



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ DE TLEMCEM

# MEMOIRE

Présenté à la  
FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du Diplôme de

## MASTER EN CHIMIE

Option : **Chimie Appliquée en Catalyse, Environnement et Matériaux**

Par

**CHERIF BENMOUSSA Neyla**

Sur le thème

**Etude de la réaction d'hydrodéoxygénation pour la production de biocarburants**

**Soutenu publiquement le 18/06/2017 à Tlemcen, devant le Jury composé de :**

<b>Président</b>	MOSTEFA-KARA Bachir	<i>Professeur</i> à l'Université de Tlemcen
<b>Encadreur</b>	BEDRANE Sumeya	<i>Professeur</i> à l'Université de Tlemcen
<b>Examineurs</b>	BACHIR Redouane	<i>Professeur</i> à l'Université de Tlemcen
	CHAKER Hanane	<i>Maitre Assistante</i> au C.U Ain Temouchent

*Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique.  
BP 119, 13000 Tlemcen – Algérie*

*A mes très chers parents, qui un jour m'ont pris par la main,  
affectueusement mais fermement pour m'emmener  
à l'école et vers la modernité...*

## *Dédicaces*

Je dédie ce modeste travail à :

- Mon très cher père qui peut être fier, puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit. Merci pour l'éducation, le soutien permanent et les précieux conseils prodigués.
- Ma très chère mère qui a œuvré pour ma réussite, de par son assistance, son soutien et toutes ses compréhensions.
- Mes frères Mehdi, Racim et Sofiane à qui je souhaite beaucoup de succès.
- Mes défunts grand parents paternels et mon défunt grand père maternel, puisse Dieu les accueillir dans son vaste paradis et leur accorde sa sainte miséricorde.
- Ma grand-mère maternelle pour son soutien indéfectible.
- Toute ma famille à qui je dois respect et considération.
- Tous mes camarades de promotion (année universitaire 2016/2017).
- Tous les enseignants du département de chimie ainsi qu'à tout le personnel administratif.

## *Remerciements*

Monsieur CHOUKCHOU BRAHAM Nouredine, Professeur à l'Université Directeur du Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique LCSCO pour m'avoir acceptée dans son laboratoire et avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires pour réaliser ce travail, je le remercie vivement.

Je tiens à présenter mes vifs remerciements à Madame BEDRANE Sumeya, Professeur à l'Université de TLEMCEM pour son appui, son aide, ses orientations et ses précieux conseils d'une part ; et d'autre part d'avoir révisé le document écrit et fait des corrections perspicaces de manière à lui conférer plus de clarté et une meilleure compréhension.

Monsieur MOSTEFA KARA Bachir Professeur à l'Université de TLEMCEM, m'a fait l'honneur d'avoir accepté de présider mon jury ; qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude et mon profond respect.

Monsieur BACHIR Redouane Professeur à l'Université de TLEMCEM a accepté d'examiner ce travail pour lequel il a manifesté un grand intérêt ; je le remercie vivement.

Madame CHAKER Hanane Maitre Assistante C.U Ain Temouchent a bien voulu lire et examiner ce mémoire, je lui exprime mes remerciements les plus sincères.

Mademoiselle BENDEDDOUCHE Wahiba, doctorante, m'a accompagné pour l'élaboration de ce travail, je lui exprime mes remerciements les plus sincères.

Les ingénieurs de Laboratoire, M<sup>elles</sup> MOKRI Fatima Zohra, NACER Amina et M<sup>r</sup> NEGADI Sofiane ont largement contribué à la réalisation du travail expérimental, je les remercie sincèrement pour leur aide.

Mes vifs remerciements à Monsieur le Doyen de la faculté des sciences, au chef de département de chimie ainsi qu'à tous les enseignants qui ont contribué à ma formation.

J'adresse toutes mes reconnaissances à tous ceux qui m'ont aidée de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

## **Liste des abréviations :**

FAF: 1,5-bis (2-furanyl)-1,4-pentadien-3-one

MeOH: Méthanol

THF: Tétrahydrofurane

M: Métal

SiAl: Silice-Alumine ( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ )

HDL: Hydroxyde double lamellaire

CS<sub>2</sub>: Disulfure de carbone

HDO: Hydrodéoxygénation

CPG: Chromatographie en phase gaz

CG-SM: Chromatographie Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse

DRX: Diffraction des Rayons X

## Table des matières

Introduction générale	1
<b><u>Chapitre I :</u></b> Bibliographie	
I. Introduction	2
II. La biomasse	2
II. 1. Définition	2
II. 2. Générations de la biomasse	2
III. La transformation de la biomasse en biocarburants	3
III. 1. La gazéification	4
III. 2. La synthèse de Fischer-Tropsch	5
III. 3. La liquéfaction	5
III. 4. La pyrolyse	6
III. 5. La réaction d'hydrodéoxygénation (HDO)	6
IV. La réaction d'hydrodéoxygénation	7
V. Conclusion	9
Références	10
<b><u>Chapitre II :</u></b> Partie expérimentale	
I. Matériaux Catalytiques	12
II. Caractérisation des matériaux	12
III. Test catalytique	13
III. 1. Réactifs utilisés	13
III. 2. Dispositif du test catalytique	13
III. 3. Mode opératoire	14
IV. Analyse des produits	15
IV. 1. Chromatographie en Phase Gaz (CPG)	15
IV. 2. Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG-SM)	17
Références	19
Conclusion générale	20
Perspectives	21

# Introduction Générale

---

L'écologie est devenue depuis plusieurs années un axe principal dans la recherche scientifique. Les progrès industriels et techniques dans les secteurs du développement font croître le besoin d'élaborer des législations pour protéger l'environnement. Cela se fait par l'établissement de normes anti-pollution dans tous les secteurs, que ce soit les secteurs agricoles, alimentaires, automobiles, industriels, .... D'autre part, l'épuisement inévitable des énergies fossiles nous mène vers la possibilité d'utilisation des énergies renouvelables, d'où résultent un bon équilibre écologique et une meilleure protection de l'environnement. Ces énergies renouvelables offrent des perspectives intéressantes puisqu'elles sont exemptes de pollutions, bon marché et théoriquement illimitées.

La biomasse est l'une des ressources énergétiques renouvelables les plus prometteuses, d'autant plus lorsqu'il s'agit de déchets agricoles ou forestiers pour leur disponibilité et la non concurrence avec la chaîne alimentaire. Elle est exploitée de différentes manières pour la production d'une panoplie de produits, essentiellement les biocarburants, mimant le raffinage du pétrole. Il s'agit de la bio-raffinerie.

Bien qu'en terme de faisabilité industrielle rien n'est encore réalisé, les filières de biocarburants seront démontrées à court terme.

Dans le cadre de ce travail, nous nous intéresserons à la production de biocarburants par voie chimique, à partir de molécules plateformes pouvant facilement être produites à partir de la biomasse lignocellulosique par procédés biologiques et chimiques. Une étude comparative sera réalisée entre la transformation du furfural en alcanes en one pot et une réaction d'hydrodeoxygénation (HDO) partant d'une molécule plateforme qui est le 1,5-bis (2-furanyl)-1,4-pentadien-3-one (FAF) préparée préalablement par condensation du furfural avec l'acétone. Les deux tests catalytiques se feront avec les mêmes catalyseurs monométalliques et bimétalliques supportés sur silice-alumine ( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Une attention particulière sera portée à l'analyse des produits des réactions par chromatographie gazeuse (CPG).

