



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN**

# THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**DOCTORAT**

Spécialité : *Catalyse et chimie verte*

Par :

**ZITOUNI Asma Ep BENDIMERAD**

Sur le thème

---

## VALORISATION DE LA BIOMASSE SUR DES CATALYSEURS NANOSTRUCTURES

---

Soutenue le 21/03/2023 à Tlemcen devant le jury composé de :

Choukchou-Braham Abderahim	Professeur	Université de Tlemcen	Président
BACHIR Redouane	Professeur	Université de Tlemcen	Directeur de thèse
Bedrane Sumeya	Professeur	Université de Tlemcen	Examinatrice
Bachari Kheldoun	Directeur de Recherche	Centre de Recherche Scientifique et Technique en analyses Physico – Chimique (CRAPC)	Examinateur
Hamitouche Deya Eddine	Directeur de Recherche	Centre de Recherche Scientifique et Technique en analyses Physico – Chimique (CRAPC)	Examinateur

*Laboratoire Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO)*

*BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

## Remerciements

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

*Je remercie en tout premier lieu mon encadreur de thèse **Monsieur Redouane Bachir** qui s'est énormément investi dans ce projet. Ses idées, ses conseils, sa présence et son écoute ont été précieux tout au long de ces années de formation au laboratoire. Merci infiniment Monsieur.*

*Je remercie le Professeur **Noureddine Choukchou-Braham**, Directeur du LCSCO, pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire ;*

*J'exprime aussi mes remerciements à **Madame Sumeya Bedrane**. non seulement pour avoir accepté de juger ce travail, mais surtout pour ses conseils toujours précieux et ses encouragements tout au long de ma formation au Laboratoire.*

*J'adresse mes sincères remerciements à **Monsieur Abderrahim Choukchou-Braham**, d'avoir accepté de juger ce travail et de présider le jury de cette thèse.*

*Mes vifs remerciements s'adressent aussi à **Monsieur Khaldoun Bachari**, **Directeur de Recherches au Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico – Chimique (CRAPC)**, pour sa participation au jury de ma thèse.*

*J'adresse également mes sincères remerciements à **Monsieur Deya Eddine Hamitouche** **Directeur de Recherches au Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico – Chimique (CRAPC)** pour l'honneur qu'il me fait pour juger cette thèse et participer au jury.*

*Je tiens particulièrement à remercier **Madame Fatima Zahra Mokri** ingénieur de laboratoire LCSCO pour ses qualités humaines et scientifiques, sa disponibilité et son accompagnement au long de la thèse qui ont rendu ce travail passionnant.*

*Pour les discussions scientifiques que nous avons eues, un café, un repas que nous avons partagés.*

*Je tiens à remercier chaleureusement mes très chères amies : Ghizlene , Wahiba, Ghania, Khadidja, Kawther, Yamina, Amina, Meriem, Wassila, Nawel, Nihel, Farah, Chaimae, Wissem, Fatiha, hadjer, Hanane, Sihem, Sarah , Lamia, Anissa, Fadia ,et tous les membres du laboratoire .*

*Je remercie les services scientifiques : le service de diffraction des rayons X (Mme Sumeya OUMILOUD) et Monsieur Sofiane NEGADI pour les analyses et les caractérisations indispensables à interpréter mes résultats, pour les discussions et leur gentillesse.*

*Dédicaces*

*Je dédie cette thèse à mes chers parents ; deux personnes exceptionnelles qui, par leur amour, leur dévouement, leur patience et leur soutiens inconditionnel m'ont permis d'arriver là où je suis.*

*A mon mari à qui je serai éternellement reconnaissante. Je lui dis merci pour sa compréhension, sa patience et son amour*

