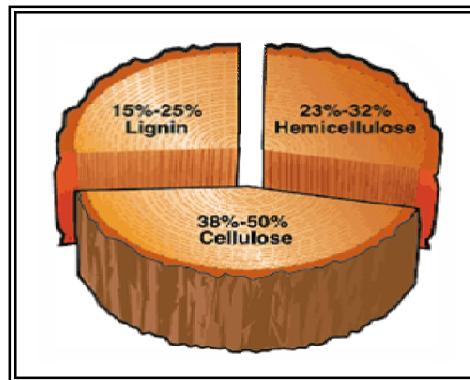
Figure 3. Structure de la paroi des végétaux



Chapitre II. Proj

La  
biom  
asse  
ligno  
cellu  
osiqu  
e est  
comp  
osée

de trois principaux polymères : la cellulose (38 à 50%), l'hémicellulose (23 à 32%) qui est un polysaccharide essentiellement constitué de pentoses et d'hexoses et de la lignine (15 à 25%) qui est un polymère de structure complexe et de haut poids moléculaire, provenant de la copolymérisation d'alcools phénylpropénoïques. Ces différentes molécules sont responsables des propriétés intrinsèques de la paroi végétale et s'organisent en un enchevêtrement complexe [6] :



**Figure 4. Composition**

Ces trois composantes de biomasse à une autre. Le

**de la biomasse lignocellulosique**

la lignocellulose, varie d'une tableau suivant montre la variation

du pourcentage de ces polymères dans quatre types de biomasse.

	Cellulose	Hémicellulose	Lignine
<b>Bois dur</b>	40 - 55%	24 - 40%	18 - 25%
<b>Bois tendre</b>	45 - 50%	25 - 35%	25 - 35%
<b>Pailles</b>	30 - 43%	22 - 35%	15 - 23%
<b>Herbes</b>	25 - 40%	35 - 50%	10 - 30%

**Tableau 2. Composition de la biomasse lignocellulosique [Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol**

*production*, le *journal* *Vo. Sun. Energy Chem. Bioscience Technology* 93 (2002) 1-11]

**Chapitre II. Projet p-fuel - synthèses bibliographiques**

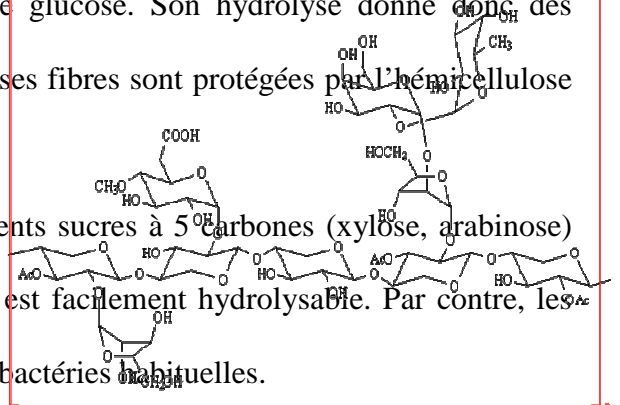




⇒ la cellulose est composée de chaînes linéaires de glucose. Son hydrolyse donne donc des glucoses facilement fermentables en éthanol. Mais ses fibres sont protégées par l'hémicellulose et la lignine.

⇒ l'hémicellulose est composée de chaînes de différents sucres à 5 carbones (xylose, arabinose) ou 6 carbones (glucose, galactose, mannose). Elle est facilement hydrolysable. Par contre, les sucres à 5 carbones ne sont pas assimilables par les bactéries habituelles.

⇒ la lignine est formée d'alcools aromatiques et d'autres molécules organiques liés et fortement réticulés. Ses composants ne sont donc pas fermentables.



## 2- Principales composantes de la biomasse lignocellulosique

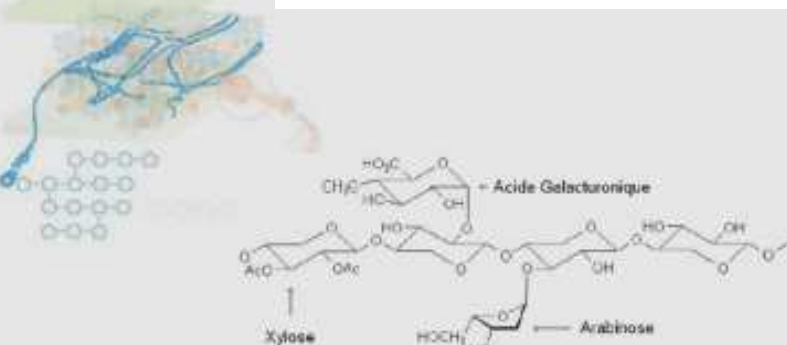
### 2-1 Hémicellulose

L'hémicellulose est une des composantes du bois. C'est le deuxième composant d'une paroi pectocellulosique chez les végétaux, après la cellulose. Elle a un rôle de pontage entre les fibres de cellulose, mais aussi avec d'autres composés matriciels.

#### Chapitre II. Projet p-fuel - synthèses bibliographiques

L'hémicellulose est un polymère branché avec différents types de sucres. Par rapport à la cellulose, l'hémicellulose ne contient pas que des glucoses. Par exemple, en plus du glucose, les monomères de l'hémicellulose peuvent être du xylose, du mannose, du galactose, ou de l'arabinose. L'hémicellulose est faite majoritairement de D-pentoses (voir la figure 5 ci-dessous). Parfois de petites quantités d'oses de configuration L. Le Xylose (C-5) est toujours l'ose le plus représenté, mais les acides mannuronique et galacturonique sont aussi souvent présents [6].

Figure 5. Représentation schématique des Hémicelluloses





L'utilisation des hémicelluloses a été beaucoup étudiée et plusieurs technologies ; ont été mentionnées dans la littérature pour son hydrolyse, et l'obtention de différents monosaccharides ; Le tableau ci-dessous présente la concentration en xylose et glucose dans la fraction hémicellulosique dans différentes matières premières[6] :

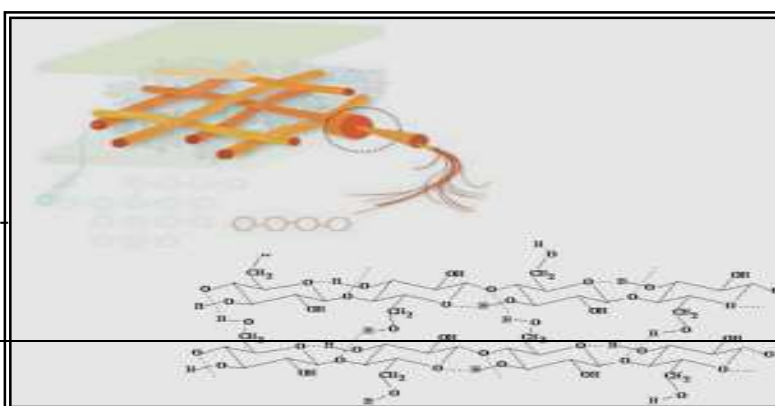
Matière Première	Xylose	Glucose	Références
	% des Sucres		
Bois mous	44	55	SHEVCHENKO et coll.2000
Bois durs	67	25	Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology
Blé	74	4	SUN et coll. 1996
Mais	77	9	DOMINGUEZ et coll. 1997
Orge malté	53	2	MUSSATO et coll. 2006
Eucalyptus	81	9	CANETTIERI et coll. 1996
Herbes	55	13	CHAIKUMPOLLERT et coll. 2004
Bagasse	83	8	DUTOIT et coll. 1984

Tableau 3. Composition de la fraction hémicellulosique de quelques matières premières

## Chapitre II. Projet p-fuel - synthèses bibliographiques

### 2-2 Cellulose

La cellulose est le polymère naturel le plus répandu sur terre. Constituant fibreux de la biomasse végétale, élément principal des papiers-cartons, la fibre de cellulose fait partie de notre quotidien depuis la plus haute antiquité. La cellulose a depuis longtemps éveillé l'intérêt de l'industrie chimique. Des celluloses de haute pureté à degré de polymérisation contrôlé (le nombre de molécules de glucose) sont des matières premières de choix pour





l'industrie chimique des dérivés cellulosiques. Ces celluloses sont produites dans des bioraffineries ligno-cellulosiques parfaitement intégrées dans leur environnement et quasi autonomes d'un point de vue énergétique [6].

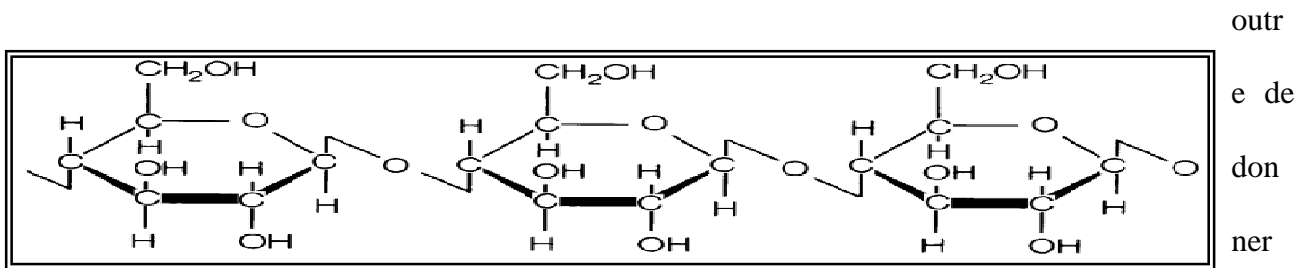
**Figure 6. Représentation schématique de la cellulose**

Comme le montre la figure 6, la cellulose est un **glucide** constitué d'un enchainement linéaire de molécules de **D-Glucose** (entre 200 et 14 000) et principalement via des liaisons glycosidiques  $\beta$  (1-4). Elle est le principal constituant des végétaux et de la **paroi** de leurs cellules.

**Chapitre II. Projet p-fuel - synthèses bibliographiques**

**2-3 Lignine**

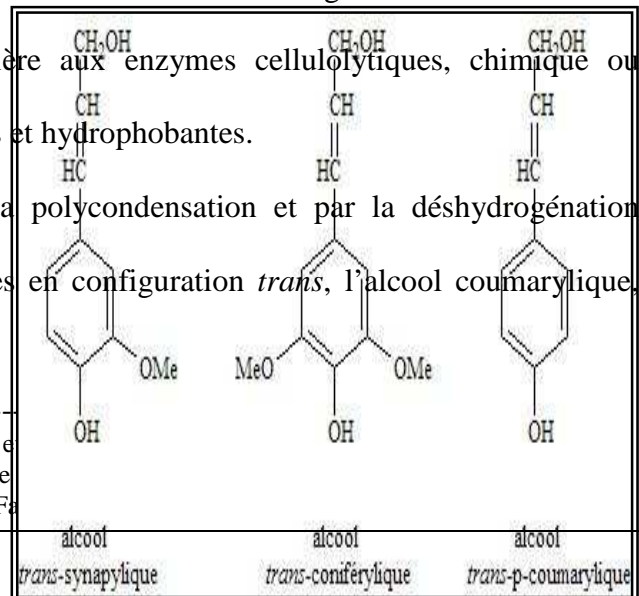
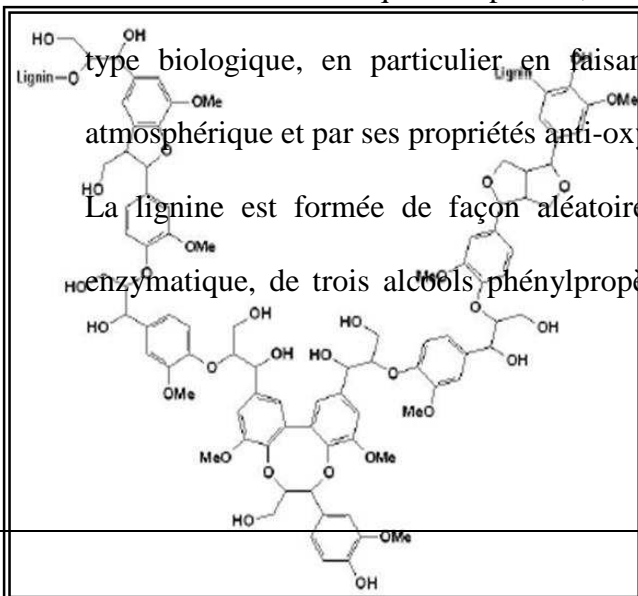
La lignine est un polymère tridimensionnel, réticulé par des liaisons covalentes, de haut poids moléculaire, qui confère la rigidité aux parois cellulaires des végétaux (Figure 7). Elle a pour rôle,



une résistance mécanique aux plantes, de leur permettre de résister aux agressions extérieures du

type biologique, en particulier en faisant barrière aux enzymes cellulolytiques, chimique ou atmosphérique et par ses propriétés anti-oxydantes et hydrophobantes.

La lignine est formée de façon aléatoire par la polycondensation et par la déshydrogénation enzymatique, de trois alcools phénylpropénoïques en configuration *trans*, l'alcool coumarylique,





l'alcool sinapylique et l'alcool coniférylique (Figure 8). Les variations dans la composition monomérique de la lignine caractérisent les différentes matières végétales. En plus de ces variations, l'hétérogénéité des lignines résulte de la fréquence des liaisons inter monomères et de l'existence de copolymérisations avec les autres composés pariétaux.

Figure 7 Représentation schématisée de la lignine. Figure 8 Monomères consécutifs de la lignine

## Chapitre II. Projet p-fuel - synthèses bibliographiques

### II- Prétraitement de la biomasse lignocellulosique

Dans le contexte énergétique actuel, de nombreuses études montrent que les matériaux lignocellulosiques peuvent être utilisés comme matière première en vue de produire des biocarburants de la deuxième génération.

Pour ce faire, ces matériaux doivent être soumis à des prétraitements dont le but est de déstructurer la matrice pour permettre la libération plus aisée des monosaccharides fermentescibles.

La dégradation de la biomasse lignocellulosique en produits fermentescibles est réalisée en deux étapes:



- le prétraitement peut être réalisé par la voie chimique et par la voie physique, tel que le prétraitement à la vapeur, le prétraitement acide (HCl, HF, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), et le prétraitement alcalin (NaOH, NH<sub>3</sub>) (Vallander, 1990; Saddler et al. 1993). Pendant le prétraitement, presque toute l'hémicellulose est dégradée en sucres.
- l'hydrolyse de la cellulose est normalement faite par voie enzymatique ou à l'acide dilué (Parisi, 1989; Vallander et Eriksson. 1990; Convere, 1993; Hayn et Al. 1993), (Véronique Berberi Etudiante maitrise à l'Université de Sherbrooke 2010).

Les produits résultants de cette étape de prétraitement et d'hydrolyse, contiennent non seulement les sucres fermentescibles mais aussi plusieurs constituants qui peuvent avoir un effet inhibiteur sur les micro-organismes.

L'industrie où j'ai effectué ma recherche, utilise une technique de prétraitement de la matière lignocellulosique, dite la **Steam Explosion** (Bioéthanol. Agron. Soc. Environ. 2010).

## **Chapitre II. Projet p-fuel - synthèses bibliographiques**

### **1- Prétraitement à la Steam Explosion**

Selon **Grous. W.R**, plusieurs types de prétraitement permettent le fractionnement des matériaux lignocellulosiques : prétraitement acides, ou alcalins, vapocraquage, le traitement à haute pression et le traitement Steam Explosion.

Le principal avantage du prétraitement Steam Explosion, réside dans sa faible consommation énergétique. **Holtzaple et al**, ont montré que les techniques conventionnelles de broyage, appliquées sur le peuplier tremble, nécessitent 70% plus d'énergie que le traitement Steam Explosion pour obtenir une réduction granulométrique. L'impact environnemental de ce procédé est de plus restreint car cette technologie n'utilise que peu d'agents chimiques[16].



## 1-1 Description de la technique

La Steam Explosion a été développée initialement en 1924 par **W.H. Mason** pour réaliser la production de panneaux de bois agglomérés. Son application a ensuite été étendue à la moitié du 20<sup>e</sup> siècle (**Brecc et al. 1988**), elle a été réalisée pour le prétraitement de la biomasse issue du peuplier tremble en 1980 par la société **Lotech Corporation (Foody 1980)**.

D'un point de vue technique, l'installation de la Steam Explosion est composée d'un générateur de vapeur qui alimente un réacteur qui sera soumis à une dépressurisation soudaine. Lors de la dépressurisation, la matière est éjectée du réacteur et est récupérée au niveau d'un éclateur (Figure 9). Le procédé de la Steam Explosion présente deux phases distinctes : le vapocraquage et la décompression explosive. Le vapocraquage consiste à faire pénétrer la vapeur sous haute pression par diffusion à l'intérieur de la structure du matériau de sorte que la vapeur se condense et « mouille » le matériau (**avella et al.**).

### Chapitre II. Projet p-fuel - synthèses bibliographiques

L'eau condensée couplée à une température élevée, va initier l'hydrolyse des groupements acétyles et méthylglucuroniques contenus dans les xylanes.