Le premier chapitre comporte l'état de l'art sur les différentes générations de la biomasse ainsi que ses multiples transformations. Il regroupe également les travaux réalisés sur l'hydrodeoxygénation des molécules plateformes en biocarburants.

Le second chapitre détaille le travail expérimental réalisé notamment les différents tests catalytiques ainsi que les analyses chromatographiques.

Le dernier chapitre regroupe les résultats de toutes les analyses ainsi que leurs interprétations. Le manuscrit est clôturé par une conclusion générale et des perspectives.

# **Chapitre I :**

**« Bibliographie »**



# Bibliographie

---

## **I. Introduction :**

Depuis ces dernières années, les procédés de production de biocarburants à partir de ressources hydrocarbonées renouvelables ont connus un essor très important ce qui a fait d'eux l'un des premiers axes de recherche scientifique<sup>1</sup>.

En effet, l'épuisement inévitable du pétrole d'où la volonté d'une moindre dépendance aux ressources fossiles, a suscité les premières innovations<sup>2</sup>.

À partir de la biomasse, des matériaux organiques non fossiles sont dérivés puis transformés en carburants liquides ou gazeux. Ces derniers sont assimilés à une source d'énergie renouvelable, leur combustion ne produit que du CO<sub>2</sub> et de la vapeur d'eau et pas ou peu d'oxydes azotés (NO<sub>x</sub>)<sup>1</sup>. De plus, ils présentent l'avantage d'un bilan neutre en CO<sub>2</sub> puisque la quantité rejetée lors de la combustion est égale à celle absorbée par la plante en photosynthèse.

## **II. La biomasse :**

### **II. 1. Définition :**

La biomasse est une réserve d'énergie considérable née de l'action du soleil grâce à la photosynthèse. Elle existe sous forme de carbone organique. Selon le type de constituants et à partir des procédés scientifiques sa valorisation devient possible.

La biomasse n'est considérée comme source d'énergie renouvelable que si sa régénération est au moins égale à sa consommation.

### **II. 2. Générations de la biomasse :**

Trois générations de biomasse sont connues<sup>1</sup>:

**II.2.1. Première génération :** dite aussi la filière classique, jusqu'à présent c'est la seule produite à l'échelle industrielle. Elle dérive de matières premières pouvant être utilisées dans une chaîne alimentaire animale ou humaine.

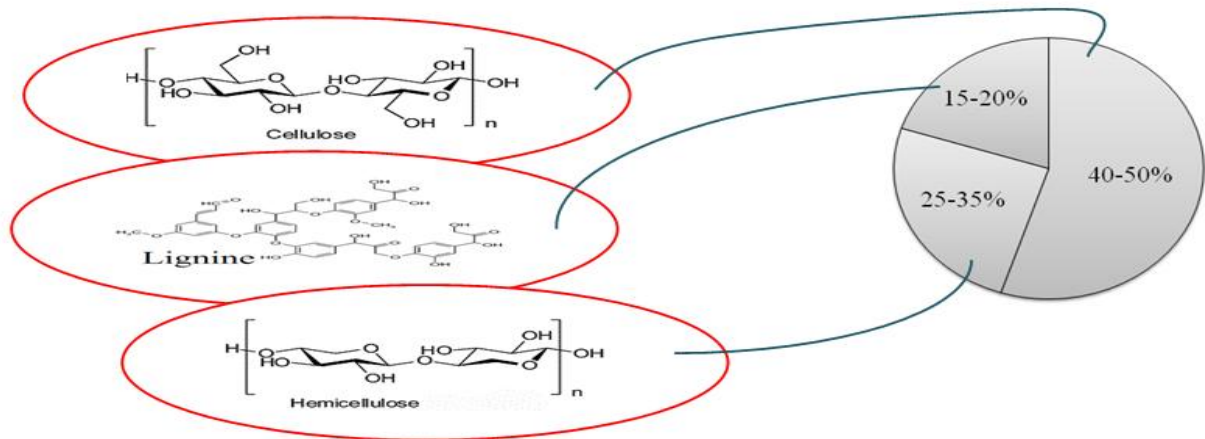
Bioéthanol : utilisé dans les moteurs essence, il est produit principalement à partir de canne à sucre, céréales, betterave sucrière...

Biodiesel : utilisé dans les moteurs diesel, il est produit à partir de différentes sources d'acide gras, les huiles de soja, colza et palme ainsi que d'autres huiles végétales.

**II.2.2. Deuxième génération :** nommée filière du futur, elle exploite les matières cellulosiques contenues dans les résidus de bois, de feuilles, et tiges de plantes ou encore les déchets agricoles et forestiers. Cette biomasse est composée de molécules carbonées telles la lignine, cellulose ou hémicellulose. Elle présente le double avantage de disponibilité et de non concurrence avec la filière alimentaire (comme c'est le cas pour la première génération). Cette

## Bibliographie

génération n'est pas encore déployée au stade industriel mais des perspectives de mise en application à moyen terme se dessinent.



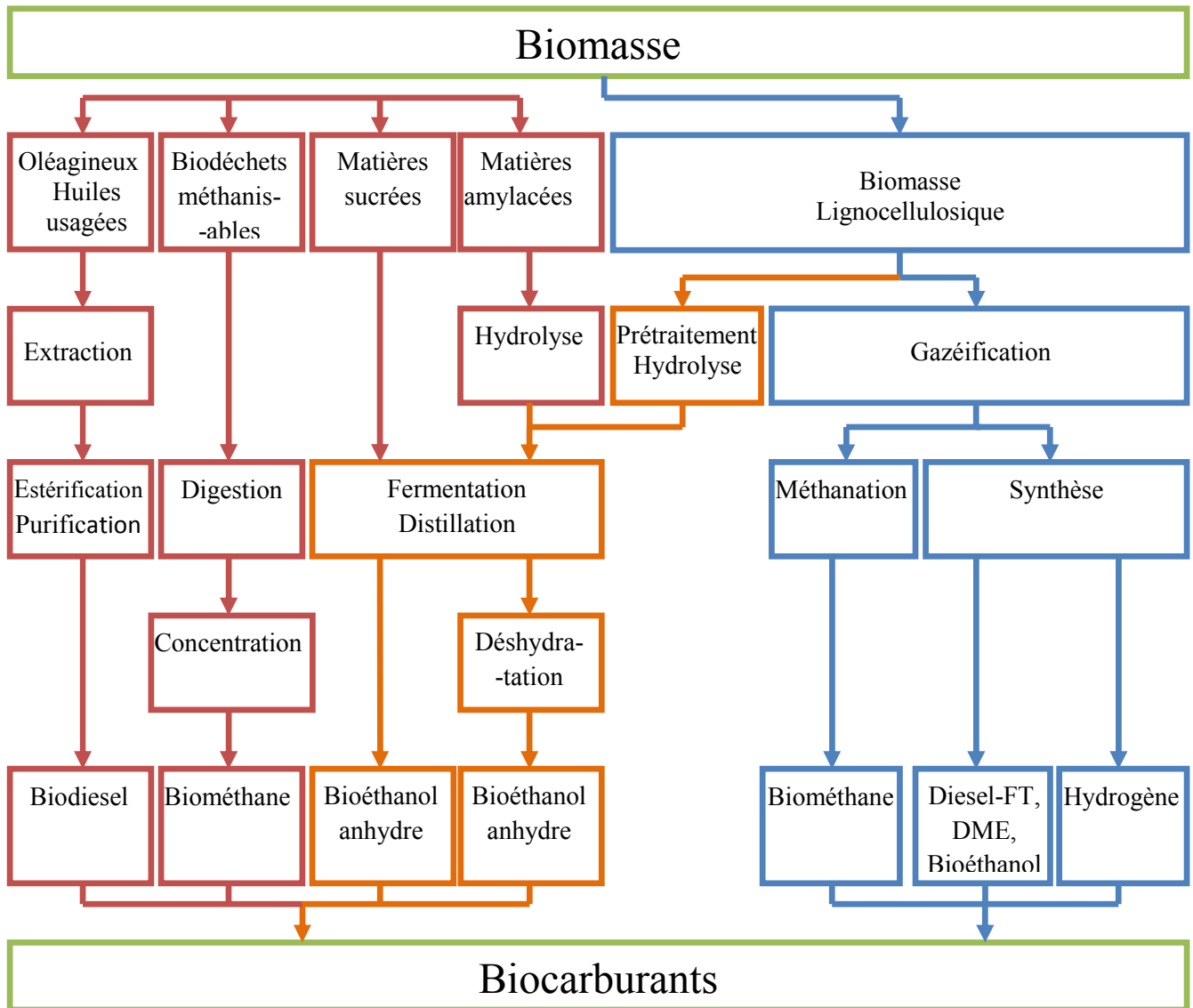
*Figure 1* : Composition de la biomasse lignocellulosique<sup>3</sup>