*A mes petits sarah et Iskandar*

*A mes chers neveux et nièces*

*A mes frères et soeurs*

*A ma belle-famille*

*Et tous mes amis*

# SOMMAIRE

## LISTE DES ABREVIATIONS

## LISTE DES TABLEAUX

## LISTE DES SCHEMAS

## LISTE DES FIGURES

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Etude bibliographique.....	5
I.  Partie 1 : La biomasse un gisement d'or vert.....	6
I.1  La biomasse lignocellulosique.....	6
I.1.1  Les fractions de la biomasse lignocellulosique.....	6
I.1.1.1) La cellulose.....	6
I.1.1.2) Hémicellulose.....	7
I.1.1.3) La lignine.....	7
I.2  Transformation de la biomasse.....	8
II.  Partie 2 : Production et valorisation de furfural.....	10
II.1  L'histoire du furfural.....	10
II.2  Propriétés physico-chimique du furfural.....	10
II.3  Production du furfural.....	11
II.4  Valorisation du furfural.....	13
II.5  La condensation aldolique.....	14
III.  Partie 3 :Hydrodésoxygénation (HDO) des différents composés.....	17
III.1  Hydrodésoxygénation de différentes substances.....	18
III.2  Hydrodésoxygénation de 1,5di(furan-2-yl)penta-1,4-diène-3-one....	23
III.3  Réaction hydrodésoxygénation en présence de Nickel.....	24
Conclusion.....	27
Références .....	28

<b>Chapitre II : Partie expérimentale.....</b>	<b>33</b>
<b>I. Synthèses des différents matériaux catalytiques.....</b>	<b>34</b>
<b>I.1 Synthèses des oxydes.....</b>	<b>34</b>
<b>I.2 Synthèses des matériaux mésoporeux de type SBA-15.....</b>	<b>35</b>
<b>II. Techniques de caractérisation.....</b>	<b>36</b>
<b>II.1 Absorption atomique (SAA).....</b>	<b>36</b>
<b>II.1.a) Manipulation et mesure.....</b>	<b>37</b>
<b>II.2 Mesure de surfaces spécifiques et volumes poreux (BET).....</b>	<b>38</b>
<b>II.2.a) Principe.....</b>	<b>38</b>
<b>II.3 Diffractions des rayons X (DRX).....</b>	<b>42</b>
<b>II.3.a) Principe.....</b>	<b>42</b>
<b>II.4 Étude par Réduction à Température Programmée RTP.....</b>	<b>43</b>
<b>II.4.a) Principe.....</b>	<b>43</b>
<b>II.4.b) Conditions expérimentales.....</b>	<b>43</b>
<b>II.5 Caractérisation par spectroscopie Infrarouge à Transformée de         Fourier (IR-TF).....</b>	<b>45</b>
<b>II.5.a) Principe.....</b>	<b>45</b>
<b>II.5.b) Conditions expérimentales.....</b>	<b>45</b>
<b>II.6 Mesure de l'acidité des solides par adsorption de molécule sonde..</b>	<b>46</b>
<b>II.6.a) Principe .....</b>	<b>46</b>
<b>II.6.b) Aspect quantitatif.....</b>	<b>47</b>
<b>II.6.c) Protocole.....</b>	<b>48</b>
<b>III Protocoles et dispositifs expérimentaux.....</b>	<b>48</b>
<b>III.1 Réaction de condensation aldolique.....</b>	<b>48</b>
<b>III.1.a) Description de montage.....</b>	<b>48</b>
<b>III.1.b) Mode opératoire.....</b>	<b>49</b>
<b>III.2 Réacteur en mode batch pour l'hydrodésoxygénation du FAF .....</b>	<b>49</b>

III.2.a)	Description du montage .....	49
III.2.b)	Mode opératoire.....	50
III.2.c)	Identifications des produits de réactions par analyse chromatographique en phase gaz couplée à la spectroscopie de masse (GC-MS).....	51
III.2.d)	Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	53
<b>Chapitre III : Caractérisation des catalyseurs synthétisés .....</b>		<b>55</b>
I.	Partie 1 : Caractérisation des oxydes (supports).....	56
II.1.	Analyses texturales.....	56
II.1.	Analyses structurales.....	57
II.1.	Identification par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	58
II.	Partie 2 :Caractérisation des matériaux $25\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2(\text{X})$ synthétisés	59
II.1.	Analyse par Spectroscopie Absorption Atomique(SAA).....	59
II.2.	Analyses texturales.....	60
II.3.	Analyses structurales.....	61
II.4.	Mesures d'acidité.....	61
II.5.	Réduction en température programmée (TPR).....	63
III.	Partie 3 : Caractérisation des matériaux $x\text{Ni}/\text{Si-Zr}(3)$ .....	64
III.1.	Analyse par Spectrométrie Absorption Atomique (SAA) .....	64
III.2.	Analyse texturales.....	65
III.3.	Analyse structurales.....	66
IV.	Caractérisation des matériaux $\text{Ni}/\text{Sn-SBA-15}(\text{X})$ synthétisés.....	66
IV.1.	Caractérisation des (supports).....	66
IV.1.a)	Analyse texturale .....	66
IV.1.b)	Analyse structurale.....	68