Les acides organiques (acides acétique et uroniques) ainsi libérés, contribuent à augmenter l'acidité du milieu et catalysent la dépolymérisation des fractions hémicellulosiques, ce qui entraîne la libération de xylanes et une quantité de glucanes.

L'application de conditions plus drastiques permet l'obtention des monosaccharides et l'hydrolyse d'une partie de la fraction cellulosique (**Sun. et al. 2005**).

Dans un second temps, la décompression explosive est provoquée par une chute brutale de pression qui entraîne la revaporisation d'une partie de l'eau condensée présente dans le matériau. Cette expansion brutale de la vapeur d'eau va induire l'explosion de la biomasse par la vapeur [16].



La description de la technologie montre deux facteurs déterminants l'efficacité du procédé : le temps de rétention et la pression.

Plusieurs études indiquent que l'hydrolyse de la fraction lignocellulosique est corrélée au temps de séjour de la biomasse dans le réacteur. Plus ce temps est élevé, plus l'hydrolyse de la fraction hémicellulosique est complète, ce qui favorise notamment les processus de fermentation des sucres **(E.Chornet et al. 1988)**.

En contrepartie, bien que les produits d'hydrolyse (mono-et oligosaccharides) soient relativement stables en conditions acides, ils peuvent subir d'autres réactions telles que la déshydratation, la fragmentation ou la condensation.

## **Chapitre II. Projet p-fuel - synthèses bibliographiques**

Ces réactions génèrent divers produits comme le furfural, l'HMF, les acides lévuliniques et formiques ainsi que divers composés aromatiques qui sont des inhibiteurs de fermentation. L'augmentation du temps de rétention contribue à accroître la production de ces produits de dégradation dont les quantités doivent absolument être minimisées.

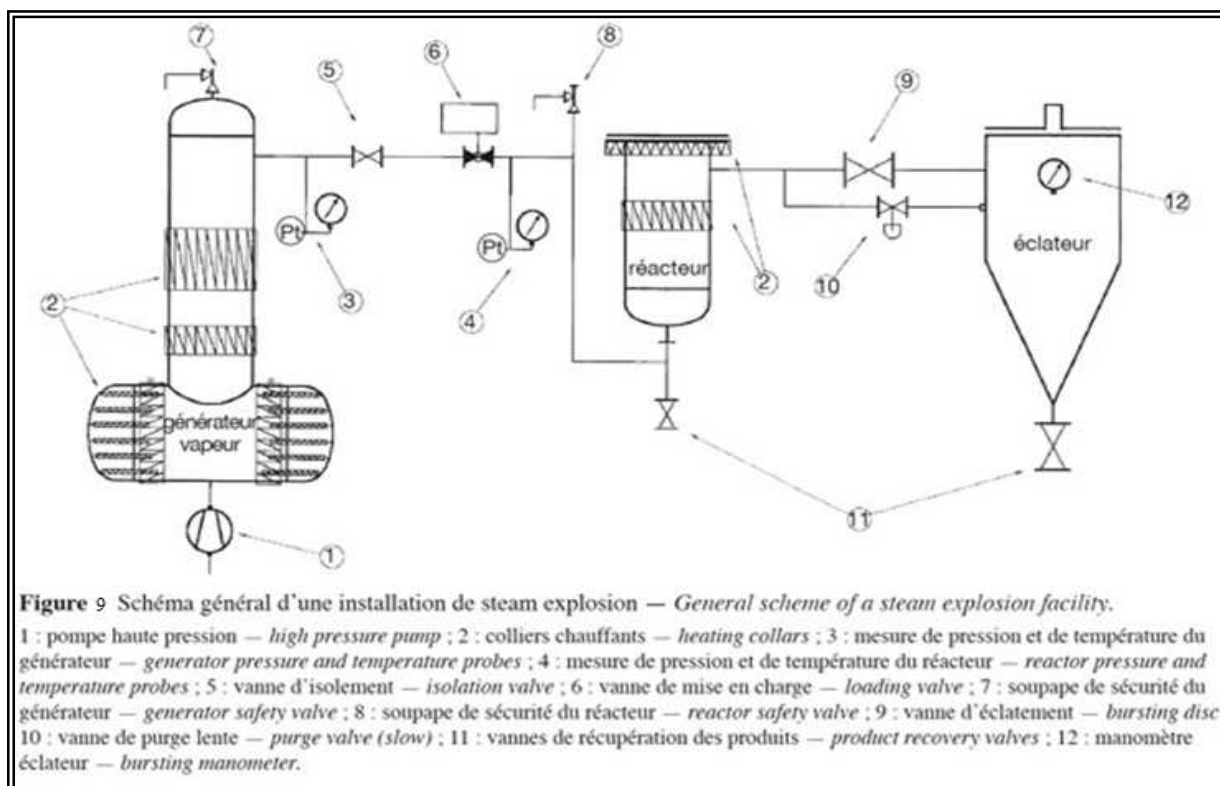
Quand à la pression, elle joue un rôle prépondérant dans le procédé. Etant corrélée à la température, la pression va avoir un impact aussi bien sur les cinétiques d'hydrolyse des fractions hémicellulosiques que sur la production des produits de dégradation. De plus, la différence de pression entre l'intérieur du réacteur et la pression atmosphérique est proportionnelle à l'intensité des forces de cisaillement qui vont s'appliquer à la biomasse au moment de la détente explosive (Sun. et al. 2005).

Figure 9. Schéma d'une installation de la Steam Explosion [16]

## Chapitre II. Projet p-fuel - synthèses bibliographiques

### 1-2 Effets physicochimiques du procédé sur les matériaux lignocellulosiques

Les résultats des études sur le traitement Steam Explosion montrent que les rendements en Glucose



et  
Xylo  
se  
après  
hydro  
lyse  
dépe  
ndent  
de la  
pressi  
on et  
du





temps de rétention appliqués. Le maximum de rendement pour l'ensemble des monosaccharides (xylose + glucose) a ainsi été obtenu pour une pression de 35 à 40 Bar et un temps de rétention de 40 Sec. Mais une étude a ensuite été menée pour déterminer l'efficacité du traitement Steam Explosion en utilisant cette fois ci sur une plante herbacée par **(Ballesteros et al. 2002)** et les autres ont constaté que le meilleur rendement obtenu en l'était sur les particules de substrat dont les dimensions sont comprises entre 8 et 12 mm.

D'où l'idée **(Jin et al. 2006)** d'un broyage extrêmement fin pratiqué sur des particules de pailles permettait d'accroître significativement les rendements d'hydrolyse. Plusieurs auteurs ont couplé la technique avec des traitements chimiques. Les premiers ont été **(Morjanoff et al. 1987)**, qui ont montré que l'addition d'acide sulfurique pendant le prétraitement améliore l'hydrolyse et diminue la production du furfural et de HMF dont la polymérisation et l'oligomérisation génèrent des inhibiteurs de l'hydrolyse [23].

La Steam Explosion a une action importante sur la morphologie et les propriétés physiques du substrat. À des pressions supérieures à 30 bars et à des temps de rétention de 15 min, aboutit à la destruction des fibres de la cellulose, donc à la production des micros fibrilles. Les caractéristiques dimensionnelles des fibrilles obtenues varient avec le temps de rétentions. Plus ce dernier est élevé, plus les fibrilles produites sont fines et courtes **(Wu. et al. 1999)**.

Pour conclure, la **Steam Explosion** constitue un bon prétraitement des matériaux lignocellulosiques.

## **Chapitre II. Projet p-fuel - synthèses bibliographiques**

En premier lieu, la fraction hémicellulosique est facilement hydrolysée suivant l'intensité du prétraitement. Les hémicelluloses sont hydrolysées en mono et oligosaccharides, qui peuvent se dégrader en furfural et HMF si les conditions sont trop sévères [23].



En second lieu, la Steam Explosion induit des modifications dans la structure de la lignine, alors la maîtrise des conditions opératoires et l'ajout de molécules inhibitrices de repolymérisation permet de favoriser l'extraction de la lignine. D'un point de vue économique, la technologie révèle peu coûteuse et ne présente pas de contraintes environnementales importantes. L'avenir de la Steam Explosion passe donc aujourd'hui par le développement de procédés pilotes en continus qui pourront être extrapolés à de plus grandes échelles et incorporés aux chaînes de production des biocarburants de deuxième génération.

## 2- Catalyse de contact

Dans ce mémoire, je tente surtout de mettre en évidence l'utilisation de la catalyse de contact, plus précisément une catalyse hétérogène ou catalyse solide pour la conversion de l'AF en LE [27].

Le terme «catalyse», le mot fut introduit par *Berzélius* en 1836 pour qualifier certains faits expérimentaux observés au cours de différentes réactions chimiques découvertes au début du XIX<sup>ème</sup> siècle. La catalyse est beaucoup utilisée dans les procédés industriels.

Les réactions catalytiques sont classées en deux grandes catégories suivant la nature du milieu réactionnel [27] :

### Chapitre II. Projet p-fuel - synthèses bibliographiques

- ✓ catalyse homogène : le catalyseur est soluble dans le milieu réactionnel ;
- ✓ catalyse hétérogène : le milieu présente deux phases différentes.



## 2-1 Catalyse Hétérogène

Très employée industriellement, notamment en pétrochimie (reformage, isomérisation des alcanes, conversion de biomasse,...), la **catalyse hétérogène**, concerne les réactions dans lesquelles les réactifs ne sont pas dans la même phase que le catalyseur, en général solide. La séparation est donc concrètement facilitée. On peut distinguer trois réactions chimiques du cycle catalytique :

- la chimisorption : il s'agit en fait d'une véritable réaction avec la formation de liaisons chimiques entre les réactifs et les sites actifs de la surface du catalyseur ;
- la réaction : c'est-à-dire la transformation des espèces chimisorbées ;
- la désorption du ou des produits et régénération du catalyseur.

Le but de la catalyse est d'inhiber ou d'accélérer une réaction chimique à l'aide d'un catalyseur. La vitesse de conversion chimique est augmentée sans que les produits issus soient modifiés. Le catalyseur se retrouve inchangé à la fin de la réaction.

Le fait que la réaction se produise à la surface du catalyseur (**à l'interface solide – fluide**) elle complique le cycle, puisque des étapes de transport de la matière interviennent, autrement dit : une diffusion des molécules de réactifs vers la surface du solide et des produits de la surface vers la phase fluide [27].

### Chapitre II. Projet p-fuel - synthèses bibliographiques



Les transferts de chaleur sont aussi à considérer puisque la réaction chimique (exothermique ou endothermique) se produit très ponctuellement : les différences de température au sein du milieu ont des conséquences sur l'activité et surtout la sélectivité des catalyseurs.

L'activité du catalyseur s'exprime en quantité de réactif transformé par unité de masse du catalyseur et par unité de temps. Elle dépend donc étroitement de la surface du catalyseur et plus précisément de la densité des sites actifs. Cela explique les surfaces spécifiques très élevées des catalyseurs employés, qui s'étendent de 50 à 1000 m<sup>2</sup>/g. De telles surfaces ne peuvent être obtenues que par la création de pores au cours des préparations ; suivant la taille des pores des solides macros, méso ou microporeux.

- ✓ les matériaux microporeux ( $\varnothing < 2$  nm) ;
- ✓ les matériaux mésoporeux ( $2$  nm  $< \varnothing < 50$  nm) ;
- ✓ les matériaux macroporeux ( $\varnothing > 50$  nm).

La catalyse hétérogène utilise un catalyseur solide, et c'est par contact de ce solide que se produit la transformation des réactifs.

## 2-2 Catalyseurs

Les catalyseurs, sont l'essence même du procédé catalytique et souvent lui confèrent une très grande part de son originalité.

Cerner un catalyseur destiné à catalyser une réaction donnée est en fait une opération importante, en trois étapes :

- la sélection des agents actifs ;
- la mise au point du catalyseur industriel ;

### Chapitre II. Projet p-fuel - synthèses bibliographiques



La qualité d'un catalyseur est définie par son activité, sa sélectivité et sa stabilité ; les fabricants et utilisateurs évaluent ces grandeurs par des tests représentatifs du procédé industriel.

L'activité est estimée à partir des courbes d'évolution du *taux de conversion* en fonction du temps de travail.

La sélectivité est en fait le caractère primordial du choix du catalyseur. En effet, il est rare qu'une transformation ne mène qu'à un seul produit ; les réactions secondaires imposent la mise en œuvre de procédés de séparation très coûteux économiquement et écologiquement.

La sélectivité est chiffrée simplement par le rendement en produit désiré par rapport à la conversion du réactif. La connaissance des mécanismes est ici importante pour connaître l'origine des produits indésirables (transformation directe du réactif, réaction secondaire du produit sur le réactif, sur le catalyseur, ...) et agir sur les conditions opératoires pour trouver le meilleur compromis.

Enfin la stabilité, c'est-à-dire la durée de vie du catalyseur ; elle détermine le temps d'utilisation avant régénération ou changement du matériau.

Dans ce projet, deux types de catalyseurs ont été étudiés et mis au point à partir de deux procédés industriels en mode « **Batch** » et « **En continu** ».

Les deux types de catalyseurs employés pour ces procédés sont :

- les catalyseurs minéraux (ou ordinaires) ;
- les zéolites (ou tamis moléculaires).

## **Chapitre II. Projet p-fuel - synthèses bibliographiques**

### *2-2-1 Catalyseurs ordinaires*

Selon les différents travaux effectués par des chercheurs dans le domaine de la conversion de la biomasse, la catalyse acide se manifestait par l'utilisation des catalyseurs minéraux ou dits ordinaires, tels que (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, etc...). Mais suivant ce procédé, le contact avec les réactifs et les



produits obtenus, restaient tout au long du tests, ce qui provoquait beaucoup de problèmes. Par conséquent, cette acidité favorisait la production des réactions secondaires qui diminuait le rendement et la sélectivité de l'unité de conversion [8].

Le brevet d'invention N° 883-067, via le service des propriétés industriel des États-Unis d'Amérique montre que la production du **LE**, se fait selon un procédé « **Batch** » avec des conditions bien déterminées. Ce procédé désormais, était mis en point par une étudiante en maîtrise (**Julie ROY**), dont l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) a été utilisé comme catalyseur pour sa réaction.

### 2-2-2 Catalyseurs industriels : Zéolites

Ces dernières années, pour des considérations économiques et environnementales, les chercheurs se sont intéressés à utiliser des catalyseurs solides non polluants dans les domaines de la pétrochimie et la chimie fine. Parmi ces solides les matériaux microporeux et mésoporeux sont largement utilisés eu égard à leurs propriétés acides. Ces solides qui sont régénérables remplacent les acides minéraux polluants souvent utilisés en synthèse organique.

Les considérations environnementales pour la réduction des **GES** et la reformulation du pétrole, ainsi que les nouvelles technologies de conversion verte, sont responsables de l'accroissement de la consommation de zéolites pour la catalyse. La majorité des procédés industriels utilisent la catalyse sélective en présence des catalyseurs de type zéolites [17].

## Chapitre II. Projet p-fuel - synthèses bibliographiques

Mon travail s'inscrit dans ce cadre là. Je me suis intéressée à la réaction de conversion de l'**AF** en acide lévulinique puis l'estérification de ce dernier en **LE** qui nécessitent des catalyseurs acides [17].