**II.2.3. Troisième génération :** créée à partir d'hydrogène produit par des micro-organismes ou à partir d'huile produite par des micro-algues. Parmi les avantages de cette génération la diminution de la concentration du CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère puisque ces micro-organismes ont en besoin comme source d'énergie et aussi le taux élevé de développement des micro-algues<sup>4</sup>.

### **III. Transformation de la biomasse en biocarburants :**

Il existe différents processus de conversion de la biomasse en énergie (biocarburants), y compris la gazéification, la liquéfaction, la pyrolyse, les procédés catalytiques et les processus biochimiques<sup>3</sup>.

# Bibliographie



*Figure 2 :* Les différentes voies de production de biocarburants à partir de biomasse de différentes générations<sup>5</sup>

## III.1. La gazéification :

Procédé qui consiste en la transformation thermochimique d'une matière première en un mélange gazeux à travers une série de réactions chimiques à une température voisine de 900°C, cela s'effectue en utilisant de l'oxygène, de l'air, de la vapeur d'eau ou un mélange de ces derniers comme agent gazéifiant pour produire un mélange riche en hydrogène, monoxyde de carbone, dioxyde de carbone, méthane et d'autres impuretés telles que le soufre, l'azote, des composés alcalins et du goudron<sup>6</sup>.

## Bibliographie

*Tableau 1:* Réactions de gazéification de base<sup>7</sup>

Réactions	$\Delta H$ (kJ/mol)
$2C + O_2 \rightarrow 2CO$	+246,4
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	+408,8
$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	-206,0
$CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2$	-165,0
$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	-172,0
$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	-131,0

### III.2. La synthèse de FISCHER-TROPSCH :

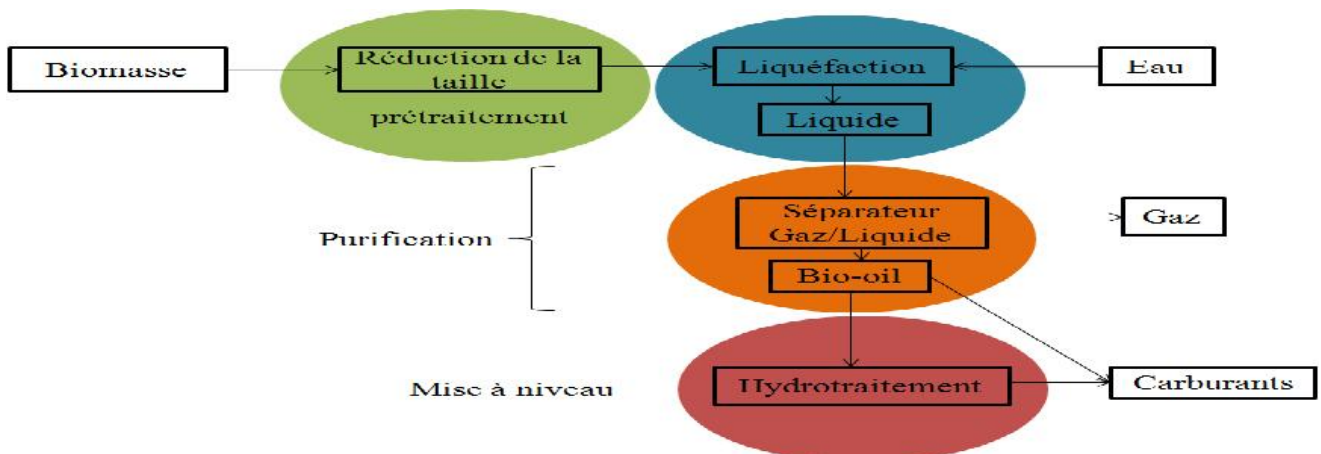
Procédé développé par FRANZ FISCHER et HANS TROPSCH en 1920 où un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone est converti en liquide à longue chaîne appelé « hydrocarbures », sous une pression élevée de quelques dizaines d'atmosphères et à une température variant de 150°C à 300°C ainsi qu'un catalyseur à base de métaux de transition (Fe et Co). Ces conditions inhibent la formation d'hydrocarbures à courte chaîne tels que le méthane, l'éthane et le propane.<sup>8-11</sup>.



*Figure 3 :* Résumé graphique de la synthèse de Fischer-Tropsch<sup>12</sup>

### III.3. La liquéfaction :

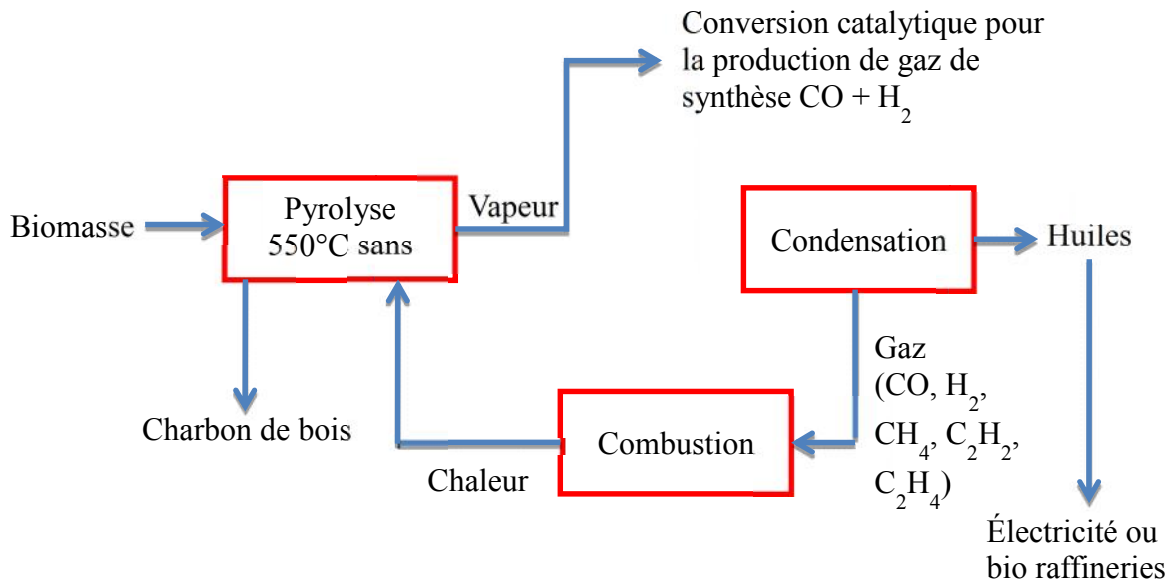
Procédé impliquant le broyage de la biomasse mélangée avec de l'eau ou de l'huile dérivée du bois recyclé avec des catalyseurs basiques tels que le carbonate de sodium ou le carbonate de potassium, la température de traitement varie de 250°C à 450°C<sup>13-15</sup>.