IV.1.c) Analyse par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF).....	70
IV.2. Caractérisation des matériaux 25 Ni/Sn-sba15(x).....	71
IV.2.a) Analyse chimique.....	71
IV.2.b) Analyse texturale.....	71
IV.2.c) Analyse structurale.....	73
IV.2.d) Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF).....	74
Conclusion.....	76
Références.....	77

## **Chapitre IV : ACTIVITE CATALYTIQUE DES CATALYSEURS EN RACTION D HYDRODESOUXYGENATION**

I. Partie 1: Résultats de condensation aldolique de furfural.....	80
I.1. Identification du produit par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	80
I.2. Identification du produit par GC-MS.....	81
II. Etudes préliminaires.....	84
III. Partie 3 : Evaluation des performances catalytique des différents matériaux synthétisés.....	84
III.1) Evaluation des performances catalytique des supports.....	84
III.2) Evaluation des performances catalytiques des matériaux 25%Ni/Si-Zr(x).....	85
III.3) Evaluation catalytique des matériaux xNi/Si-Zr(3).....	86
III.4) Mécanisme proposé.....	86
III.5) Evaluation des performances catalytiques des matériaux 25Ni/Sn-	

<b>SBA-15(x).90.....</b>	<b>88</b>
<b>IV. Résultats d'analyse des principaux produits de la réaction HDO du FAF par GC-MS.....</b>	<b>89</b>
<b>Conclusion .....</b>	<b>96</b>
<b>Références .....</b>	<b>98</b>
<b>CONCLUSION GENERALE ET DISCUSSION.....</b>	<b>99</b>
<b>Références.....</b>	<b>103</b>



## LISTE DES ABREVIATIONS

<b>BDO</b>	Butanediol
<b>BET</b>	Brunauer-Emmett-Teller
<b>BTX</b>	Benzène-Toluène-Xylène
<b>Conv.</b>	Conversion
<b>DRX</b>	Diffraction des Rayons X
<b>FAF</b>	1,5-di(furan-2-yl)penta-1,4-diene-3-one
<b>FDCA</b>	Acide 2,5-furane dicarboxylique
<b>GC-MS</b>	Chromatographie en phase gaz couplée par spectroscopie de masse
<b>GHSV</b>	Gaz Hourly Space Velocity
<b>GVL</b>	$\gamma$ -valérolactone
<b>HDO</b>	Réaction Hydrodésoxygénation
<b>HMF</b>	5-hydroxyméthylfurfural
<b>IR-TF</b>	Infrarouge à transformée de Fourier
<b>IUPAC</b>	International Union of Pure and Applied Chemistry
<b>LHSV</b>	Liquid hourly space velocity
<b>MF</b>	Méthylfurane
<b>MTHF</b>	2-méthyltétrahydrofurane
<b>PDO</b>	Propanediol
<b>Rdt.</b>	Rendement
<b>RMN</b>	Résonance magnétique nucléaire
<b>SAA</b>	Spectrométrie d'absorption atomique
<b>Sel.</b>	Selectivité
<b>TEOS</b>	o-silicate de tétraéthyle
<b>THF</b>	Tetrahydrofurane
<b>TOS</b>	Time on stream