### Définition

Découvertes en 1756 par le minéralogiste suédois **A.F Cronstedt**, les zéolites sont des matériaux naturels (roche volcanique) ou synthétiques, assemblage tridimensionnel d'unités tétraédriques

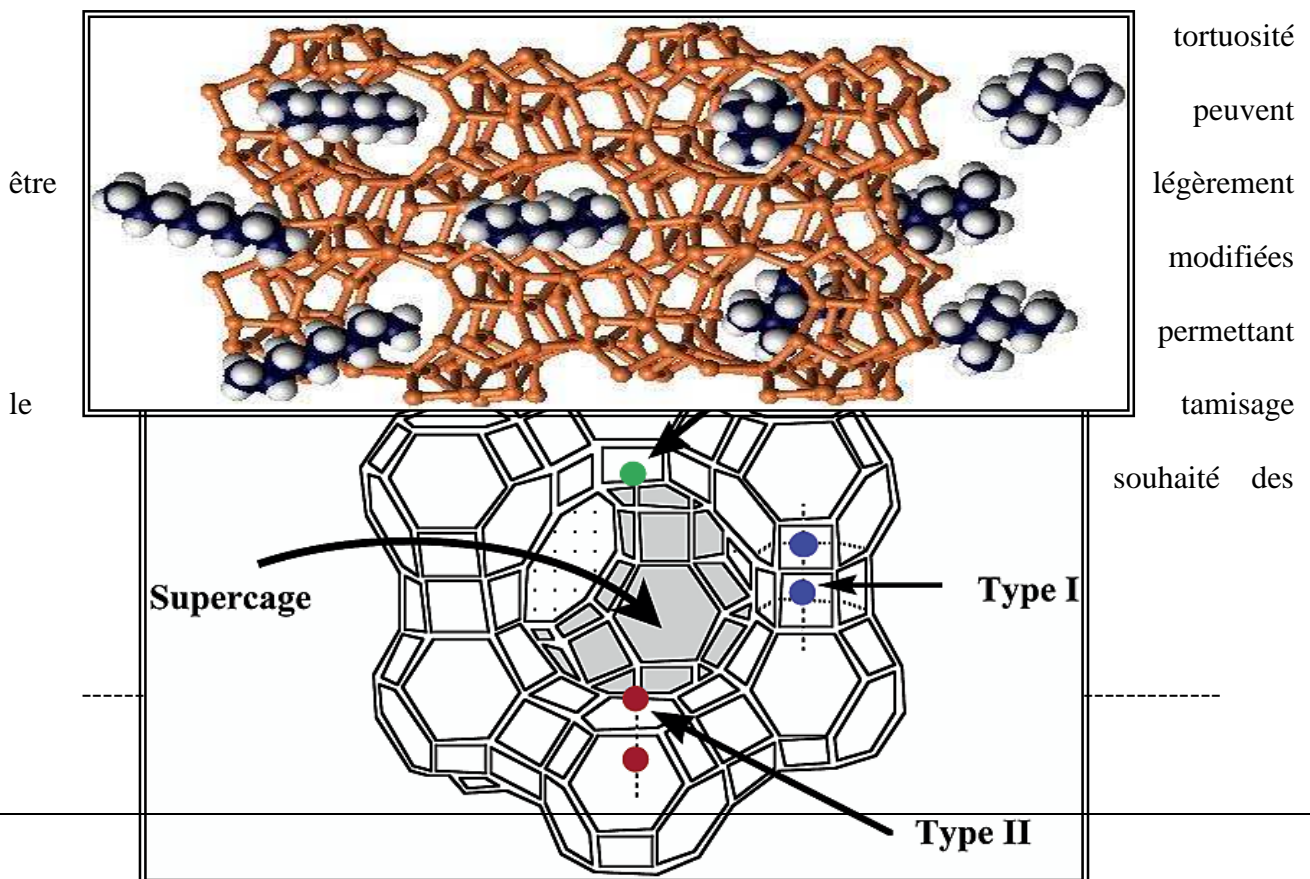
composés de 4 atomes d'oxygène au centre duquel est positionné un atome d'aluminium ou de silicium. Ces aluminosilicates cristallisés et microporeux sont utilisés en catalyse et pour adsorber les composés organiques volatiles, en échanges cationiques et en séparations.

Ces systèmes poreux forment d'excellents tamis moléculaires (figure 10). Ils ont une large structure poreuse, ce qui ouvre de nouvelles perspectives pour le traitement de grosses molécules en particulier dans le domaine du raffinage pétrolier et des procédés de catalyse pétrochimique [17].

Figure 10. Structure d'une zéolite (Orange)

## Chapitre II. Projet p-fuel - synthèses bibliographiques

La structure d'une zéolite comporte des réseaux de canaux et de cages. La taille des pores et leur





molécules de réactifs ou de produits. Plus d'une centaine de structures de Zéolites sont connues, en dehors de la pétrochimie, leur utilisation principale est l'additif aux détergents comme adoucisseurs de l'eau [27].

### Figure 11. Structure tridimensionnelle des zéolites

Ces catalyseurs, appartenant à la classe des aluminosilicates sont caractérisés par un système tridimensionnel de pores ayant un diamètre défini. La structure cristallographique correspondante est constituée par des tétraèdres de  $AlO_4$  et  $SiO_4$ . Ces derniers forment la matrice structurale de base pour toutes les structures de zéolites possibles, comme le montre la figure 11.

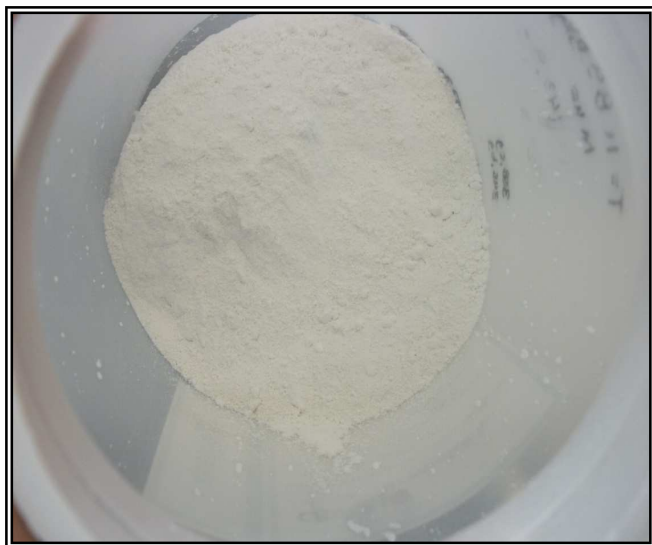
#### **Chapitre II. Projet p-fuel - synthèses bibliographiques**

En raison de la présence d'alumine, les zéolites sont chargées négativement et cette charge résiduelle est équilibrée par des cations. Ceci a comme impact de créer un champ électrostatique fort sur la surface interne. Par conséquent, les zéolites peuvent être d'excellents catalyseurs pour les réactions chimiques nécessitant une étape d'adsorption.





Ces cations peuvent être échangés en fonction de la taille des pores ou des caractéristiques



d'adsorption.

Par exemple,

en faisant

tremper la

zéolite dans une solution d'acide phosphorique,

on peut échanger les cations métalliques ou

d'ammoniums des zéolites par des  $H^+$ . Dans le

cas présent, les propriétés catalytiques uniques

et utiles des zéolites résultent de la présence d'acides de Bronsted à l'intérieur des pores [28].

Lorsqu'un atome d'aluminium remplace un atome de silicium dans les zéolites, un cation qui

balance la charge est nécessaire pour préserver la neutralité globale de la charge. Quand le cation

est un proton, les zéolites deviennent donc une source de protons, ou acide de Bronsted, et peuvent

alors catalyser un éventail de réactions chimiques utiles industriellement.

En catalyse acide, qui présente le sujet majeur de ce mémoire, l'activité d'une zéolite dépendra du

nombre de sites protoniques et de leur activité. Tous les sites actifs de la zéolite contribuent la

catalyse.

La zéolite obtenue du fournisseur était sous forme de poudre et contenait des cations ammonium

(figure 12). D'où la nécessité d'échanger ces cations en protons avant son utilisation.

## Chapitre II. Projet p-fuel - synthèses bibliographiques



**Figure 12. Zéolite H-Mordénite sous forme de poudre et de grains**



La morphologie de la zéolite, est une des caractéristiques les plus importantes avec son activité, sa sélectivité, sa stabilité et son prix bien évidemment.

Les caractéristiques morphologiques externes du catalyseur, c'est à dire sa forme et sa granulométrie, doivent être adaptées au procédé catalytique. Car, la forme et les dimensions des grains ont une influence sur les pertes de charges. En général, les catalyseurs peuvent se présenter sous forme de grains sphériques, de cylindres pastillés ou extrudés, sous formes d'anneaux cylindriques ou encore sans forme bien définie lorsqu'ils proviennent d'un concassage (cas de mon catalyseur H-Mordénite).

Mon catalyseur était sous forme de poudre et l'insertion de cette dernière dans la colonne du réacteur se posait certains problèmes - qui seront mentionnés par suite - Je devais donc modifier sa morphologie avant de l'activer.

## **Chapitre II. Projet p-fuel - synthèses bibliographiques**

Ce changement consistait à :

- ⇒ compresser la poudre dans un cylindre en acier ;



- écraser le solide obtenu à l'aide d'un mortier ;
- faire passer les grains obtenus à travers plusieurs tamis de diamètres définis selon la taille voulue.

Le tamisage consiste à faire passer l'échantillon de grains ou particules à travers une série de tamis dont les ouvertures sont du plus au moins fin ; on pèse ensuite la fraction de matière restant sur chacun des tamis. En matière de tamisage, le protocole opératoire peut varier quelque peu selon les catalyseurs à traiter et selon les laboratoires où s'effectue l'analyse, mais le principe de la méthode reste toujours le même. Sur un secoueur approprié, on empile les tamis en commençant par le tamis dont les mailles sont les plus fines, puis on introduit sur le tamis supérieur l'échantillon à analyser.

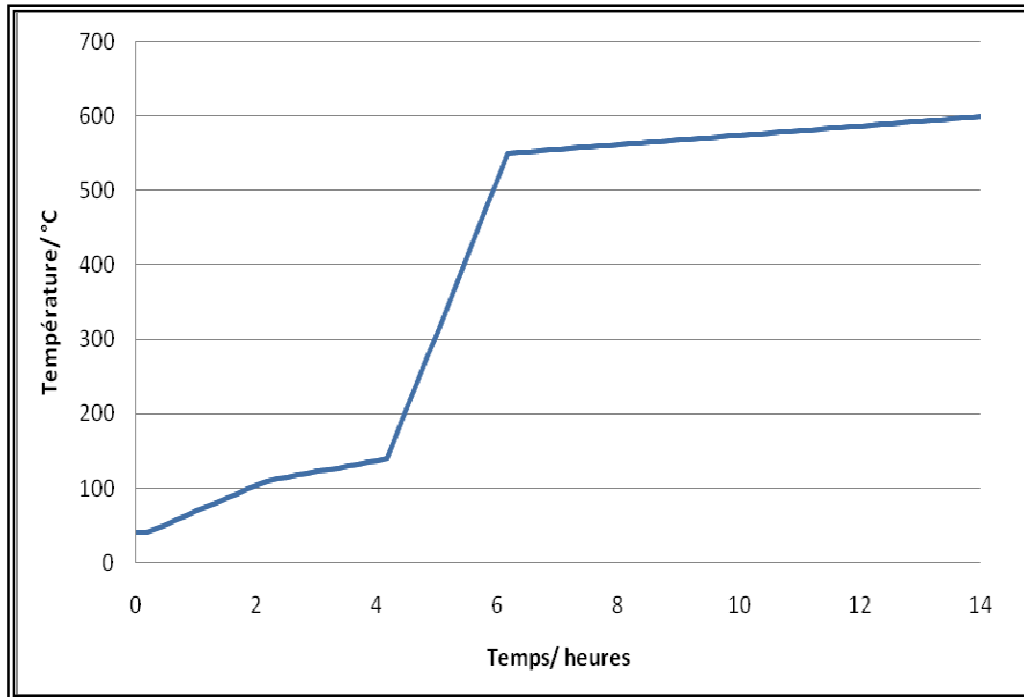
### 2-2-3 Activation du catalyseur : H-mordénite

Avant d'être introduite dans le milieu réactionnel, la zéolite est activée. Selon les conditions appliquées, cette activation permet d'éliminer partiellement ou complètement l'eau qui a été adsorbée par la zéolite (**Aline AUROUX**). Souvent les zéolites contiennent des molécules d'air ou d'eau et celles-ci sont éliminées par chauffage pendant plusieurs heures.

Un traitement sous dioxygène permet d'éliminer les molécules organiques parasites et une réduction sous dihydrogène de réduire certains oxydes ou cations métalliques présents dans le réseau de la zéolite.

## Chapitre II. Projet p-fuel - synthèses bibliographiques

La zéolite utilisée durant mes travaux était sous forme ammoniac, et pour l'activer j'utilisais un chauffage sous oxygène. Une élévation de température à **120°C pendant 2h, 200°C pendant 2h, 600°C pendant 2h, enfin à 600°C pendant 8h** sur le même batch.



**Graphe 1.**  
**Activation**

du catalyseur H-mordénite

### 2-3 Etude des limitations diffusionnelles

Bien entendu une fois la zéolite est tamisée puis activée, un test pour évaluer les limitations diffusionnelles est nécessaire, pour assurer le bon fonctionnement du catalyseur pendant le processus.

La diffusion est un processus physique qui tend à égaliser les concentrations, comme c'est à la surface du catalyseur que les molécules du réactif disparaissent le plus vite, c'est à cet endroit que leur concentration sera la plus faible.

#### **Chapitre II. Projet p-fuel - synthèses bibliographiques**

Il s'établit donc un « courant de diffusion » vers la surface du catalyseur, et d'ici persiste la loi de Fick qui calcule le flux des molécules du réactif, c'est à dire le nombre de molécules de réactifs qui échoueront sur la surface active par centimètre carré et par seconde.



En pratique, les grains du catalyseur possèdent une porosité interne accessible aux réactifs, et la diffusion s'opère sur deux étapes : diffusion externe et diffusion interne.

### *2-3-1 Diffusion externe*

La diffusion externe  $D_E$  a lieu dans le domaine entourant le grain du catalyseur. En régime le grain de catalyseur est entouré d'une couche laminaire immobile plus ou moins épaisse de molécules, (réactifs, produit ou diluant), que le réactif doit accéder pour franchir la couche externe du catalyseur, ce film laminaire ou (film limite) oppose donc une résistance au passage des molécules du réactifs ce qui diminue la concentration qui est la force motrice de la diffusion.

Bien évidemment, ce problème était pris en considération pendant mes tests, d'où l'idée d'une détermination expérimentale de la limitation externe est survenue avant d'entamer les séries de test de la conversion.

### **Détermination expérimentale de la limitation de diffusion externe**

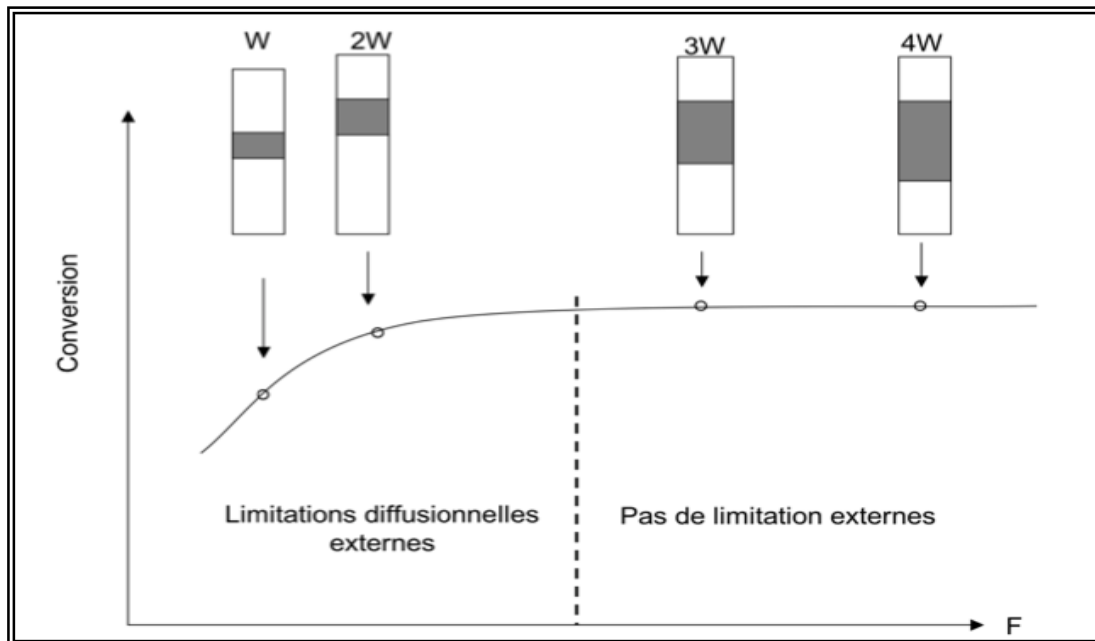
Dans un réacteur de section donné, on opère à :

- un temps de contact constant et température constante ;
- d'un test à un autre, on change la quantité de catalyseur dans la colonne ;

### **Chapitre II. Projet p-fuel - synthèses bibliographiques**

- d'un essai à un autre, le flux massique varie dans la même proportion : le régime d'écoulement du fluide dans le réacteur variera aussi. (Le débit) ;

*Si la conversion du réactif de référence ; (analysé par HPLC ou GS/MS) ; ne change pas, on peut déduire que la vitesse apparente de la réaction n'est pas limitée par les transferts externes [21].*



Graphe 2.  
Effet de  
la  
diffusion  
externe  
sur les  
grains du  
catalyseur

r

### 2-3-2 Diffusion interne

La diffusion interne  $D_I$  dans les pores du catalyseur qui permet au réactif l'accès à la surface interne du solide, est un type de diffusion plus complexe que la diffusion externe en phase fluide, ce dernier dépend de la dimension des pores du catalyseur.