*Figure 4:* Schéma du procédé pour la liquéfaction, la purification et la mise à niveau de la biomasse<sup>3</sup>

## III.4. La pyrolyse :

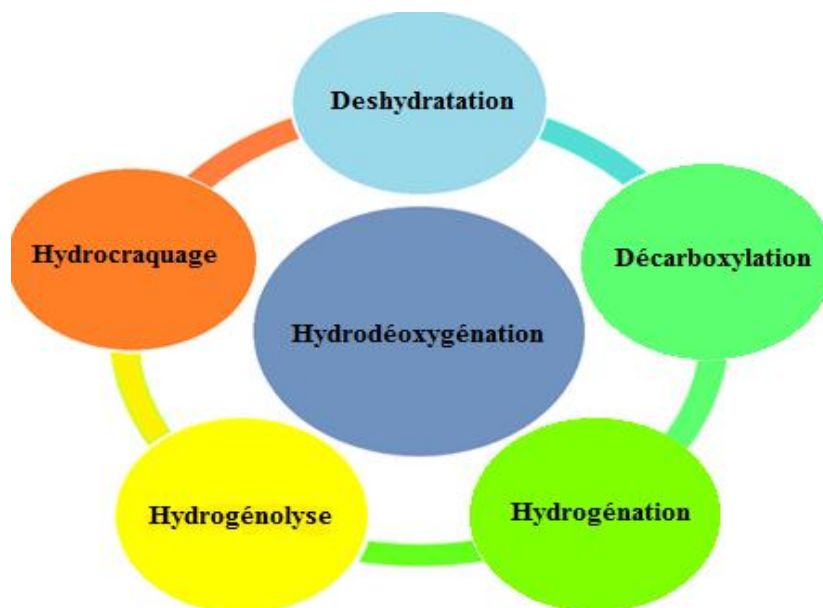
C'est la décomposition de la biomasse à des températures élevées variant de 300°C à 600°C sous vide. Elle peut être réalisée sur différents types de biomasse, même les composants difficilement transformables comme la lignine<sup>16</sup>.



*Figure 5 :* Schéma de principe d'une pyrolyse rapide<sup>17</sup>

## III.5. La réaction d'hydrodéoxygénation :

Elle consiste en l'élimination par hydrogénation, désoxygénation et déshydratation des oxygènes et des insaturations contenus dans des molécules carbonées issues de la transformation des sucres contenus dans la biomasse lignocellulosique<sup>18</sup>.



*Figure 6 :* Différentes parties de la réaction d'HDO<sup>19</sup>

## IV. La réaction d'hydrodeoxygenation (HDO) :

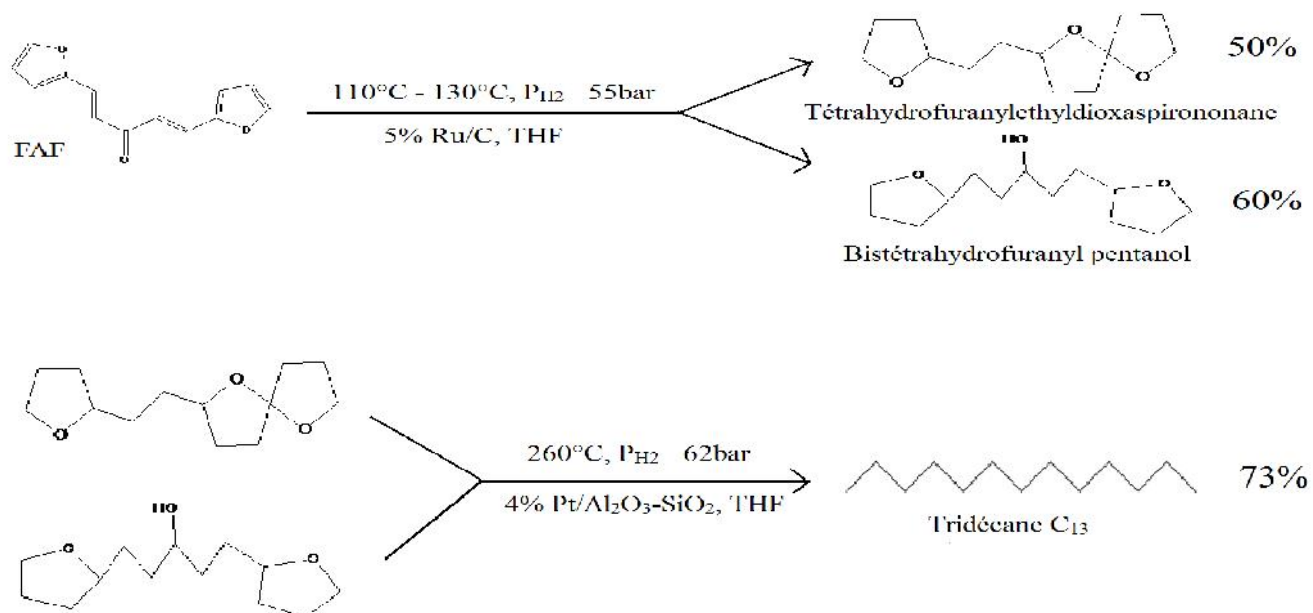
La première revue sur la HDO est parue en 1983<sup>20</sup>. La réaction est potentiellement intéressante pour la production de biocarburants. L'hydrogène sous sa forme gazeuse ou dérivé de solvants donneurs d'hydrogène est utilisé dans la réaction catalytique afin d'éliminer les oxygènes sous forme d'eau (une déshydratation)<sup>21</sup>.

Toutefois, malgré l'intérêt scientifique, ce procédé nécessite un montage spécifique à cause des conditions de pression et de température élevées, ce qui fait de lui un procédé coûteux<sup>22</sup>.

Les premiers travaux ont utilisés des catalyseurs sulfurés surtout le Co-Mo et le Ni-Mo supportés sur alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de l'industrie pétrolière, le soufre étant en quantité limitée. Dans les bio-huiles, du soufre gazeux devait être ajouté sinon le catalyseur perdrait son activité, mais cette étape rendait le processus encore plus cher. Plus tard, des études d'optimisation ont révélé qu'en élevant la température et la pression de la réaction le catalyseur gardait son activité sans l'ajout du soufre<sup>23</sup>.

Depuis, bon nombre de chercheurs se sont intéressés à la HDO sur différentes molécules plateformes.