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 1</b> : Propriétés physico-chimiques du furfural.....	<b>10</b>
<b>Tableau 2</b> : Principaux résultats publiés sur la réaction hydrodésoxygénation en présence de différents systèmes catalytiques.....	<b>22</b>
<b>Tableau 3</b> : Principaux résultats publiés sur l'hydrodésoxygénation du FAF en présence de différents systèmes catalytiques.....	<b>24</b>
<b>Tableau 4</b> : Principaux résultats publiés sur des catalyseurs à base de Ni.....	<b>26</b>
<b>Tableau 5</b> : Oxydes simple et mixtes silice zirconie .....	<b>33</b>
<b>Tableau 6</b> : Matériaux étudiés et leurs teneurs théoriques.....	<b>33</b>
<b>Tableau 7</b> : Les précurseurs utilisés dans les synthèses des différents matériaux catalytique....	<b>34</b>
<b>Tableau 8</b> : Fréquences d'adsorption pour les différentes formes de complexation de la Pyridine.....	<b>47</b>
<b>Tableau 9</b> : Surfaces spécifiques, volumes poreux et diamètres des pores des différents supports ....	<b>55</b>
<b>Tableau 10</b> : Dosage par SAA de la teneur en Nickel dans les différents matériaux 25Ni/Si-Zr(x) ...	<b>59</b>
<b>Tableau 11</b> : Surfaces spécifiques, volumes poreux et diamètres des pores des différents matériaux à base de Nickel supporté 25 Ni/Si-Zr(x) .....	<b>60</b>
<b>Tableau 12</b> : Quantité des sites acides de Lewis (SAL) et de Brønsted (SAB) après évacuation de la pyridine à différentes température.....	<b>63</b>
<b>Tableau 13</b> : Dosage par SAA de la teneur en Nickel dans les différents matériaux)... xNi/Si-Zr(3)	<b>65</b>
<b>Tableau 14</b> : Surfaces spécifiques, volumes poreux et diamètres des pores des différents matériaux xNi/Si-Zr(3) .....	<b>66</b>
<b>Tableau 15</b> : Surfaces spécifiques, volumes poreux et diamètres des pores des différents support type sba-15 modifié (sba-15 et Sn-sba-15(x)).....	<b>68</b>
<b>Tableau 16</b> : Dosage par SAA de la teneur en Nickel dans les différents matériaux 25Ni/Sn-sba-15(x)	<b>72</b>
<b>Tableau 17</b> : Surfaces spécifiques, volumes poreux et diamètres des pores des différents matériaux type 25Ni/Sn_sba-15(x).....	<b>73</b>

## LISTE DES SCHEMAS

<b>Schéma 1</b> : Composition d'une biomasse lignocellulosique.....	<b>08</b>
<b>Schéma 2</b> : Feuille de route pour la valorisation de la biomasse lignocellulosique.....	<b>09</b>
<b>Schéma 3</b> : Synthèse de Furfural à partir de 1,2-enediol issue de xylose acyclique.....	<b>11</b>
<b>Schéma 4</b> : Synthèse de Furfural à partir de l'haldehyde insaturé issue de xylose acyclique.....	<b>12</b>
<b>Schéma 5</b> : Synthèse de Furfural à partir de la forme cyclique de xylose.....	<b>12</b>
<b>Schéma 6</b> : Conversion du Furfural en intermédiaires chimiques à haute valeur ajoutée.....	<b>13</b>
<b>Schéma 7</b> : Condensation aldolique de Furfural .....	<b>14</b>
<b>Schéma 8</b> : Production des alcanes à partir des produits de la condensation.....	<b>14</b>
<b>Schéma 9</b> : Formation de pyridine coordonnée.....	<b>46</b>
<b>Schéma 10</b> : Formation de l'ion pyridinium.....	<b>47</b>
<b>Schéma 11</b> : Réaction de condensation aldolique de furfural.....	<b>80</b>
<b>Schéma 12</b> : mécanisme proposé pour la production des hydrocarbures C13-C16 par HDO du FAF...	<b>87</b>