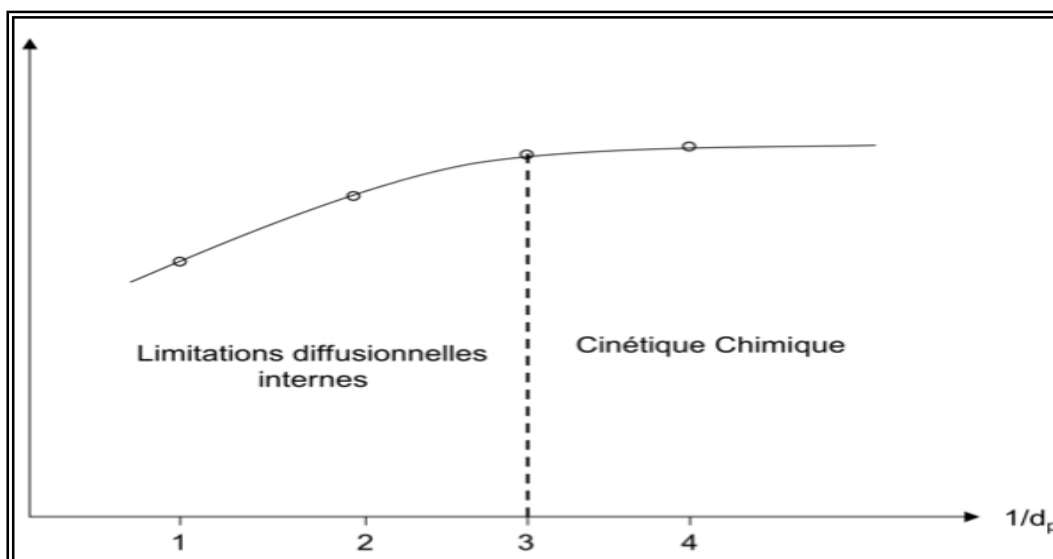


## Chapitre II. Projet p-fuel - synthèses bibliographiques

Entre la surface du grain et un point quelconque à l'intérieur du solide poreux, il se crée une différence de concentration due à la résistance qu'oppose le milieu poreux au transfert du réactif mais surtout due au fait que le réactif est consommé par des réactions chimiques sur la surface active du pore. Le flux du réactif au sein du grain est proportionnel à cette différence de concentration.

### Détermination expérimentale de la limitation de diffusion interne

Cette détermination est basée sur la proportionnalité du module de Thièlé avec la dimension de la taille du grain de catalyseur. On réalise une série d'expériences à temps de contact constant, avec des grains de dimensions décroissantes d'un essai à l'autre. En régime de cinétique chimique, la conversion du réactif (AF) de référence reste constante avec le fractionnement des grains. En régime de diffusion interne, la conversion devient proportionnelle à la dimension du grain. Ce test ne sera valable que dans la mesure où l'on est assuré, préalablement, que les limitations diffusionnelles externes sont négligeables [21].



**Graphe 3.**  
**Effet de la**  
**diffusion**



---

interne sur les grains du catalyseur

### **Chapitre III. Protocole – Résultats - Discussion**

### **Chapitre III. Protocole – Résultats - Discussion**

#### **I- Introduction**

La première génération de biocarburants, basée sur le sucre, l'amidon et les huiles végétales, ne trouve pas de véritables applications industrielles à grosse échelle, car ces matières premières sont également utilisées comme denrées alimentaires. La lignocellulose, présente dans la paroi cellulaire





des plantes lignifiées, représente une alternative intéressante, car cette matière est répandue, a un bon marché et son utilisation s'inscrit mieux dans le cadre du développement durable. Jusqu'à présent néanmoins un processus de retraitement complexe et cher était nécessaire pour raffiner la lignocellulose en biocarburants. Or, un composé peut être produit à partir de la biomasse lignocellulosique, par un fractionnement de cette dernière, et la récupération des sucres en **C-5** (principalement le xylose le constituant majeur des hémicelluloses), qui sont transformés en **AF**, puis par catalyse acide on obtient le **LE** employé comme additif au Diesel ordinaire [23].

Les nouveaux biocarburants ont passé avec succès une longue série de tests. Lors d'un essai pratique, dix types de véhicules courants, neufs ou d'occasions, ont été approvisionnés avec un mélange d'essence normal et avec 15% en volume de biocarburant, ont parcouru 500 km par jours, un total de 250 000 km de trajet, aucune altération de la conduite, du moteur, du réservoir ni des tuyaux d'alimentation en essence n'a été déplorée.

Ce chapitre présente les différents résultats des tests effectués, ainsi qu'une description succincte des techniques de caractérisation qui ont été employées sur le montage.

Cependant, pour avoir des informations complémentaires concernant ces appareillages ainsi que leurs modes et leurs principes de fonctionnement, les articles cités comme références peuvent être consultés.

### **Chapitre III. Protocole – Résultats - Discussion**

## **II- Principe**

Lors de la transformation de la biomasse, les hémicelluloses composées de différents glucides donnent après hydrolyse un mélange d'hexoses et des pentoses. La fermentation du mélange transforme les hexoses en éthanol. Les pentoses qui restent ne peuvent être fermentés mais peuvent



être déshydratés en furfural dont l'hydrogénation donne l'AF. Ce dernier sera convertit par catalyse acide en LE, comme mentionné ci-haut. Cette catalyse acide est effectuée sur une zéolite acide, l'H-mordénite (procédé « **En continu** »). L'utilisation d'une telle zéolite permettra d'éviter en partie la polymérisation de l'AF et des intermédiaires de conversion en LE, un problème majeur dans la transformation de ce type de composés.

Les expériences sont ainsi menées sur deux réacteurs différents. Le premier, à petite échelle, permet d'optimiser la méthode (**mise au point par Julie ROY**) en jouant sur plusieurs paramètres tels que : la quantité de catalyseur utilisée, la concentration en AF de la solution injectée, la température, le débit de la solution et la longueur de la colonne (réacteur) contenant la zéolite. Cette optimisation vise à améliorer le rendement et la sélectivité du LE.

Les expériences effectuées sur le deuxième, à moyenne échelle, montrent les différences qui peuvent exister entre le montage à petite échelle et celui d'un réacteur de niveau industriel.

Il faut tenter de bien comprendre la différence de fonctionnement entre ces deux réacteurs.

### **Chapitre III. Protocole – Résultats - Discussion**

#### **III- Protocole du Procédé « En continu »**

Les composantes du montage en continu sont (voir les figures 16 à 20) :

- une burette pour la solution de réactif et un tube amenant la solution du réservoir vers une pompe (figure 17) ;



- le four à l'intérieur duquel se trouve un tuyau enroulé (coil) permettant le préchauffage (figure 19) ;
- une colonne d'acier inoxydable remplie de catalyseur, formant ainsi un petit réacteur à lit fixe, et reliée au tuyau de préchauffage (figures 19 et 20) ;
- la pompe est un modèle à piston. Elle est pompe des pressions jusqu' à 1000 psi, permettant d'ajuster le débit de 0,1 à 40,0 ml/min ;
- les tuyaux enroulés à l'intérieur du four sont en acier inoxydable et sont reliés au moyen de joints permettant de supporter la pression.

### **Chapitre III. Protocole – Résultats - Discussion**

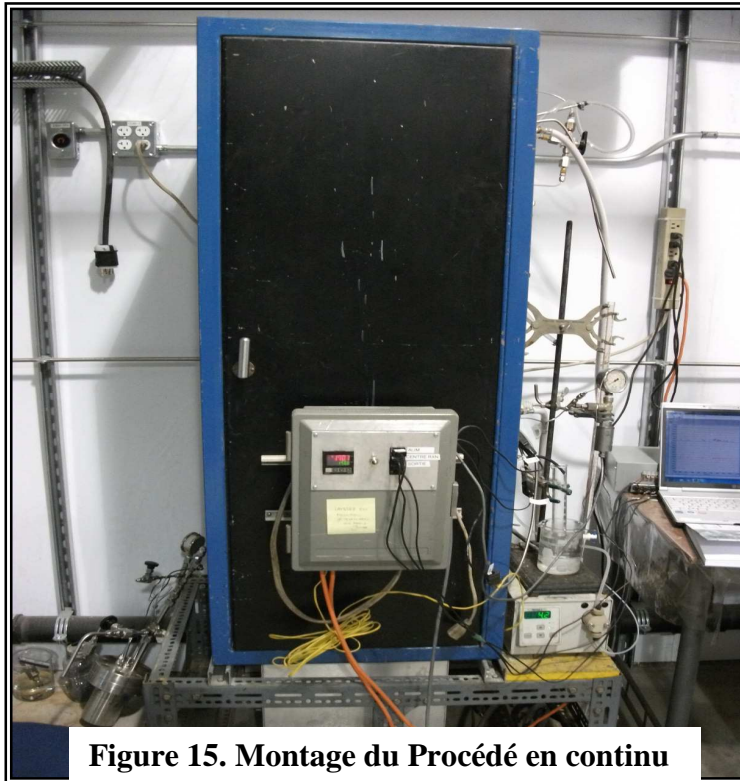
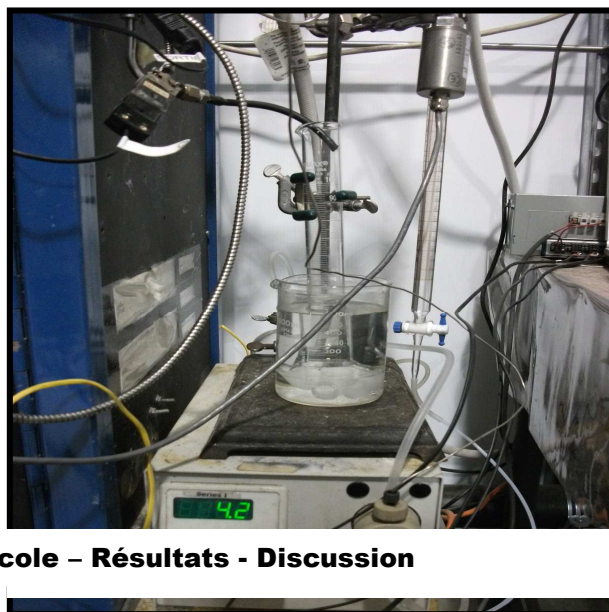
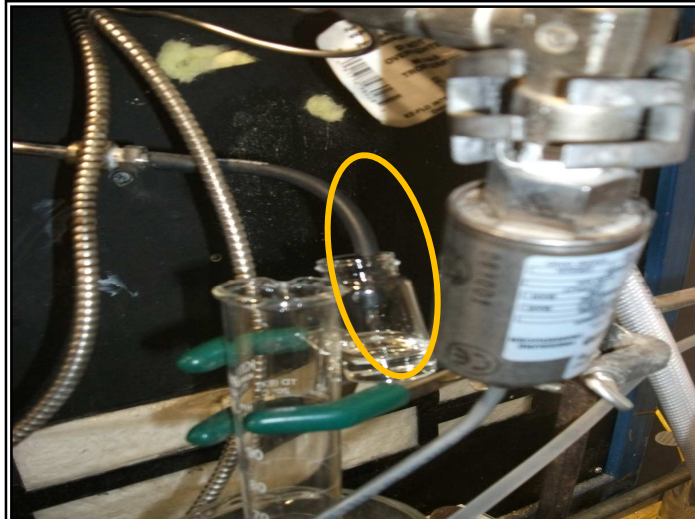


Figure 15. Montage du Procédé en continu



### Chapitre III. Protocole – Résultats - Discussion



**Figure 17. Récupération des fractions à la sortie**



**Figure 18. Intérieur du four (colonne, thermocouples et coils)**



Figure 20. Catalyseurs avant (blanc) et après le test



Figure 21. Colonnes utilisées comme réacteurs à lits



### Chapitre III. Protocole – Résultats - Discussion

Le réacteur est rempli de catalyseur puis intégré au four. Une détection des fuites avec une eau savonneuse est indispensable. On chauffe le four à une température de 170°C pendant deux heures, après chauffage, une solution d'éthanol est envoyée dans un premier temps pour mesurer le débit à l'entrée puis à la sortie. Si les débits sont cohérents, on prépare une solution d'AF (2% m/v) dans de l'éthanol qui serait injectée à l'intérieur du réacteur.

Des fractions sont recueillies à la sortie du montage à chaque 30 minutes et analysées par HPLC afin de bien suivre la consommation de l'AF et le rendement en LE dans le temps. Les échantillons analysés contiennent 90% d'eau et 10% d'éthanol. La phase mobile est constituée de 90% d'eau et 10% d'ACN. Le dosage est effectué au moyen de courbes de calibration validées avec des échantillons authentiques, ceci dans le but de s'assurer de la justesse et de la précision des résultats obtenus.

La réaction globale de conversion de l'AF en l'LE est représentée au schéma 2, ainsi que son mécanisme en schéma 4. Ce mécanisme implique le passage par l' $\alpha$ -angélica lactone. Il se peut qu'un peu d'acide lévulinique soit formé et que ce dernier soit estérifié en LE [22].

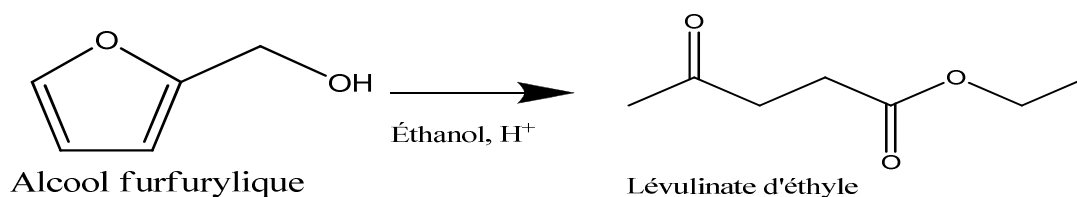
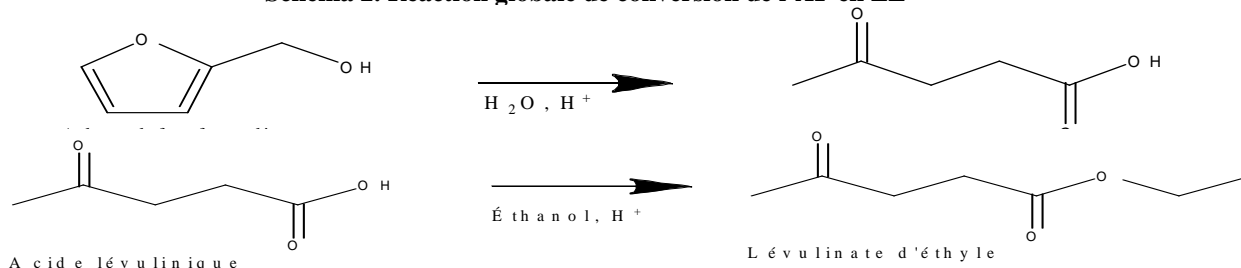
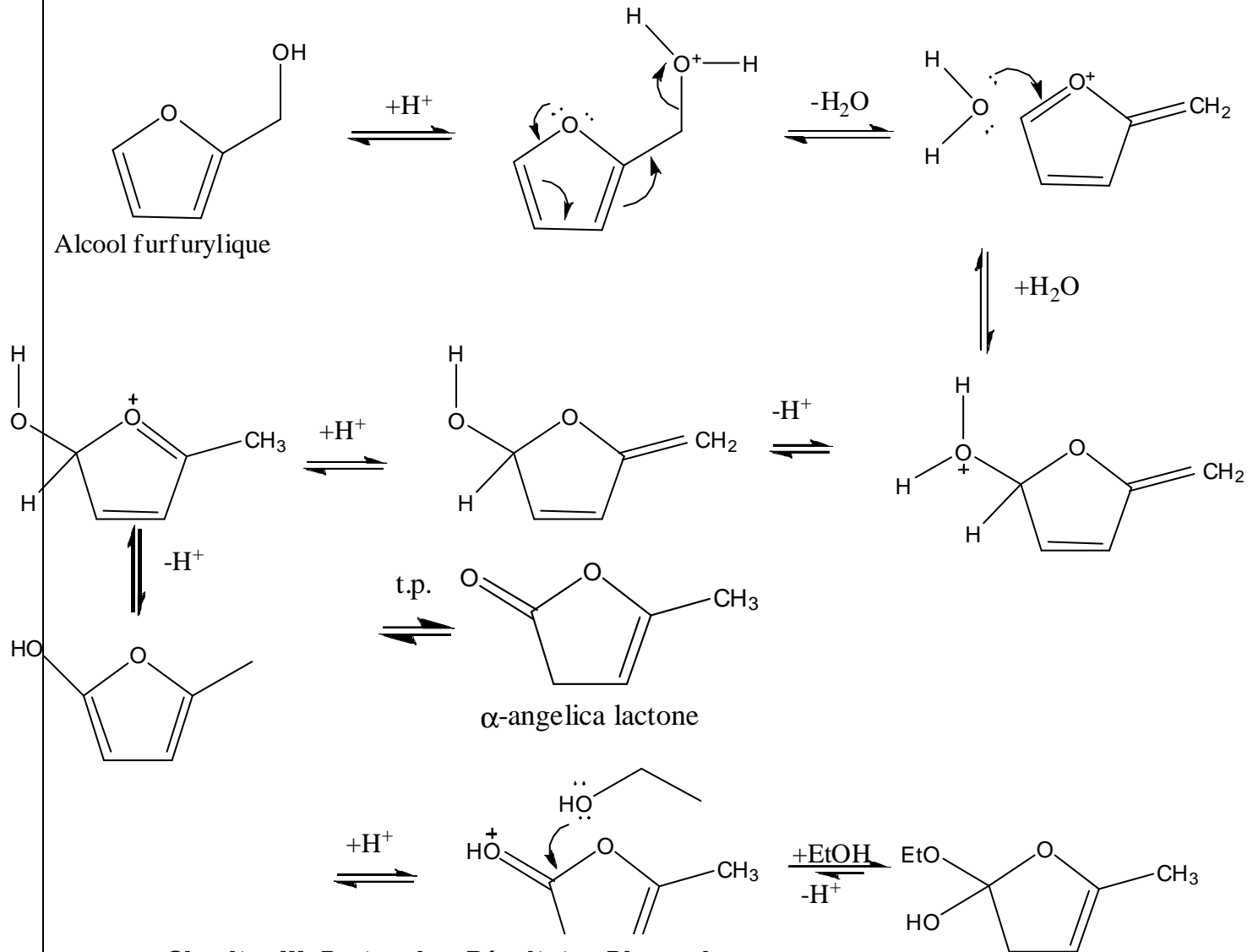