En 2010, l'équipe de G.W. Huber<sup>24</sup> a étudié la réaction d'HDO du 1,5-bis (2-furanyl)-1,4-pentadien-3-one (FAF) comme molécule plateforme.



*Schéma 1:* Formation, en deux étapes, d'un mélange d'alcane  $\text{C}_8\text{-C}_{13}$  à partir du FAF<sup>24</sup>

La réaction a été divisée en deux étapes :

i. d'abord une hydrogénation en utilisant le Ru/C comme catalyseur et le THF comme solvant à  $120^\circ\text{C}$  et sous une pression de 55bar d'hydrogène.

## Bibliographie

ii. ensuite, une HDO sous 62 bars d'hydrogène, à 260°C en présence de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> comme catalyseur et dans le THF toujours. Les auteurs ont obtenu une sélectivité de 73% en tridécane C<sub>13</sub>.

Un travail semblable a été réalisé en 2012 par la même équipe<sup>25</sup>, mais cette fois en faisant :

i. une hydrocycloaddition au lieu d'une hydrogénation à une température variant de 80°C à 140°C sous 55 bar d'hydrogène, en utilisant le catalyseur Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans le THF.

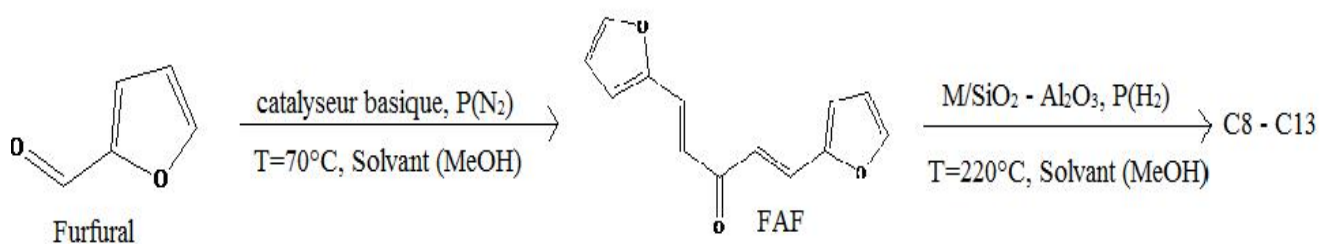
ii. puis d'une HDO dans le méthanol sous 82 bars d'hydrogène et une température entre 250°C et 350°C sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. La sélectivité était de 45% en tridécane.

Y.Li et al.<sup>26</sup> ont réalisé l'hydrogénation en présence de Nickel de Raney dans le cyclohexane à 50°C, sous 50 bars d'hydrogène, ensuite l'hydrodéoxygénation est faite sous un débit d'hydrogène de 60mL/min à température élevée entre 260°C et 320°C dans le cyclohexane toujours, en présence de Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. La sélectivité en tridécane était de 41%.

N. Li et al.<sup>27</sup> ont fait la HDO du sorbitol en présence de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, sous 29 bar d'hydrogène et à 200°C. Ils ont obtenus une sélectivité de 58% en hexanol et 26% en hexanone.

A. Cho et al.<sup>28</sup> ont réalisé la HDO du MTHF à 300°C sous 5 bars d'hydrogène, en présence de Ni<sub>2</sub>Pt/SiO<sub>2</sub>. La sélectivité était de 70% en pentane, 25% en butane et 5% en d'autres produits.

Y.K. Lugo-José et al.<sup>29</sup> ont étudié cette réaction sur l'acide propanoïque en utilisant différents catalyseurs M/Support où M peut être : Ru, Rh, Pd, Pt, Ni et le support : SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> ou C, sous 1bar d'hydrogène et à 250°C. La sélectivité la plus élevée était de 100% en éthane C<sub>2</sub>, obtenue en présence de Pt/SiO<sub>2</sub> et Pd/SiO<sub>2</sub>.



*Schéma 2* : Schéma général de formation, en deux étapes, d'un mélange d'alcane C<sub>8</sub>-C<sub>13</sub> à partir du furfural

B.L. Wegenhart et al.<sup>30</sup> ont utilisé le Pd/Zéolithe comme catalyseur pour la HDO dans le méthanol, sous 60 bars de H<sub>2</sub> pendant 8h à 230°C. La sélectivité en dodécane (C<sub>12</sub>) a atteint les 94%.

## Bibliographie

---

L.Faba et al.<sup>31</sup> ont réalisé en one-pot la condensation ainsi que la HDO du furfural dans l'hexane comme solvant en utilisant différents catalyseurs M/ $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M : Pd, Rh, Ru, Pt), sous 15bars de N<sub>2</sub> ensuite sous 20bars de H<sub>2</sub> pendant 8h à 220°C. La sélectivité était supérieure à 30% pour l'intervalle C<sub>8</sub>-C<sub>15</sub>.

### **V. Conclusion :**

Les travaux cités ci-dessus montrent la faisabilité, à l'échelle laboratoire, de la transformation d'une molécule plateforme en mélange d'alcane, susceptible d'être utilisé comme biocarburant.

Dans le cadre de ce projet, qui s'imbrique dans une thèse en cours, nous avons retenu deux approches :

- A. la transformation du FAF en alcanes. Il s'agit de reprendre les travaux de G.W. Huber et al.<sup>24,25</sup> mais en réalisant les deux étapes en one-pot et sur un seul catalyseur. La simplification du procédé représente un gain indéniable en temps, en argent et en énergie. Le défi est de ne pas perdre en sélectivité.
- B. la transformation directe du furfural en FAF puis en alcanes en one-pot. Cette approche, encore plus complexe, n'a été abordée qu'une seule fois dans la littérature<sup>31</sup> avec à peine 30% de sélectivité en C<sub>8</sub>-C<sub>15</sub>. Nous la testerons pour la première fois dans notre laboratoire.