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure 1</b> : La stratégie adoptée pour l'obtention des hydrocarbures liquides.....	02
<b>Figure 2</b> : Montage de four pour les traitements thermiques.....	35
<b>Figure 3</b> : Etalonnage du Nickel par spectroscopie absorption atomique .....	37
<b>Figure 4</b> : Différents types d'isothermes d'adsorption-désorption, selon la classification de l'IUPAC.....	39
<b>Figure 5</b> : Appareil d'adsorption/désorption .....	41
<b>Figure 6</b> : Appareil des Diffractions des Rayons X.....	43
<b>Figure 7</b> : Dispositif de Réduction en Température Programmée.....	44
<b>Figure 8</b> : Spectrophotomètres Infrarouge à Transformée de Fourier.....	45
<b>Figure 9</b> : Montage de la réaction de condensation aldolique .....	49
<b>Figure 10</b> : Réacteur en batch employé pour l'hydrodésoxygénation du FAF.....	50
<b>Figure 11</b> : Schéma général d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur à spectrométrie de masse GC-MS.....	51
<b>Figure 12</b> : l'appareil de chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de Masse (BRUKER.Scion SQ).....	52
<b>Figure 13</b> : Isothermes d'adsorption de N <sub>2</sub> avec la distribution BJH des tailles des pores pour les différents supports.....	56
<b>Figure 14</b> : Diffractogrammes des différents supports calcinés : a SiO <sub>2</sub> ; b ZrO <sub>2</sub> ; c Si-Zr(1); d Si-Zr(3); e Si-Zr(5).....	57
<b>Figure 15</b> : Spectres de FTIR des supports par ATR. a SiO <sub>2</sub> ; b ZrO <sub>2</sub> ;c Si-Zr(1);d Si-Zr(3);e Si-Zr(5).....	58
<b>Figure 16</b> : Isothermes d'adsorption de N <sub>2</sub> avec la distribution BJH des tailles des pores pour les différents matériaux : f 25%Ni/SiO <sub>2</sub> ; g 25%Ni/ZrO <sub>2</sub> ; l 25%Ni/Si-Zr(1); h 25%Ni/Si-Zr(3) ; m 25%Ni/Si-Zr(5).....	60
<b>Figure 17</b> : Diffractogrammes des différents matériaux : f 25%Ni/SiO <sub>2</sub> ; g 25%Ni/ZrO <sub>2</sub> ; l 25%Ni/Si-Zr(1); h 25%Ni/Si-Zr(3); m 25%Ni/Si-Zr(5).....	61
<b>Figure 18</b> : Profils TPR des matériaux : (a) 25%Ni/SiO <sub>2</sub> , (b) 25%Ni/Si-Zr(3);.....	64
<b>Figure 19</b> : Isothermes d'adsorption de N <sub>2</sub> avec la distribution BJH des tailles des pores pour les différents matériaux : k 10%Ni/Si-Zr(3); h 25%Ni/Si-Zr(3) ; i 30%Ni/Si-Zr(3); j 40%Ni/Si-Zr(3).....	65
<b>Figure 20</b> : Diffractogrammes des différents matériaux : k 10%Ni/Si-Zr(3); h 25%Ni/Si-Zr(3); i 30%Ni/Si-Zr(3); j 40%Ni/Si-Zr(3).....	66
<b>Figure 21</b> : Isothermes d'adsorption de N <sub>2</sub> avec la distribution BJH des tailles des pores pour les différents supports calcinés : a Sn-sba-15(10); b Sn-sba-15(40);c Sn-sba-15(60); d Sn-sba-15(80) ;e sba-15.....	68
<b>Figure 22</b> : Diffractogrammes des différents supports calcinés : a Sn-sba-15(10); b Sn-sba-15(40); c Sn-sba-15(60); dSn-sba-15(80) ;e sba-15 .....	69
<b>Figure 23</b> : Les Spectres IRTF de Snsba-15(x) : a Sn-sba-15(10); b Sn-sba-15(40); c Sn-sba-15(60); d Sn-sba-15(80). e sba-15.....	70
<b>Figure 24</b> : Isothermes d'adsorption de N <sub>2</sub> avec la distribution BJH des tailles des pores pour les différents supports calcinés : a25Ni/ Sn-sba-15(10); b 25Ni/Sn-sba-15(40); c 25Ni/Sn-sba-15(60); d 25Ni/Sn-sba-15(80). e 25Ni/sba-15.....	72