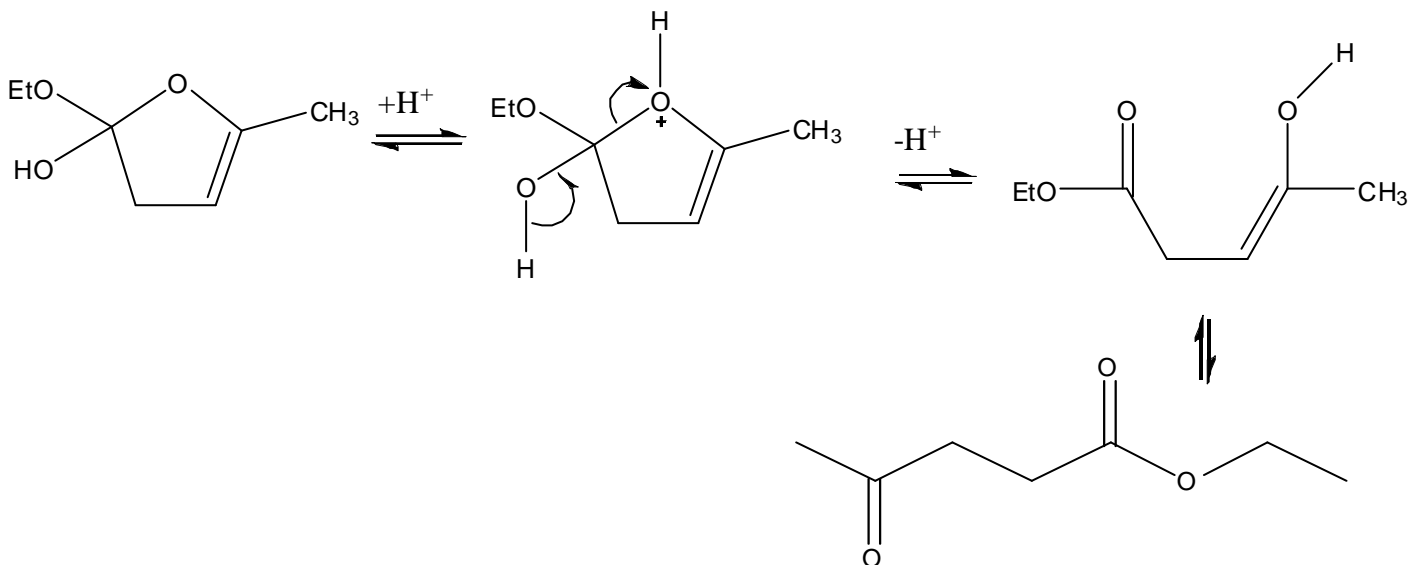
Schéma 2. Réaction globale de conversion de l'AF en LE



### Chapitre III. Protocole – Résultats - Discussion



### Chapitre III. Protocole - Résultats - Discussion



-----Lévulinate d'éthyle-----





## Schéma 4. Mécanisme de transformation de l'AF en LE [22]

### Chapitre III. Protocole – Résultats - Discussion

#### IV- Résultats et discussions

Le but principal du projet était de mettre au point un procédé cohérent pour la production en continu du LE. Pendant toute ma période de stage avec Julie ROY, le souci était la mise au point du bon fonctionnement du montage en continu, ainsi que l'optimisation du rendement et de la sélectivité de formation du LE. Pour ceci, j'ai fait une série de tests.

Le premier test a été consacré à la vérification du fonctionnement des thermocouples mesurant la température à la sortie, à l'entrée et au centre du réacteur de même qu'à la vérification de la pression. La lecture de ces paramètres était couplée au logiciel *LabView* connecté au montage.

#### 1- Effets de la granulométrie sur le rendement en LE

Sachant que l'activité d'un catalyseur n'est pas liée à sa concentration proprement dite mais à sa surface, j'ai effectué une série de tests avec différentes tailles de grain de catalyseur en gardant certains paramètres constants (débit de la solution, longueur de la colonne contenant le catalyseur et



concentration en **AF**), puis étudié l'effet de la granulométrie sur la pression et sur le rendement en **LE**.

Test : BB063						Catalyseur : 710 $\mu\text{m}$ – 1,00 mm		
Avancement de la réaction : Alcool Furfurylique (2% m/v)						Rendement: Lévinolate d'Ethyle		
Fractions récupérées	Masse FA injectée (g)	Concentration (g/L)	Aire sous la courbe	Concentration calculée (g/L)	Taux de conversion	Aire sous la courbe	Concentration calculée (g/L)	Rendement
3	4,02	20,1	2062	1,797	91%	180783	17,62	32%
4	4,02	20,1	10719	1,797	91%	220123	27,75	39%
5	4,05	20,2	34027	1,799	91%	194208	17,67	34%
7	4,05	20,2	134125	1,805	91%	273381	12,54	48%
8	4,00	20,0	195979	1,809	91%	289449	9,49	52%
9	4,00	20,0	237635	1,812	91%	329875	11,55	59%
10	4,00	20,0	292904	1,815	91%	335906	10,19	60%
11	4,00	20,0	249623	1,813	91%	529291	14,34	94%
12	4,02	20,1	410448	1,823	91%	337008	15,18	60%
13	4,02	20,1	589272	1,834	91%	239013	17,30	42%

Paramètres constants :

- débit la solution : 2,7ml/min
- longueur de la colonne : 28 cm
- concentration en **AF** : 2% m/v

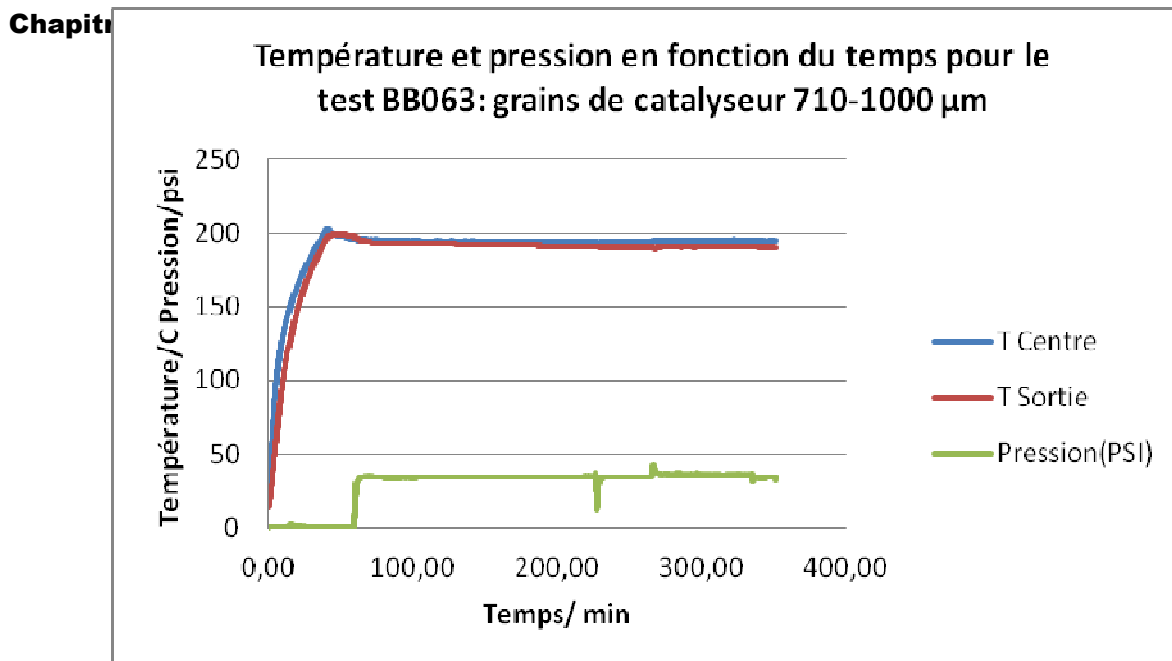
Les tableaux 4 à 7 et les graphiques 2 à 7 ci-dessous rapportent les résultats des tests effectués.

### Chapitre III. Protocole – Résultats - Discussion

#### Tableau 4. Résultats du test BB063



Graph 2. Suivi de température et de pression en fonction du temps du test BB063

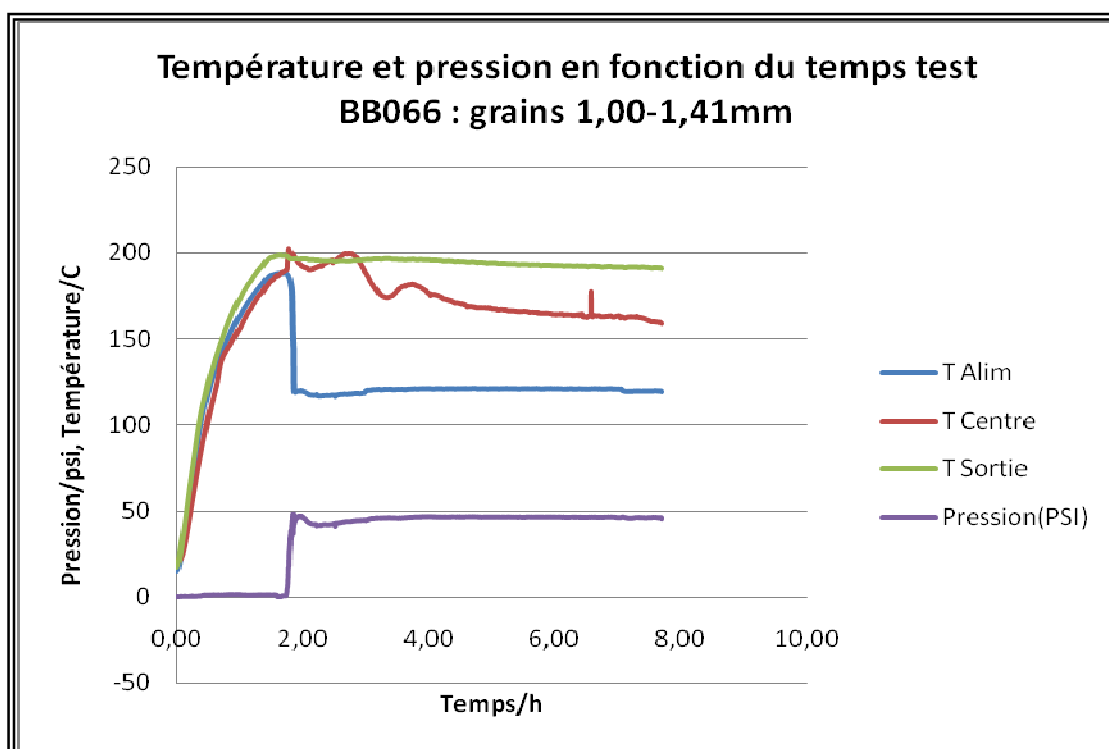


**Tableau 5. Résultats du Test BB066**

Test : BB066	Catalyseur : 1,00 $\mu\text{m}$ – 1,41mm
Avancement de réaction: Alcool Furfurylique (2% m/v)	Rendement: Lévulinate d'Ethyle



Fractions récupérées	Masse FA injectée (g)	Concentration (g/L)	Aire sous la courbe	Concentration calculée (g/L)	Taux de conversion	Aire sous la courbe	Concentration calculée (g/L)	Rendement
1	4,01	20,06	2036	0,1798	90%	57255	3,01	10%
2	4,01	20,06	5684	0,1800	90%	98034	5,15	17%
3	4,00	20,04	14412	0,1806	90%	164355	8,62	29%
4	4,00	20,04	30621	0,1816	90%	221658	11,63	39%
5	4,01	20,06	60675	0,1835	90%	265070	13,90	47%
6	4,00	20,04	99070	0,1860	90%	292867	15,36	52%



**Graphe 3. Suivi de température et de pression en fonction du temps du test BB066**

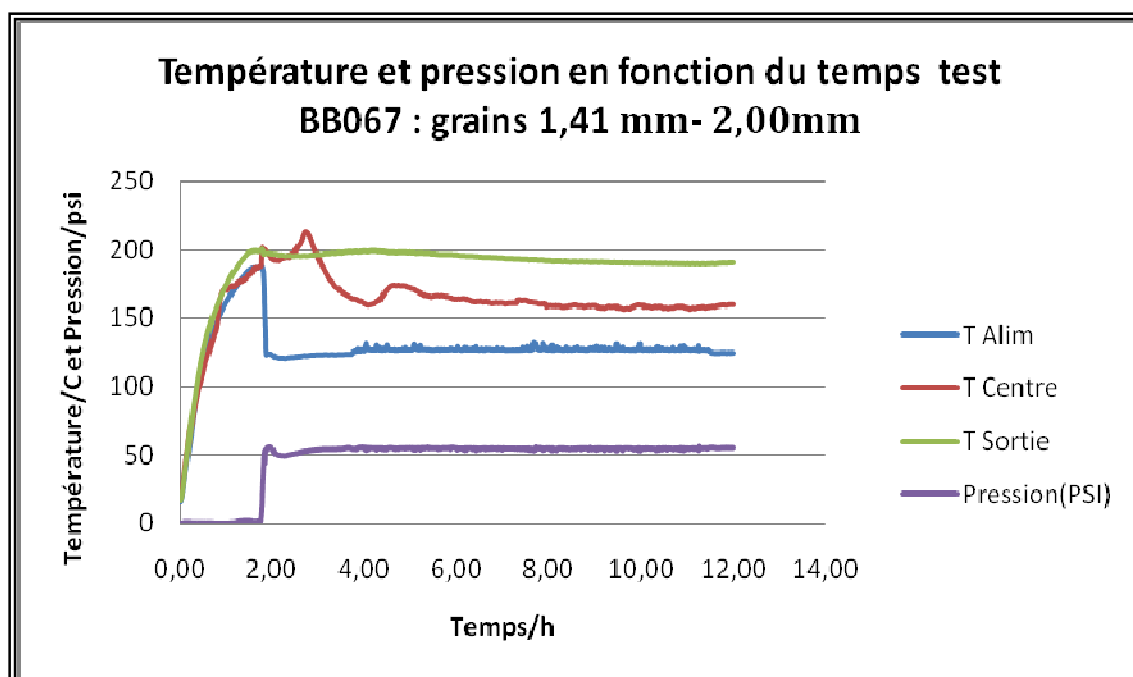
### Chapitre III. Protocole – Résultats - Discussion

**Tableau 6. Résultats du Test BB067**

Test : BB067						Catalyseur : 1,41mm – 2,00 mm		
Avancement de réaction: Alcool Furfurylique (2% m/v)						Rendement: Lévinolate d'Ethyle		
Fractions récupérées	Masse de FA injectée (g)	Concentration (g/L)	Aire sous la courbe	Concentration calculée (g/L)	Taux de conversion	Aire sous la courbe	Concentration calculée (g/L)	Rendement
1	4,01	20,10	2000353	0,31	98%	0	0,01	0,06%



2	4,01	20,10	3412322	0,40	98%	26828	1,42	45%
3	4,00	20,02	4164794	0,44	97%	118547	6,22	21%
4	4,00	20,02	6496562	0,60	97%	168331	8,83	30%
5	4,00	20,02	7515172	0,66	96%	231588	12,15	41%
6	4,00	20,02	8463981	0,72	96%	287039	15,05	51%
7	4,00	20,02	9631807	0,80	96%	347196	18,20	61%
8	4,00	20,02	10724748	0,86	95%	331923	17,40	59%
9	4,00	20,02	11224324	0,60	95%	356774	18,71	63%
10	4,01	20,10	12103440	0,95	95%	329578	17,28	58%
11	4,01	20,10	12313363	0,96	95%	410835	21,54	73%
12	4,00	20,02	12940355	1,00	94%	412376	21,62	73%
13	4,00	20,02	13652608	1,05	94%	411418	21,57	73%
14	4,00	20,02	13899240	1,06	94%	440407	23,09	78%
15	4,00	20,02	14049001	1,07	94%	387722	20,33	69%