## Bibliographie

---

### Références :

1. La Fondation d'entreprise Alcen pour la Connaissance des Energies, *AFP* (2013).  
<http://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/biomasse>
2. D. Lorne, IFP Energie Nouvelle, *Panorama* 2010.
3. D.M. Alonso, J.Q. Bond, J.A. Dumesic, *Green Chem.***12** (2010) 1493-1513.
4. F. Paillet, *Master Energie "Les Biocarburants" Université Montpellier 2 Sciences et Techniques*, (2013).
5. D. Lorne, M.F. Chabrelie, IFP Energie Nouvelle, *Panorama* 2011.
6. T. Damartzis, A. Zabaniotou, *Energy Reviews***15** (2011) 366-378.
7. T. Seitarides, C. Athanasiou, A. Zabaniotou, *Renew. Sust. Energ. Rev.***12** (2008) 1251-1276.
8. F. Kapteijn, R.M. Deugd, J.A. Moulij, *Catal.Today***105** (2005) 350-460.
9. A. Nakhaei, M.R. Housaindokht, S.F. Tayyari, J. Zarkesh, M.R. Allaei, *J. Nat. Gas Sci. Eng.***2** (2010) 61-68.
10. A.P. Raje, B.H. Davis, *Catal.Today***36** (1997) 335-345.
11. E. Van Steen, H. Schulz, *Appl. Catal. A-Gen***186** (1999) 309-320.
12. H. Jahangiri, J. Bennett, P. Mahjoubi, K. Wilson, S. Gu, *Catal. Sci. Technol.***4** (2014) 2210-2229.
13. D.C. Elliott, E.G. Baker, D. Beckman, Y. Solantausta, V. Tolonhiemo, S.B. Gevert, C. Hörnell, A. Östman, B. Kjellström, *Biomass***22** (1990) 251-269.
14. R.P. Nielsen, G. Olofsson, E.G. Søgaard, *Biomass Bioenerg.***39** (2012) 399-402.
15. S. Bensaid, R. Conti, D. Fino, *Fuel***94** (2012) 324-332.
16. D. Mohan, C.U. Pittman Jr., P.H. Steel, *Energ. Fuel***20** (2006) 848-889.
17. Y. Le Bars, E. Faugère, P. Menanteau, B. Multon, A. Riedacker, S. Velut, « *L'énergie dans le développement de la Nouvelle-Calédonie* », Ed. IRD (2010) 115-229.
18. S. Jimenez, M. Crocker, *Journal of Chem. Tech. Biotech.* **87** (2012) 1041-1050.
19. M. Saidi, F. Samimi, D. Karimipourfard, T. Nimmanwudipong, B.C. Gates, M.R. Rahimpour, *Energy Environ. Sci.***7** (2014) 103-129.
20. E. Furimsky, *Catalysis Rev. Science and Engineering***25** (1983) 421-458.
21. M.P. Pandey, C.S. Kim, *Chem. Eng. Technol.***34** (2011) 29-41.
22. N. Joshi, A. Lawal, *Chem. Eng. Sci.***74** (2012) 1-8.
23. D.C. Elliott, T.R. Hart, *Energ. Fuel***23** (2009) 631-637.
24. R. Xing, A.V. Subrahmanyam, H. Olcay, W. Qi, G.P. Van Walsum, H. Pendse, G.W. Huber, *Green Chem.***12** (2010) 1933-1946.
25. H. Olcay, A.V. Subrahmanyam, R. Xing, J. Lajoie, A.J. Dumesic, G.W. Huber, *Energy Environ. Sci.***6** (2012) 205-216.
26. Y. Li, X. Huang, Q. Zhang, L. Chen, X. Zhang, T. Wang, L. Ma, *Appl. Energy***160** (2015) 990-998.
27. N. Li, G.W. Huber, *J. Catal.***270** (2010) 48-59.
28. A. Cho, H. Kim, A. Lino, A. Takagaki, S.T. Oyama, *J. Catal.***318** (2014) 151-161.
29. Y.K. Lugo-José, J.R. Monnier, C.T. Williams, *Appl. Catal. A-Gen.* **469** (2014) 410-418.

## Bibliographie

---

30. B.L. Wegenhart, L.Yang, S.C.Kwan, R.Harris, H.I.Kenttamaa, M.Abu-Omar, *ChemSusChem* **7** (2014) 2742-2747.
31. L.Faba, E.Diaz, S.Ordonez, *Appl. Catal. A-Gen.* **161** (2014) 436 – 444.

# **Chapitre II :**

**« Partie expérimentale »**

### **I. Matériaux catalytiques :**

Les matériaux catalytiques utilisés dans ce travail sont des catalyseurs monométalliques et bimétalliques préalablement préparés par M<sup>lle</sup>. BENEDEDOUCHE Wahiba dans le cadre de sa thèse de doctorat selon deux méthodes différentes. Ce sont des catalyseurs à base de métaux nobles et de transition supportés sur silice alumine SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

*Tableau 1 :* Matériaux catalytiques étudiés ainsi que leurs méthodes de préparation.

Echantillon	Méthode de préparation
SiAl	Imprégnation
Ni/SiAl	
Cu/SiAl	
Ru/SiAl	
Pt/SiAl	
Ni-Cu/SiAl	
Au/SiAl	Synthèse colloïdale
Au-Pt/SiAl	
Au-Ru/SiAl	

### **II. Caractérisation des matériaux :**

Seule la diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée comme complément de caractérisation.

#### ➤ Principe de la technique :

C'est une méthode de caractérisation qui utilise les photons X dispersés dans un réseau périodique pour l'identification des matériaux ainsi que pour la détermination de leur structure cristalline c'est-à-dire l'organisation des atomes, les distances inter réticulaires, les paramètres de la maille et les angles de liaison<sup>1</sup>.

La loi de Bragg est utilisée pour déterminer la distance inter réticulaire, où  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X,  $d_{hkl}$  est la distance entre deux plans réticulaires,  $n$  est l'ordre de la réflexion et  $\theta$  l'angle entre les rayons X entrants et le normal au plan réticulé réfléchi.

$$n.\lambda = 2.d_{hkl}.\sin \theta$$

**N.B :** Les particules cristallines de petites tailles ainsi que les phases amorphes ne peuvent pas être détectées par la DRX<sup>2, 3</sup>.

## Partie expérimentale



*Figure 1 :* Le Diffractomètre de Rayons X

La structure cristallographique est déterminée en utilisant un appareil Rigaku, MiniFlex600 muni d'un détecteur SC-70, sur une plage d'analyse ( $2\theta$ ) de  $10^\circ$  à  $90^\circ$  avec une vitesse de balayage de  $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$  et un pas de  $0,010^\circ$ .

### **III. Tests catalytiques :**

Les performances catalytiques des matériaux synthétisés, ont été évaluées dans la réaction d'hydrodéoxygénation.

#### **III.1. Réactifs utilisés :**

*Tableau 2 :* Produits utilisés dans ce travail

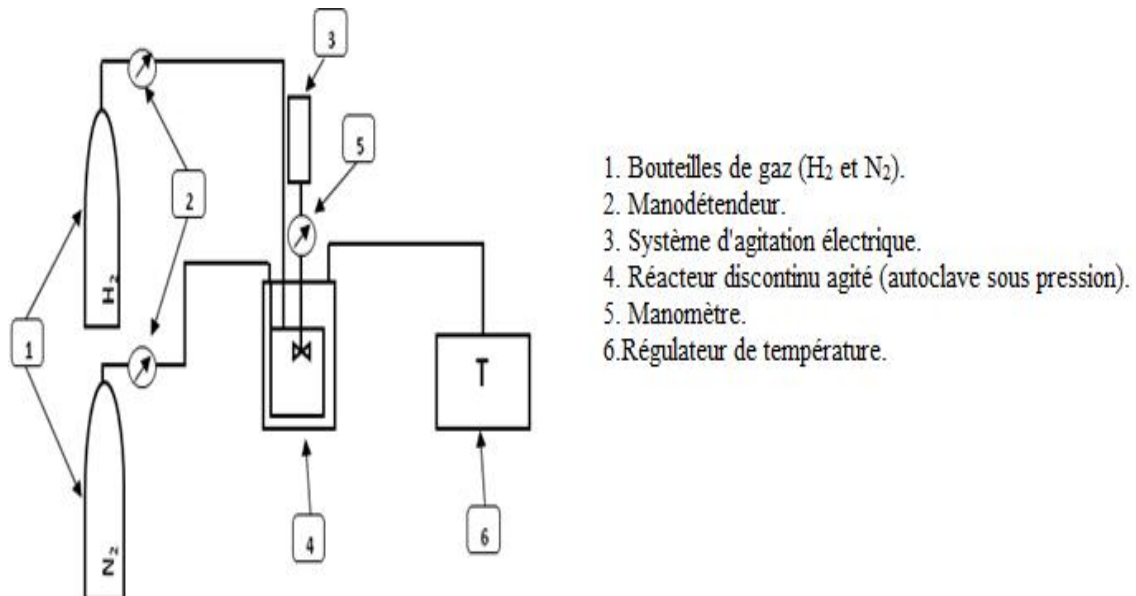
Produits	Propriétés	Pureté	Fournisseur
Furfural	$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$ M=96,09g/mol	99%	Sigma-Aldrich
Acétone	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ M=58,08g/mol	99,5%	Sigma-Aldrich
Méthanol	$\text{CH}_3\text{OH}$ M=32,04g/mol	99,8%	Sigma-Aldrich
FAF	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3$ M=214,22g/mol	/	Synthétisé au laboratoire