**Graph 4. Suivi de température et de pression en fonction du temps du test BB067**

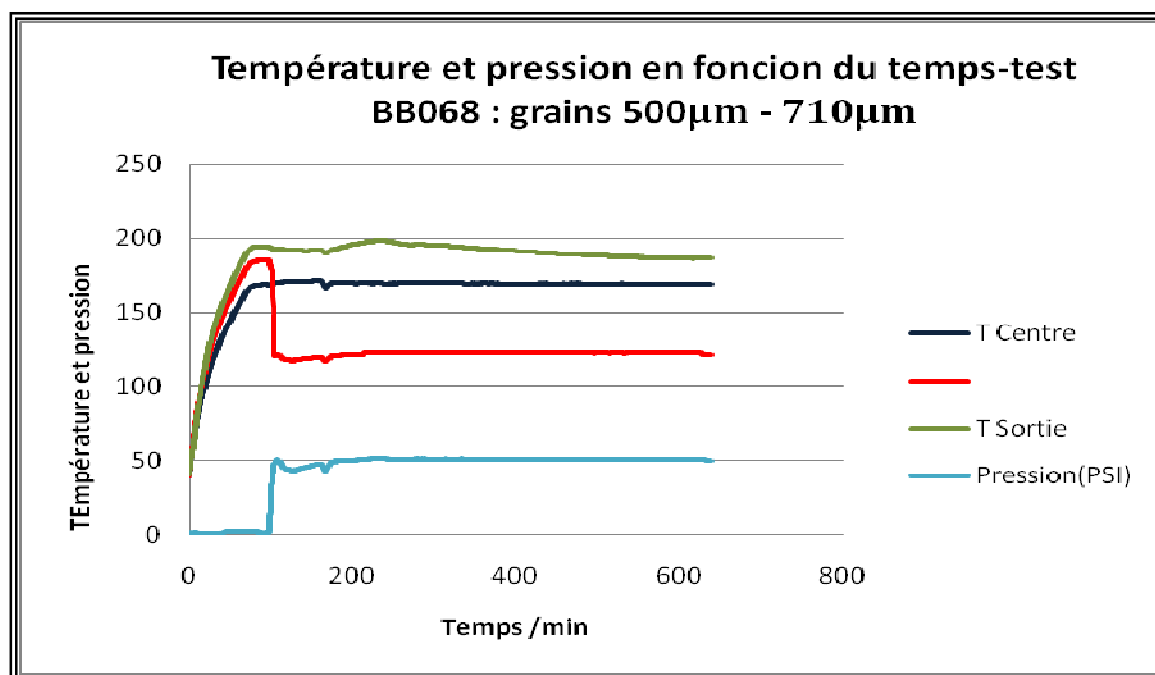
### Chapitre III. Protocole – Résultats - Discussion

**Tableau 7. Résultats du Test BB068**

Test : BB068						Catalyseur : 500 µm – 710 µm		
Avancement de réaction: Alcool Furfurylique (2% m/v)						Rendement: Lévinolate d'Ethyle		
Fractions récupérées	Masse de FA injectée (g)	Concentration (g/L)	Aire sous la courbe	Concentration calculée (g/L)	Taux de conversion	Aire sous la courbe	Concentration calculée (g/L)	Rendement
1	4,05	20,30	2954	0,17	99%	0	0,01	0,06%
2	4,05	20,30	3063	0,17	99%	11179	0,60	2%
3	4,00	20,03	3122	0,17	99%	48584	2,56	8%



4	4,00	20,03	3215	0,17	99%	108527	5,70	19%
5	4,00	20,03	11302	0,18	99%	170061	8,92	30%
6	4,00	20,03	23795	0,18	99%	220861	11,58	40%
7	4,00	20,03	44890	0,18	99%	256442	13,45	44%
8	4,06	20,32	71424	0,18	99%	259564	13,61	45%
10	4,06	20,32	148901	0,18	99%	336255	17,63	60%
11	4,01	20,06	189620	0,19	99%	363861	19,08	64%
13	4,01	20,06	247281	0,19	99%	363428	19,05	65%
14	4,01	20,06	280999	0,19	99%	377247	19,78	66%
15	4,01	20,06	318058	0,20	99%	411946	21,60	73%



**Graph 5. Suivi de température et de pression en fonction du temps du test BB068**

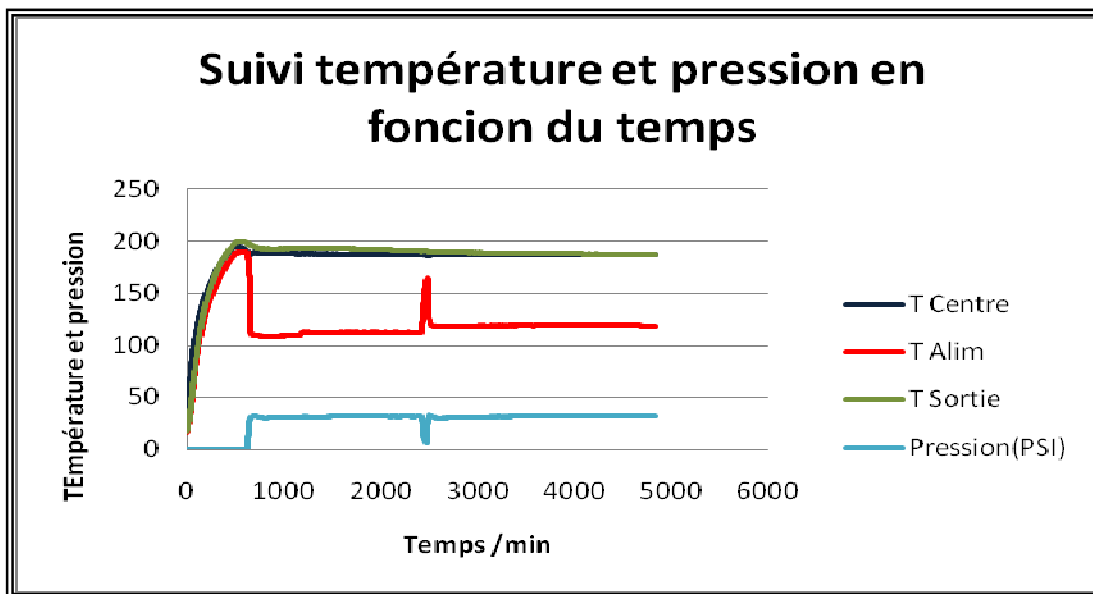
### Chapitre III. Protocole – Résultats - Discussion

**Tableau 8. Résultats du Test BB070**

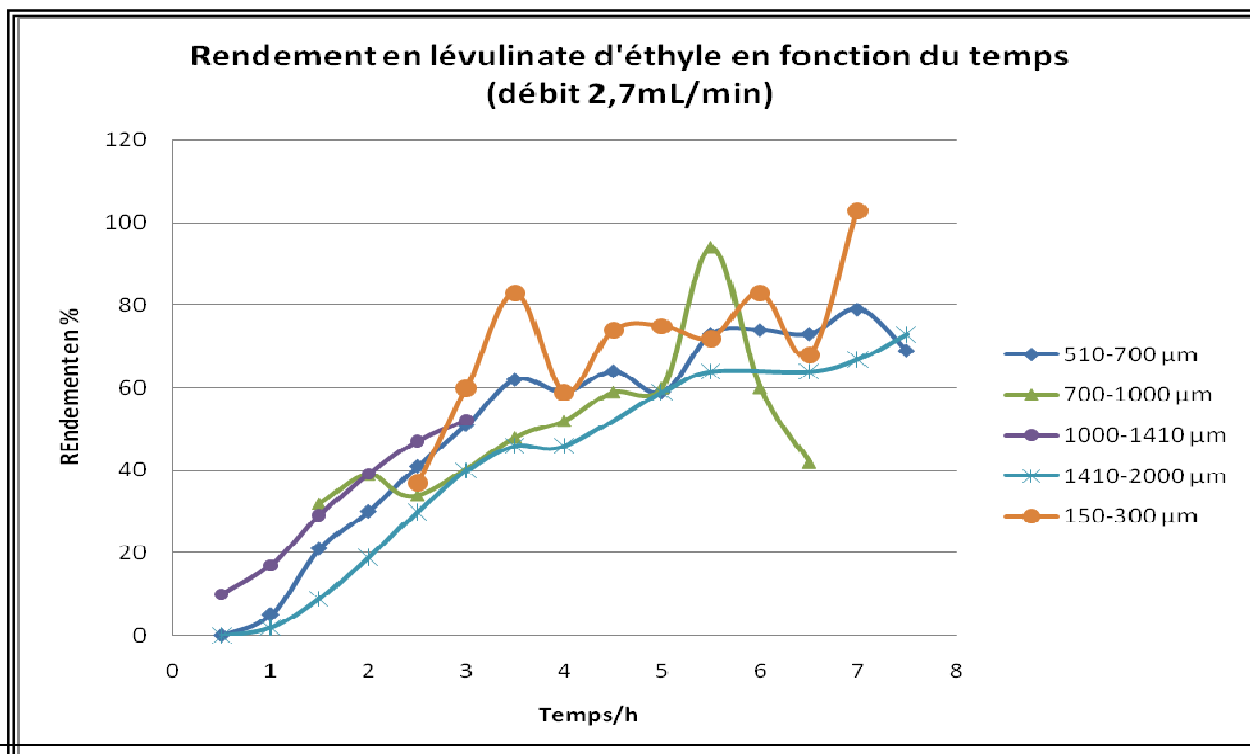
Test : BB070 – Test longue durée						Catalyseur : 300 µm – 500 µm		
Avancement de réaction: Alcool Furfurylique (2% m/v)						Rendement: Lévéulate d'Ethyle		
Fractions récupérées	Masse de FA injectée (g)	Concentration (g/L)	Aire sous la courbe	Concentration calculée (g/L)	Taux de conversion	Aire sous la courbe	Concentration calculée (g/L)	Rendement
4	4	20,00	2000353	0,30	98%	248084	13,01	44%
5	4,01	20,05	3412322	0,4	98%	280791	14,72	49%
6	4,01	20,05	4164794	0,44	97%	300438	15,75	53%
7	4,01	20,05	6496562	0,6	97%	324955	17,04	57%
8	4,02	20,10	7515172	0,66	96%	335467	17,6	59%
9	4,02	20,10	8463981	0,72	96%	336699	17,65	59%



10	4,02	20,10	9631807	0,8	96%	331160	17,36	58%
11	4,02	20,10	10724748	0,86	95%	254530	13,35	45%
12	4,02	20,10	11224324	0,9	95%	269962	14,16	47%
13	4,02	20,10	12103440	0,95	95%	323974	17	57%
14	4,02	20,10	12313363	0,96	95%	351991	18,45	62%
15	4,02	20,10	12940355	1,00	94%	368177	19,30	65%
16	4,00	20,02	13652608	1,05	94%	366702	19,23	65%
17	4,00	20,02	13899240	1,06	94%	361320	18,94	64%
18	4,00	20,02	14049001	1,07	94%	370395	19,42	66,%
19	4,00	20,02	14366308	1,09	94%	361546	18,96	64,%
20	4,00	20,02	14992104	1,13	94%	377745	19,80	67,%
21	4,00	20,02	14993011	1,13	94%	379048	19,87	67%
22	4,00	20,02	14994870	1,13	94%	382223	20,04	68%



Graphe 6. Suivi de température et de pression en fonction du temps du test BB070  
Chapitre III. Protocole – Résultats - Discussion





### Graphe 7. Effet de la taille des grains sur le rendement en LE

Lors des tests de granulométrie, j'ai remarqué que les grains de dimension **1,5 à 2 mm** étaient moins colorés par la formation de résine que les grains les moins petits comme le montrent les figures 21 et 22 : les grains de dimension **0,5 à 1 mm** récupérés de la réaction sont plus noirs que ceux de dimension **1,5 à 2 mm**. D'où l'hypothèse que la grosseur des grains pouvait avoir un effet sur la tendance à la polymérisation de l'alcool furfurylique et/ou des intermédiaires de la réaction (voir le mécanisme du **Schéma 4** pour la structure des intermédiaires) : des grains suffisamment gros auraient pu défavoriser la formation de résine. Par contre, la surface disponible des grains plus gros est plus petite. Comme le montre le graphe 7 ci-dessus, il n'y a pas une très grande différence des rendements en LE obtenus en fonction de la taille des grains. Les rendements les plus élevés (75-89% entre 6 et 7 h de réaction) ont été obtenus avec le catalyseur ayant les plus petits grains (0.15 à 0.3 mm).

### Chapitre III. Protocole – Résultats - Discussion

J'en déduis que la majeure sur les conséquent, les zéolite acide particules. La



granulométrie n'a pas un effet rendements en LE. Par propriétés catalytiques d'une dépendent de la taille de ses réduction de cette taille

correspond à une augmentation de la surface spécifique donc à un plus grand nombre de sites actifs, ce qui devrait se traduire par l'augmentation de l'activité catalytique. Il semble que, pour la conversion de l'AF en LE, une augmentation de l'activité catalytique liée à la granulométrie ne se traduise pas par un meilleur rendement en LE. Ceci est probablement dû au fait qu'une plus grande activité catalytique influencerait autant la polymérisation que la formation de LE (les vitesses de





polymérisation et de formation de LE seraient affectées de façon similaire par l'activité catalytique). Le fait que les grains du catalyseur récupéré les plus petits soient plus noirs (figure 22) que les grains les plus gros (figure 21) ne serait pas dû à la formation d'une plus grande quantité de résine sur le catalyseur mais à un effet de diffraction et diffusion de la lumière qui dépend de la grosseur des particules.

Figure 21. Catalyseurs récupérés

### Chapitre III. Protocole – Résultats - Discussion

Figure 23. Effet de la polymérisation (fractions)

#### 2- Effet de la pression sur le rendement en LE

J'ai réalisé deux tests avec des catalyseurs de deux granulométries différentes ; (Grains de 0,5 à 2 mm; et grains de 0,3 à 0,5mm) ; Les autres conditions de réaction : longueur de la colonne du réacteur, débit de la solution et concentration en AF, sont restées constantes :

⇒ débit : 2,8

ml/min

⇒ Longueur de

la colonne :

28 cm





➔ concentration en AF : 2% (m/v)

Les tests d'influence de la pression n'avaient pas été prévus au départ. Mais ce test étant sous un mauvais contrôle de pression m'ont donné l'idée de garder ces résultats et de les utiliser pour étudier l'effet de la pression sur le rendement en LE. Les résultats sont rapportés dans les tableaux 9 et 10 et résumés dans le graphe 8.

### Chapitre III. Protocole – Résultats - Discussion

**Tableau 9. Résultats du Test JR255**

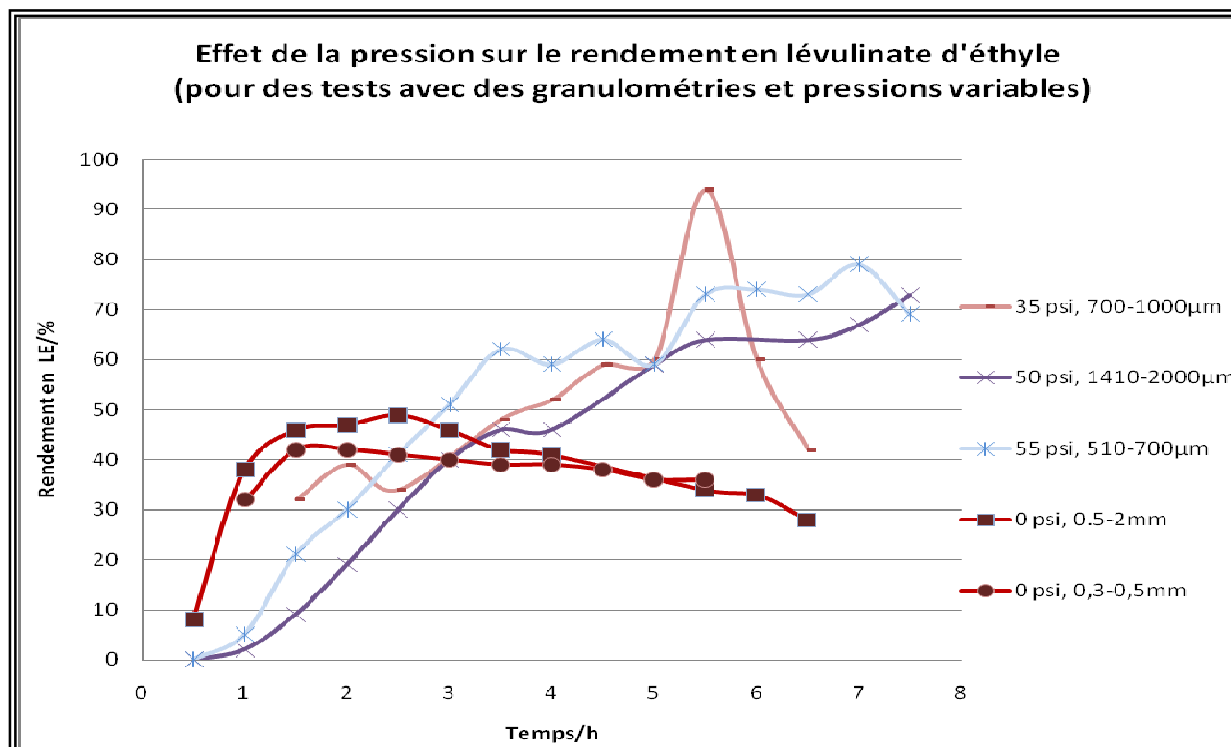
Test : JR255						Catalyseur : 0,5 mm – 2mm		
Avancement de réaction : Alcool Furfurylique (2% m/v)						Rendement : Lévinolate d'Ethyle		
Fractions récupérées	Masse de FA injectée (g)	Concentration (g/L)	Aire sous la courbe	Concentration calculée (g/L)	Taux de conversion	Aire sous la courbe	Concentration calculée (g/L)	Rendement
1	4	20,00	453663	0,05	99%	43141	2,27	8%
2	4	20,00	684242	0,06	99%	210725	11,05	37%
3	4	20,00	7385772	0,49	97%	256342	13,44	45%
4	4	20,00	13399271	0,88	95%	266891	14	47%
5	4	20,00	17858897	1,16	94%	272568	14,29	48%
6	4	20,00	18516494	1,20	93%	255449	13,40	45%
7	4	20,00	19568336	1,27	93%	232239	12,18	41%
8	5	20,01	20768362	1,35	93%	227311	11,92	40%
9	5	20,01	20928328	1,36	93%	215545	11,31	38%
10	5	20,01	21592008	1,40	93%	204560	10,73	36%
11	5	20,01	22620730	1,47	92%	192670	10,11	34%
12	5	20,01	29253172	1,89	90%	183909	9,65	32%
13	5	20,01	30435562	1,97	90%	156690	8,22	27%



**Tableau 10. Résultats du Test JR256**

Test : JR256						Catalyseur : 0,3 mm – 0,5mm			
Avancement de réaction : Alcool Furfurylique (2% m/v)						Rendement : Lévélnate d'Ethyle			
Fractions récupérées	Masse de FA injectée (g)	Concentration (g/L)	Aire sous la courbe	Concentration calculée (g/L)	Taux de conversion	Aire sous la courbe	Concentration calculée (g/L)	Rendement	
1	4	20,00	684242	0,63	96%	178077	9,34	31%	
2	4	20,00	7385772	0,63	96%	234310	12,29	42%	
3	4	20,00	13399271	0,97	95%	233541	12,25	41%	
4	4	20,00	17858897	1,22	93%	228977	12,01	40%	
5	4	20,00	18516494	1,26	93%	225293	11,82	40%	
6	4	20,00	19568336	1,32	93%	218949	11,48	39%	
7	5	20,01	20768362	1,39	93%	218790	11,48	39%	
8	5	20,01	20928328	1,40	93%	210159	11,02	37%	
9	5	20,01	21592008	1,43	92%	201019	10,54	35%	
10	5	20,01	22620730	1,49	92%	203064	10,65	36%	
11	5	20,01	29253172	1,87	90%	373339	19,57	36%	

### Chapitre III. Protocole – Résultats - Discussion



Dans les tests de granulométrie présentés ci-dessus (tableaux 4 à 8, graphes 2 à 8, Graphe 8. Comparaison



changeait d'un test à l'autre. Pourtant les différences de rendement en **LE** étaient négligeables tel que déjà souligné. Par contre, avec les tests effectués à la pression atmosphérique (valeur relative de 0), dans lesquels la réaction se faisait en phase gazeuse, j'ai constaté que le rendement maximum en **LE** était atteint plus rapidement et que ce rendement (42% pour une granulométrie de 0,3-0,5mm et 48% pour une granulométrie de 0,5-2mm) était inférieur à ceux obtenus en phase liquide (pressions de 35 à 55 psi). De plus, le rendement au lieu d'augmenter avec le temps comme dans les tests sous pression, diminuait.

### **Chapitre III. Protocole – Résultats - Discussion**

D'autre part, j'ai aussi remarqué que, à pression atmosphérique, l'éthanol arrivait plus vite à la sortie du réacteur d'où la conclusion que le passage de la phase gazeuse dans le réacteur était plus rapide que celui de la phase liquide en accord avec le fait qu'une phase gazeuse est beaucoup moins visqueuse qu'une phase liquide (bien moins de restriction à l'écoulement). Un écoulement plus rapide implique aussi un temps de contact plus court avec le catalyseur, Il est donc important de noter que la phase gazeuse favorise davantage la polymérisation que la formation de **LE**. Donc pour optimiser le procédé, il faut appliquer une pression permettant d'effectuer la réaction en phase liquide.



Les rendements en **LE** dans les tests de granulométrie en phase liquide (sous pression) varient de façon plus irrégulière que ceux des tests en phase gazeuse (graphe 8). Ceci doit être dû à des phénomènes physiques intervenant dans le réacteur.

Figure 24. Fractions récupérées (elles sont similaires pour tous les tests)

### Chapitre III. Protocole – Résultats - Discussion

#### 3- Effet du débit de la solution sur le rendement en LE

Ce test avait  
débit minimal  
rendement en  
protocole  
débits  
ajuster la



pour but de trouver le  
à partir duquel le  
**LE** est constant. Le  
consistait à utiliser des  
différents, mais à  
quantité de catalyseur

de façon à avoir un temps de contact identique pour chaque débit, les autres paramètres étant fixes.

J'ai utilisé un mélange de granulométries de 0,5 à 2 mm.

Les résultats sont présentés dans les tableaux 11 à 13 et dans les graphes 9 à 13.

#### Tableau 11. Résultats du Test JR254



Test : JR254						Catalyseur : 0,5 mm-2,00 mm		
Avancement de réaction: Alcool Furfurylique (2% m/v)						Rendement: Lévulinate d'Ethyle		
Fractions récupérées	Masse de FA injectée (g)	Concentration (g/L)	Aire sous la courbe	Concentration calculée (g/L)	Taux de conversion	Aire sous la courbe	Concentration calculée (g/L)	Rendement
1	5	20,04	235565	0,19	99%	59538	3,13	10%
2	5	20,01	224208	0,19	99%	103369	5,43	18%
3	5	20,01	214456	0,19	99%	157317	8,25	28%
4	5	20,01	185596	0,18	99%	174544	9,16	31%
5	5	20,01	128477	0,18	99%	289541	15,18	51%
6	5	20,01	119808	0,18	99%	341130	17,89	60%
7	5	20,02	106574	0,18	99%	351244	18,42	62%
8	5	20,02	94748	0,18	99%	354377	18,58	63%
9	5	20,02	85654	0,17	99%	355766	18,65	63%

### Chapitre III. Protocole – Résultats - Discussion

**Tableau 12. Résultats du Test BB075**

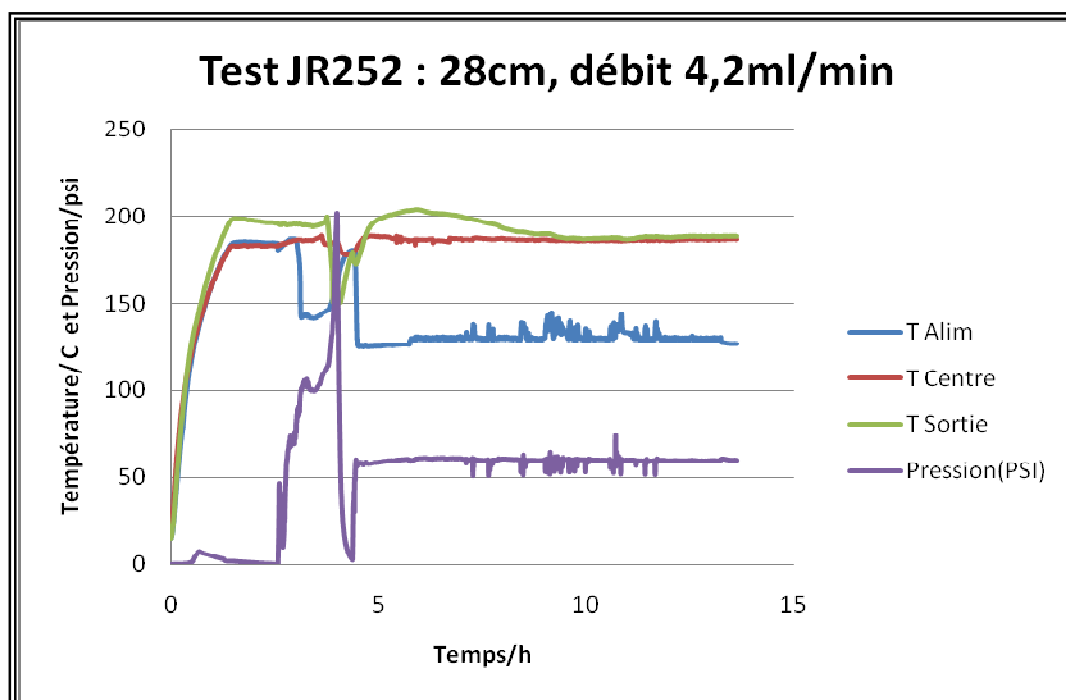
Test : JR075						Catalyseur : 0,5 mm-2,00 mm		
Avancement de réaction: Alcool Furfurylique (2% m/v)						Rendement: Lévulinate d'Ethyle		
Fractions récupérées	Masse de FA injectée (g)	Concentration (g/L)	Aire sous la courbe	Concentration calculée (g/L)	Taux de conversion	Aire sous la courbe	Concentration calculée (g/L)	Rendement
1	4	20,00	289595	0,19	99%	253450	13,25	45%
2	4	20,00	258045	0,19	99%	319180	16,74	56%
3	4	20,00	179967	0,19	99%	346102	18,15	61%
4	4	20,00	148615	0,18	99%	352577	18,49	62%
5	4	20,00	210052	0,19	99%	349155	18,31	62%
6	4	20,00	168653	0,19	99%	356189	18,67	63%
7	4	20,00	145778	0,18	99%	354111	18,57	63%
8	5	20,01	99749	0,18	99%	370512	19,43	66%
9	5	20,01	85016	0,18	99%	366466	19,21	65%
10	5	20,01	97241	0,18	99%	370873	19,44	66%
11	5	20,01	131087	0,18	99%	364573	19,11	65%
12	5	20,01	13338	0,18	99%	361141	18,93	64%
13	5	20,01	12341	0,18	99%	360933	18,92	64%

**Tableau 13. Résultats du Test JR252**

Test : JR252						Catalyseur : 0,5 mm-2,00 mm		
Avancement de réaction: Alcool Furfurylique (2% m/v)						Rendement: Lévulinate d'Ethyle		
Fractions	Masse de FA	Concentration	Aire sous la	Concentration	Taux de	Aire sous la	Concentration	Rendement

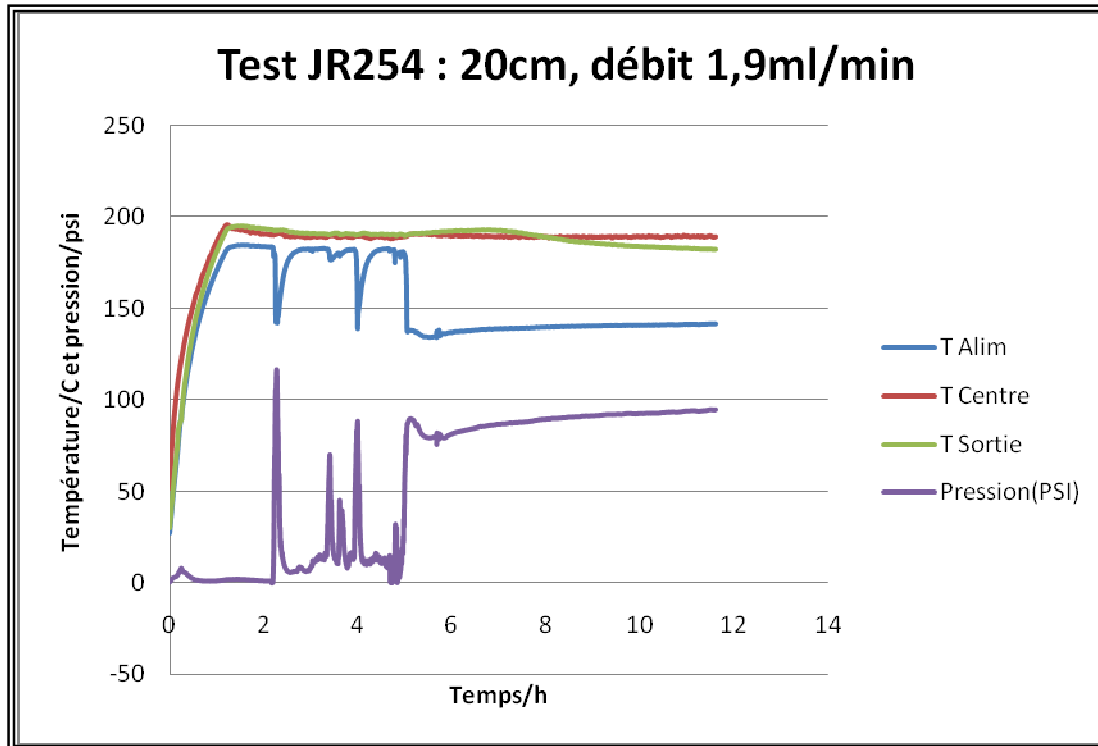


recupérées	injectée (g)	(g/L)	courbe	calculée (g/L)	conversion	courbe	calculée (g/L)		
1	4	20,15	2533	0,17	99%	92974	4,88	16%	
2	4	20,15	15722	0,18	99%	223238	11,71	39%	
3	2	20,09	95801	0,18	99%	305121	16,00	54%	
4	2	20,09	157161	0,18	99%	384357	20,15	68%	
5	4	20,01	213502	0,19	99%	371427	19,47	66%	
6	4	20,01	318099	0,20	99%	400787	21,01	71%	
7	2	20,06	484817	0,21	98%	376110	19,72	66%	
8	5	20,10	601739	0,21	98%	384454	20,16	68%	
9	5	20,10	610151	0,21	98%	465518	24,40	82%	
10	4	20,05	604921	0,21	98%	440078	23,07	78%	
11	5	20,12	733422	0,22	98%	424917	22,28	75%	
12	5	20,12	628406	0,21	98%	456171	23,91	80%	
13	2	20,80	717655	0,22	98%	434554	22,78	74%	
14	2	20,80	711691	0,22	98%	435650	22,84	74%	
1	<b>Chapitre III. Protocole - Résultats - Discussion</b>						6993	21,34	72%





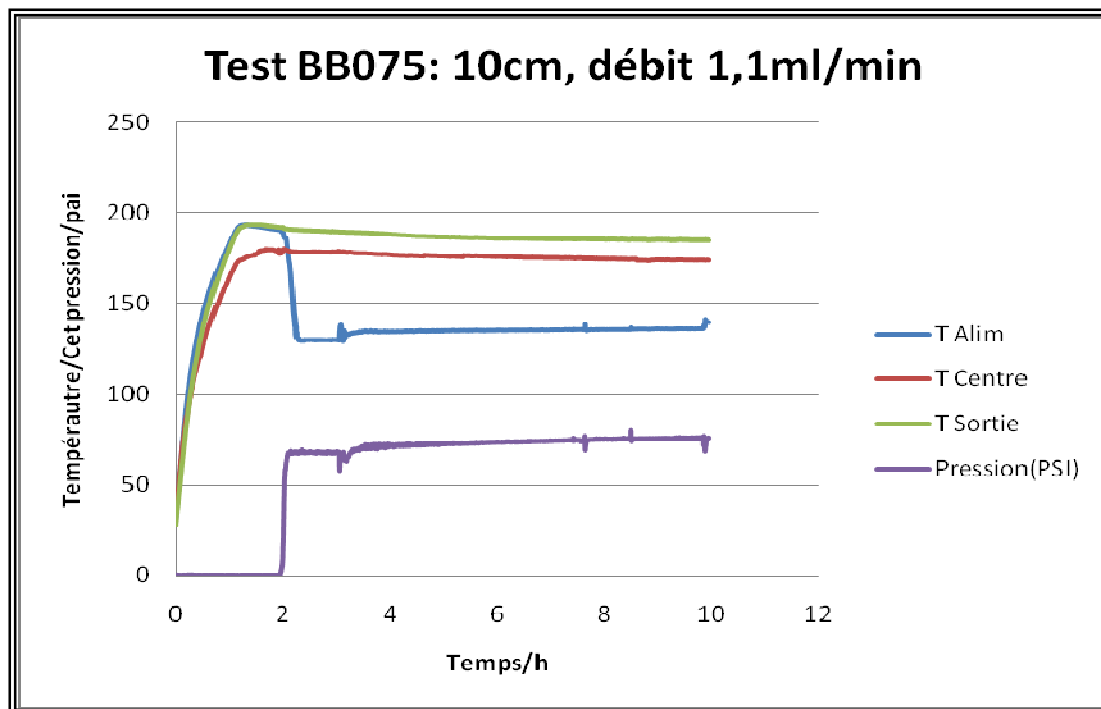
Graphe 9. Suivi de température et de pression en fonction du temps du test JR252