#### **III.2. Dispositif du test catalytique :**

Le dispositif représenté dans les figures 2 et 3 est composé de différents compartiments, dont un autoclave sous pression avec plusieurs vannes pour l'entrée et la sortie des gaz et pour les prélèvements des échantillons. Le dispositif comprend aussi des bouteilles d'Hydrogène et

## Partie expérimentale

d'Azote, où l'hydrogène est utilisé pour la réaction d'hydrogénation et l'azote pour la réaction de condensation ou pour effectuer des purges, il est relié à un régulateur de température.



*Figure 2* : Schéma du dispositif du test catalytique



*Figure 3* : Dispositif du test catalytique

Réacteur Parr instrument company moline, IL. USA, Ps=200bar, V=0,16L, Ts: -10°C/ 350°.

### III.3. Mode opératoire :

#### ✓ Réaction d'hydrodéoxygénation (HDO) :

Dans l'autoclave, mélanger 0,5g de FAF (déjà préparé séparément par voie chimique) avec 40mL de méthanol et 0,1g de catalyseur. S'assurer de bien fermer l'autoclave en serrant le

## Partie expérimentale

tout, puis faire des purges d'azote afin d'éliminer l'air présent à l'intérieur. Régler la température à 220°C et la pression d'hydrogène à 15bar, cette dernière arrive jusqu'à 70 bar quand les 220°C seront atteints. Le tout est mis sous agitation pendant 6h.

### ✓ Réaction « furfural → FAF → Alcanes » en one pot :

Mélanger 2,46g de furfural avec 0,76g d'acétone, 40mL de méthanol, et ajouter 0,1g d'oxyde de Baryum (BaO) et 0,1g de catalyseur préparés par mélange mécanique. Faire des purges d'azote ensuite régler la température à 70°C sous une pression d'azote de 20 bar et maintenir l'agitation pendant 1h. Après 1h, purger l'azote puis élever la température à 220°C et mettre sous 15bar d'hydrogène. Laisser agir pendant 6h sous forte agitation. La pression d'hydrogène atteindra 70 bars.

## IV. Analyse des produits :

### IV.1. Chromatographie en Phase Gaz (CPG) :

#### ▪ Principe :

La chromatographie est une méthode de séparation qualitative et quantitative utilisée pour identifier et quantifier les différentes espèces dans un mélange. Elle repose sur l'existence de deux phases, une phase stationnaire (conditionnée dans une colonne) et une phase mobile (un gaz neutre tel que N<sub>2</sub> dans le cas de la CPG)<sup>4,5</sup>.

La vitesse à laquelle chaque espèce traverse le système et donc le temps de rétention de chaque espèce dépend de la composition des phases mobile et stationnaire et de la température.

L'identification des différents composés se fait par analogie (comparaison du temps de rétention d'un composé X avec celui du produit pur injecté séparément).

Ceci est représenté dans les figures 4 et 5.

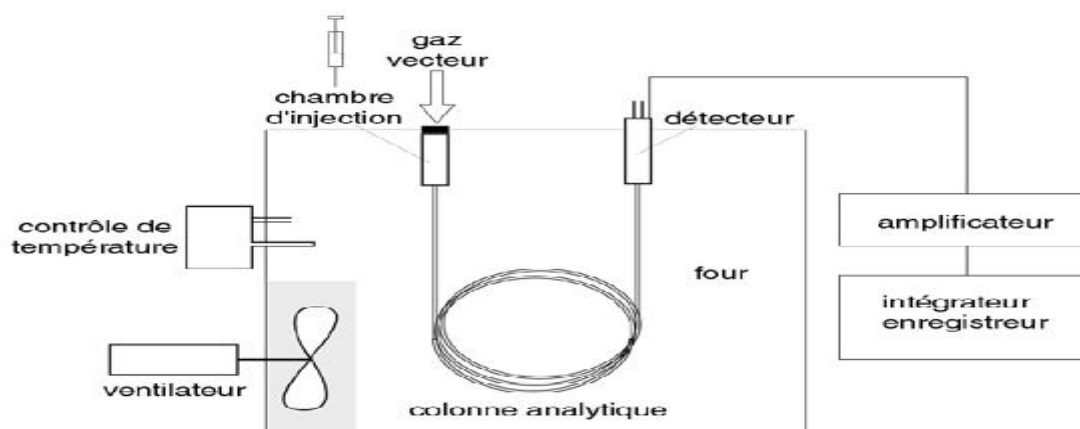


Figure 4 : Schéma d'un chromatographe en phase gazeuse<sup>6</sup>

## Partie expérimentale



*Figure 5 :* L'appareil de chromatographie en phase gazeuse  
YL Instrument, 6500GC System Controller.

Colonne capillaire « DB-5 » avec comme phase stationnaire le méthylphényl siloxane.

### ▪ Mise au point de l'analyse:

Un étalonnage préalable de la chromatographie est indispensable afin de déterminer les temps de rétention des principaux réactifs et produits de notre réaction.

Les conditions d'injection ont été de nombreuses fois modifiées avant d'arriver aux conditions optimales d'analyse.

### Calculs :

A partir des chromatogrammes obtenus, nous avons calculé pour chaque réaction, la conversion du réactif et la sélectivité en produits selon les formules ci-dessous :

- **Conversion :** correspond à la quantité de réactif consommé pendant la réaction divisée par la quantité initiale de réactif

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{n_0 - n_f}{n_0} \times 100$$

Où  $n_0$  est la quantité initiale de réactif.

$n_f$  est la quantité finale de réactif



## Partie expérimentale

---

Ces quantités sont calculées en pondérant la surface du réactif par la surface du solvant :

$$n_0 = \frac{S_0(\text{réactif})}{S_0(\text{méthanol})} \text{ et } n_f = \frac{S_f(\text{réactif})}{S_f(\text{méthanol})}$$

- **Sélectivité** : correspond au rapport de la quantité d'un produit  $i$  sur la somme des produits de la réaction.

$$\text{Sélectivité (\%)} = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$$

Où  $n_i$  est la quantité du produit  $i$

### Remarque :

Dans notre cas le mélange d'alcane utilisé pour l'étalonnage contient uniquement des alcanes linéaires à nombre paire de carbones entre  $C_6$  et  $C_{24}$  ( $nC_6$ ,  $nC_7$ ,  $nC_8$ ,  $nC_{10}$ ,  $nC_{12}$ ,  $nC_{14}$ ,  $nC_{16}$ ,  $nC_{18}$ ,  $nC_{20}$ ,  $nC_{22}$ ,  $nC_{24}$  dans  $CS_2$  comme solvant).