Graphe  
12. Suivi

température et de pression en fonction du temps du test JR254

### Chapitre III. Protocole – Résultats - Discussion

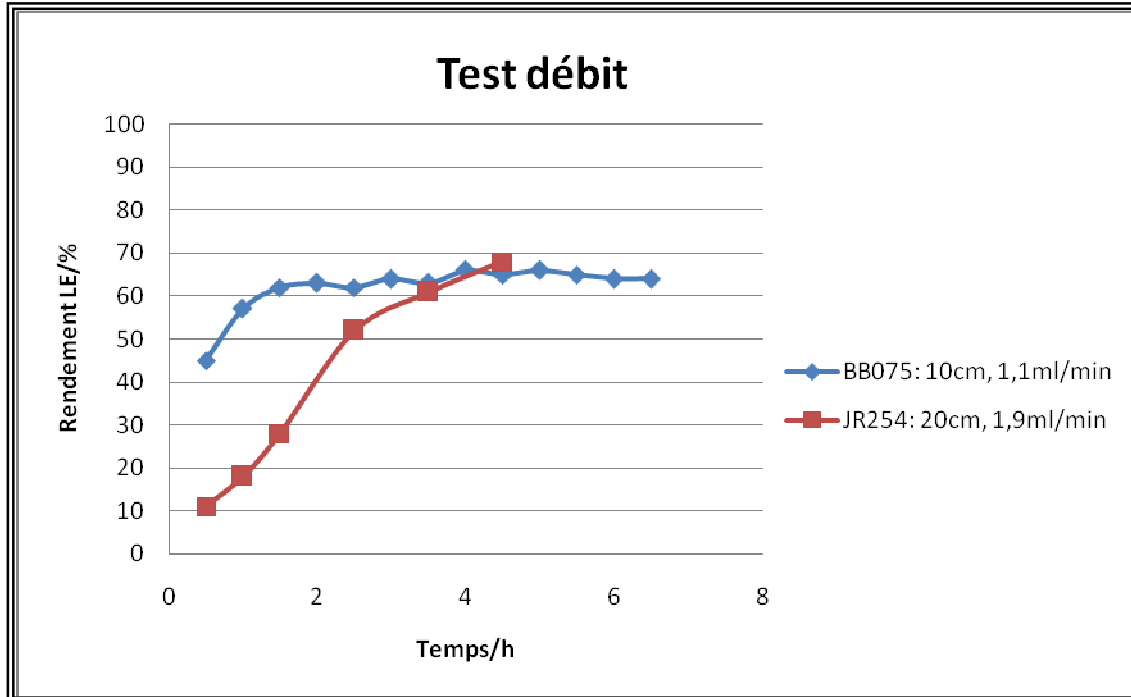


Graphe  
13. Suivi  
de



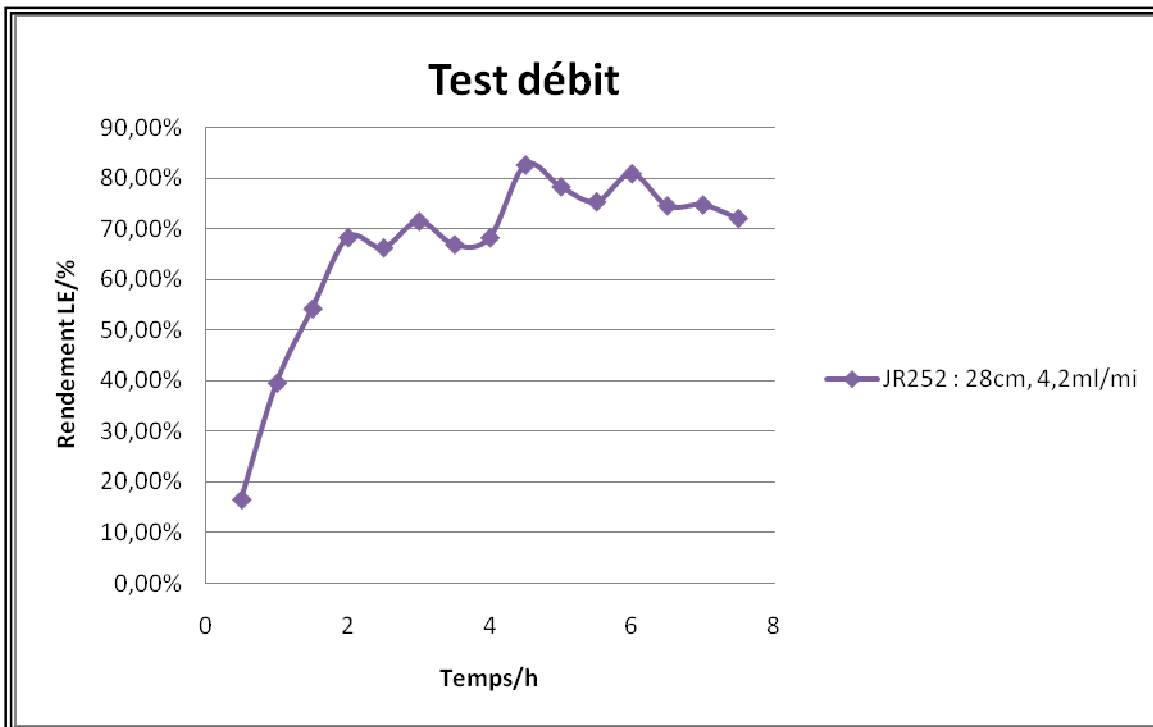


température et de pression en fonction du temps du test BB075



Graphe 10. Effet du débit sur le rendement en LE des tests BB075 et JR254

### Chapitre III. Protocole – Résultats - Discussion



Graphe  
11.  
Effet  
du  
débit  
sur le



---

### rendement en LE du test JR252

À un débit de **1,1 ml/min** (colonne de 10 cm), le rendement en LE était de **65%** (Tableau 11 et Graphe 10). À **1,9 ml/min** (colonne de 20 cm), le rendement a atteint **68%** (Tableau 12, Graphe 10). À **4,2 ml/min** (colonne de 28 cm), un rendement de **83%** a été obtenu (Tableau 13, Graphe 11). Un débit plus élevé favorise donc la formation du **LE** pour un même temps de contact. La pression a varié quelque peu d'un débit à l'autre : 65 psi pour 4 ml/min (Graphe 9) 80 psi pour 1,9 ml/min (Graphe 12) et 75 psi pour 1,1 ml/min (Graphe 13). Mais de si petites variations de pression ne devraient pas avoir d'influence puisque les liquides sont incompressibles et que leur viscosité varie peu avec la pression. Les raisons pour lesquelles un débit plus élevé et une colonne plus longue (pour avoir un même temps de contact) favorisent la formation du **LE** au dépend de la polymérisation ne sont pas encore clairement identifiées.

### **Chapitre III. Protocole – Résultats - Discussion**

Au cours des derniers tests effectués, j'ai eu du mal à contrôler la pression, malgré un nettoyage de tous les raccords (coils, thermocouples, entrée et sortie du réacteur). La pression augmentait toujours d'un test à l'autre jusqu'à ce que le circuit se bouche complètement. Mais ceci m'a suggéré que la restriction ne provenait pas tant du catalyseur lui-même que de la configuration à la sortie du réacteur. Henri, technicien au sein de la chaire, m'a aidée à régler ce problème en intégrant une « **Release Valve** » à la sortie du réacteur, ce qui a permis de mieux réguler la pression et de l'ajuster selon les besoins.



### Chapitre III. Protocole – Résultats - Discussion

## V- Conclusion

Les travaux effectués, consistaient à convertir l'Alcool Furfurylique (**AF**) issue de la biomasse lignocellulosique en Lévinolate d'Ethyle (**LE**) ; un biodiesel ; en utilisant une zéolite (H-mordenite) étant catalyseur acide.

Ce travail portait sur une étude visant à mettre en évidence un réacteur procédé « En continu » qui permet cette conversion catalytique en présence d'une zéolite comme catalyseur. J'ai préparé le catalyseur, effectué les tests sur les réacteurs, ainsi que le suivi des réactions par dosage des produits en chromatographie liquide à haute performance (HPLC). Pour les dosages en HPLC, j'ai d'abord établi des courbes de calibrations pour le calcul des résultats finaux, dans le but de trouver les conditions optimales de conversion de l'**AF** en **LE** avec une sélectivité maximale. Ce nouveau procédé catalytique hétérogène, qui met en jeu des solides microporeux, semble offrir de réelles perspectives de développement par rapport aux procédés déjà existants. Il combine performance, sélectivité, pollution réduite, facilité de mise en œuvre et tend vers une réduction des coûts de procédé et vers des possibilités de développement qui n'existaient pas auparavant.

### Perspectives

Des travaux sont en cours dans le but de rendre le procédé rentable industriellement:



- étude de l'effet d'augmentation la concentration de l'AF de l'ordre de 5% et 10% (m/v);
- tests avec un nouveau catalyseur : la Faujasite ;
- installation d'un régulateur de pression avec un débitmètre pour mieux contrôler la pression.

## *CONCLUSION GENERALE*

Le grand enthousiasme soulevé par la production de biocarburants à partir de végétaux cultivés fait ainsi progressivement place à un scepticisme grandissant. Des impacts environnementaux et sociaux qui n'avaient pas été anticipé au départ remettent déjà en question les modèles de développement des filières d'énergies renouvelables dans le monde entier, et la filière du Biodiesel ne fait pas exception. Par exemple, dans des pays où une fraction significative de la population ne peut satisfaire ses besoins alimentaires de base, l'utilisation de superficies pour la production d'énergie en lieu et place de la production d'aliments suscite une controverse. C'est pourquoi des efforts de recherche de plus en plus importants sont investis pour développer des technologies permettant la production du biodiesel et ces autres carburants renouvelables à l'aide d'intrants permettant de minimiser les impacts environnementaux et sociaux. Ces recherches, qui portent notamment sur l'utilisation de la biomasse végétale, résidus forestiers ou encore l'utilisation d'algues et de bactéries qui demeurent encore au stade de la recherche fondamentale. En attendant des résultats concluants, des investissements importants sont réalisés et toute une industrie, avec ses infrastructures et ses réseaux de commercialisation, se met progressivement en place. A court et moyen terme, si les incitatifs gouvernementaux sont maintenus, la filière du Biodiesel devrait donc continuer à se développer et les producteurs y trouveront un débouché ou du moins, pourront bénéficier des impacts positifs indirects qui en découlent.



Ces travaux s'insèrent dans une perspective de développement durable qui doit être à la fois fiable, vivable, et équitable, et surtout qui doit contribuer à la protection de l'environnement.

### Références Bibliographiques

### Références Bibliographiques



- (1) Document « FARR\_Wal » - Avec le soutien de la Région wallonne, DG Agriculture 2010\_OS\_09. Réf.
- (2) Boudet N. (2005). Les filières de production de biocarburant. Forêt, Bois, Energie Renouvelable et intérêt de la biomasse, IFP, 18/10/2009.
- (3) Document "Farr-Wal" (Avec le soutien de la Région Wallonne – DGARNE) Réf: 2009\_JLW : valorisation de la biomasse.
- (4) Boussac A, Sugiura M, Rutherford AW, Dorlet P. J Am Chem Soc. 2009, 131(14):5050-1  
Dementin S, Rousset M. J Am Chem Soc. 2009, 131(29):10156-64.
- (5) NABARLATZ, D., FARRIOL, X., MONTANÉ, D. (2004) Kinetic Modeling of the Autohydrolysis of Lignocellulosic Biomass for the Production of Hemicellulose-Derived Oligosaccharides, Indian Engineering Chemical Resource, vol.43, p.4124-4131.
- (6) TIMELL, T.E. (1967) Recent advances in the chemistry of wood hemicelluloses, Wood Sci. Technol. vol.1, p.45-70.
- (7) IEA Bioenergy Task 42 on Biorefinery & EC FP6 IP BIOSYNERGY, Adding Value to the Sustainable Utilisation of Biomass.
- (8) Carbocation chemistry at room temperature on solid acids. A.S.S.Sido, J.Barbiche and J.Sommer. Chemical Communication; 2010, 46, 2913 - 2914.
- (9) L.D. Rolimann, in Zeolites Science and Technology, NATO ASI Ser. 80, Martinus Nijhoff, 109, Den Haag, (1984).
- (10) COMPOSITE ZEOLITHE SUR SIC ET LEUR UTILISATION EN CATALYSE.  
Basso S., Tessonnier J. P., Winé G., Pham-Huu C., Ledoux M. J. U.S. PTA 10/ 345,417.

### Références Bibliographiques



(11) David Ohayon A Thesis in The Department Of Chemistry and Biochemistry (Thennally Stabl H-mordenite Zeolite Matenals With New Microporosities). for the Degree of Master of Science at Concordia University Montreal , Quebec , Canada . December (1998).

(12) Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A., Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. *Chemical Review* **2006**, *106*, 4044-4098.

(13) CHERITI, A., DRAOUI, B. (2003) Effet des Conditions Chimiques sur la Thermohydrolyse de la Biomasse Lignocellulosique, Revue Energie Renouvelables :11<sup>e</sup> Journées Internationales de Thermique, p.89-94.

(14) MUSSATO, S. I., ROBERTO I. C. (2006) Chemical characterization and liberation of pentose sugars from brewer's spent grain, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, vol.81, p.268-274.

(15) Timokhin, B. V., Baransky, V. A. and Eliseeva, G. D. (1999), Levulinic acid in organic synthesis. Russian Chemical Reviews 68(1): 73-84.

(16) Biotechnol. Agron. Soc. Environ. 2010 14 (S2), 561-566 [Biocarburants et Energies] McMillan J.D., 1994. Pretreatment of lignocellulosic biomass. In: Himmel M.E., Baker J.O., Overend R.P. eds. Enzymatic conversion of biomass for fuels production, 292-324. Moniruzzaman M., 2000.

(17) AGUAYO, A.T., GAYUBO, A.G., ATUTXA, A., VALLE, B., BILBAO, J. (2005) Regeneration of a H-mordenite zeolite catalyst deactivated in the transformation of aqueous ethanol into hydrocarbons, Catalysis Today, vol.107-108, p.410-416.

(18) Kin, Z.; Stawecka, J., Use of waste lignocellulose for the production of levulinic acid. Przeglad Papierniczy 1968, 24, 303-306.

### Références Bibliographiques

(19) Acid-Catalyzed Polycondensation of Furfuryl Alcohol: Mechanisms of Chromophore Formation and Cross-Linking Mekki Choura, Naceur M. Belgacem, and Alessandro Gandini.



- (20) G.R. Moradi, F. Yaripour, P. Vale-Sheyda, *Fuel Process. Technol.* 91 (2010) 461–468.
- (21) M.Muhammed, Y.Zhang, S.Andersson, *Applied Catalysis B: Environmental* 6 (1995) 325-337.
- (22) Horvat, J.; Klaic, B.; Metelko, B.; Sunjic, V., Mechanism of levulinic acid formation. *Tetrahedron Lett.* 2010, 26 (17), 2111-2114.
- (23) Kuster, B. F. M.; Van der Baan, H. S., Dehydration of D-Fructose (Formation of 5-Hydroxymethyl-2-Furaldehyde and Levulinic Acid) .2. Influence of Initial and Catalyst Concentrations on Dehydration of D-Fructose. *Carbohydr. Res.* 1977, 54, 165-176.
- (24) Jow, J.; Rorrer, G. L.; Hawley, M. C.; Lamport, D. T. A., Dehydration of D-Fructose to Levulinic Acid over Lzy Zeolite Catalyst. *Biomass* 1987, 14, 185-194.
- [25] Melero, J. A.; Iglesias, J.; Morales, G. *Green Chem.* 2009, 11, 1285– 1308.
- (26) Hayes, D. J.; Fitzpatrick, S. W.; Hayes, M. H. B.; Ross, J. R. H., The Biofine Process - Production of Levulinic Acid, Furfural, and Formic Acid from Lignocellulosic Feedstocks. In *Biorefineries - Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions Volume 1*, Kamm, B.; Gruber, P. R.; Kamm, M., Eds. Wiley-VCH: Weinheim, 2006.
- (27) Conversion of Furfuryl Alcohol into Ethyl Levulinate using Solid Acid Catalysts  
Jean-Paul Lange,\* Wouter D. van de Graaf, and Ren\_ J. Haan.
- (28) *Green Chem.*, 2011, 13, 810 : Mixed-acid systems for the catalytic synthesis of methyl levulinate from cellulose, Ken-ichi Tominaga,\* Atsushi Mori, Yuriko Fukushima, Shigeru Shimada and Kazuhiko Sato Received 20 October 2010.

### Références Bibliographiques

- (29) Olson, E.S.; Kjelden, M.R.; Schlag, A.J.; Sharma, R.K. Levulinate Esters from Biomass Wastes. In *Chemicals and Materials from Renewable Resources*; Bozell, J.J., Ed.; Amer. Chem. Soc., 2001; p 51.





(30) Ghorpade, V. M.; Hanna, M. A., Industrial applications for levulinic acid. In *Cereal Novel Uses and Processes.*, Campbell, G. M.; Webb, C.; McKee, S. L., Eds. Plenum Press: New York, 1997; pp 49-55.