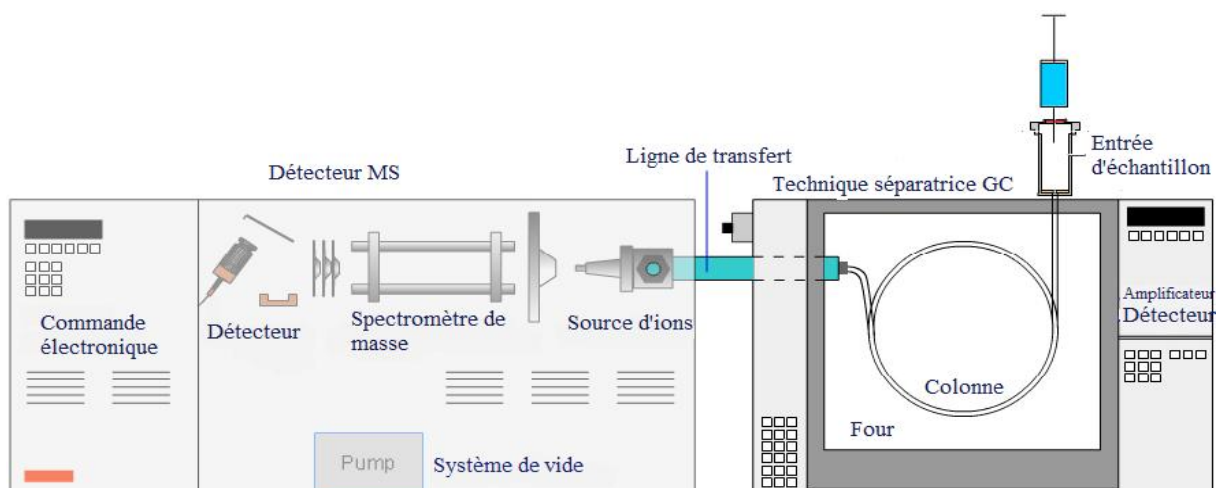
### IV.2. Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG-SM) :

#### ▪ Principe :

La chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse combine la capacité de séparation du chromatographe en phase gaz avec le spectromètre de masse pour identifier des composés individuels en fonction de leur masse molaire et de leur fragmentation, comme montré sur les deux figures suivantes.

Les différentes molécules de l'échantillon vont parcourir la colonne, puis à la sortie, le spectromètre de masse les bombarde avec des électrons d'où une perte d'électrons peut être provoquée. Les particules chargées seront accélérées hors de la zone d'ionisation et mises autour d'une trajectoire. Le détecteur mesure le nombre de collisions tout en mesurant la force magnétique pour déterminer la taille des particules. La comparaison avec la base de données permet de déterminer la structure de composé<sup>7</sup>.

## Partie expérimentale



*Figure 6 :* Schéma d'un chromatographe en phase en gazeuse couplée à la spectrométrie de masse<sup>8</sup>



*Figure 7:* L'appareil de chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse  
BRUKER Scion SQ

## Partie expérimentale

---

### Références :

1. A. Vannice, *Kinetics and Catalysis Reactions*, Ed. Springer (2005) 14-37.
2. I. Chorkendorff, J.W. Niemantsverdriet, *Concept of Modern Catalysis and Kinetics*, 2<sup>nd</sup>, *Revised and Enlarged Ed. Wiley* (2007) 477.
3. H.J. Butt, K. Graf, M. Kappl, *Physics and Chemistry of Interfaces*, Wiley (2006) 373.
4. T. Greibrokk, E. Lundanes, K. Rasmussen, *Kromatografi, Separasjon og Deteksjon*, Universitetsforlaget (2005) 60-79.
5. B. Ravindranath, *Principals and Practice of Chromatography*, Ellis Horwood Limited (1989) 502.
6. 123bio.net, *Biologie et Recherche*.  
<http://www.123bio.net/cours/chromato/gaz.html>
7. M.J. Roy, *Hydrodeoxygenation of lignin model Compounds via thermal catalytic reactions* (2012)56.
8. LC, GC's CHROMacademy.  
[http://www.chromacademy.com/Electron\\_Ionization\\_for\\_GC-MS\\_Essential\\_Guide.html](http://www.chromacademy.com/Electron_Ionization_for_GC-MS_Essential_Guide.html)

# **« Conclusion Générale »**

## Conclusion Générale

---

L'objectif de ce stage est d'étudier la production d'un mélange d'alcane (avec un bon indice de cétane) susceptible d'être utilisé comme biocarburant.

Dans le cadre de ce projet, nous avons retenu deux approches différentes afin de faire une étude comparative :

**Volet 1** : la transformation du FAF en alcanes.

Dans la littérature, la réaction est décrite en deux étapes indépendantes, à savoir ; l'hydrogénation du FAF sur des catalyseurs à base de ruthénium, puis la déoxygénation de la molécule hydrogénée sur des catalyseurs à base de platine. Nous nous sommes proposé de réaliser les deux étapes en one-pot et sur un seul catalyseur. La simplification du procédé représente un gain indéniable en temps, en argent et en énergie. Le défi est de ne pas trop perdre en sélectivité.

Nous avons réalisé cette étude sur des catalyseurs monométalliques M/SiAl (M=Ni, Cu, Pt, Ru, Au) et bimétalliques M-M'/SiAl (M-M'=Ni-Cu, Au-Pt, Au-Ru). Le support étant une silice-alumine (SiAl).

Hormis le catalyseur Au/SiAl, tous les catalyseurs étudiés conduisent à une conversion totale du FAF. En terme de sélectivité, le Pt, l'Au et le Cu, bon désoxygénants, orientent la réaction vers la formation de C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>. En revanche, Ni et Ru favorisent plus la coupe C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub> en passant par des réactions de Diels Alder.

**Volet 2** : la transformation directe du furfural en FAF puis en alcanes en one-pot.

Cette approche, encore plus complexe, n'a été décrite qu'une seule fois dans la littérature. Nous l'avons testée pour la première fois dans notre laboratoire.

La présence d'une base (chimique comme NaOH ou catalytique comme BaO, CaO ou HDL) oriente la réaction vers la polymérisation du FAF (addition de Michael) ou des réactions de Diels-Alder entre molécules de FAF partiellement hydrogénées, conduisant à la formation de longues chaînes carbonées et in fine à la formation de coke.

Les différents catalyseurs étudiés ont donné d'excellentes conversions et de très bonnes sélectivités en coupe C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>, la coupe la plus intéressante en vue de la production de biocarburant. Ces résultats sont nettement meilleurs que ceux décrits dans la littérature où la sélectivité jusqu'en C<sub>15</sub> n'est que de 30%. Toutefois, la formation de coke (même en faible quantité) reste un inconvénient majeur.

## Conclusion Générale

---

### **Perspectives :**

Conscients qu'un projet expérimental n'est jamais parfait, de nombreuses idées peuvent être proposées afin de compléter ce travail :

- Une caractérisation complète des catalyseurs étudiés dans le but de mettre en parallèle les propriétés physico-chimiques et les performances catalytiques.
- L'optimisation des conditions opératoires, particulièrement dans le cas de la réaction à partir du furfural afin d'éviter la formation de coke.
- L'analyse des produits des réactions par CG-SM. En réalité, nous venons d'entamer cette partie qui permettra d'identifier chaque produit de réaction au lieu de présenter les résultats sous forme d'intervalles. Ceci nous permettra également d'affiner l'effet des différents catalyseurs et particulièrement l'influence de la nature du métal.
- Une étude cinétique suivie par CG-SM afin de préciser les mécanismes réactionnels mis en jeu.