<b>Figure 25</b> : Diffractogrammes des différents supports calcinés : a) 25Ni/ Sn-sba-15(10); b) 25Ni/Sn-sba-15(40); c) 25Ni/Sn-sba-15(60); d) 25Ni/Sn-sba-15(80). e) 25Ni/sba-15.....	<b>73</b>
<b>Figure 26</b> : Les Spectres IRTF de 25 Ni/Snsba-15(x) : a) 25Ni/ Sn-sba-15(10); b) 25Ni/Sn-sba-15(40); c) 25Ni/Sn-sba-15(60); d) 25Ni/Sn-sba-15(80). e) 25Ni/sba-15.....	<b>74</b>
<b>Figure 27</b> : Spectre de FTIR du difurfurylidene acétone (FAF).....	<b>80</b>
<b>Figure 28</b> : Identification du FAF par GC-MS.....	<b>81</b>
<b>Figure 29</b> : Spectre RMN <sup>1</sup> H de la molécule FAF.....	<b>81</b>
<b>Figure 30</b> : Evaluation de l'activité catalytique des supports pour la HDO du FAF.....	<b>83</b>
<b>Figure 31</b> : Evaluation de l'activité catalytique des matériaux 25Ni/Si-Zr(x) pour la HDO du FAF.....	<b>84</b>
<b>Figure 32</b> : Evaluation de l'activité catalytique des matériaux xNi/Si-Zr(3) pour la HDO du FAF.....	<b>85</b>
<b>Figure 33</b> : Evaluation de l'activité catalytique des deux supports sba-15 et Sn-sba-15 pour la HDO du FAF.....	<b>87</b>
<b>Figure 34</b> : Evaluation de l'activité catalytique des matériaux 25Ni/Sn-sba-15(x) pour la HDO du FAF.....	<b>88</b>

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

## **Introduction générale**

Le développement de nouvelles sources d'énergie propres, renouvelables et non fossiles a été largement étudié, tandis que les champs pétroliers facilement accessibles s'épuisent et les émissions CO<sub>2</sub> des combustibles fossiles affectent le climat de la planète[1].

La biomasse lignocellulosique comme matière renouvelable, de faible coût, représente une alternative très intéressante, que ce soit dans le domaine de l'énergie ou de la production d'intermédiaires chimiques. De plus, sa transformation a un impact réduit en termes d'émissions de dioxyde de carbone non recyclé, comparativement aux procédés industriels dépendant du pétrole[2].

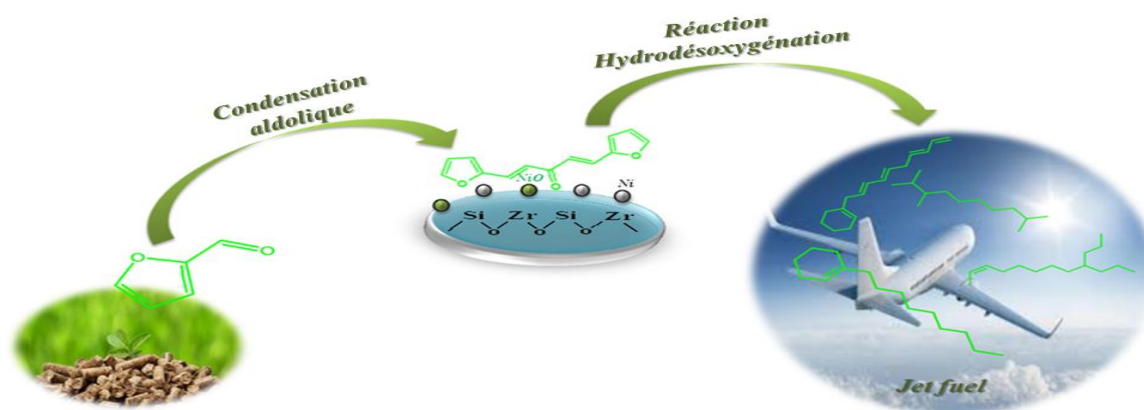
En effet, la biomasse lignocellulosique est composée principalement de cellulose, hémicelluloses et lignine. La cellulose, qui est un polymère partiellement cristallin de glucose, est déjà largement utilisée dans de nombreuses industries[3]. Elle est aussi transformée en glucose qui est un intermédiaire chimique pour de nombreux produits à haute valeur ajoutée (polyols, acides organiques) [4]. Cependant, la lignine et les hémicelluloses sont aujourd'hui peu valorisées industriellement.

Les hémicelluloses se composent principalement de pentoses (sucres C5, principalement le xylose et l'arabinose) polymérisés et d'hexoses (sucres C6, glucose ou galactose) [5]. Ces composés représentent une source renouvelable de molécules à applications chimiques, agroalimentaires et pharmaceutiques.

La biomasse lignocellulosique riche en hémicellulose est utilisée comme matière première pour la production du furfural. Ce dernier est considéré comme une plateforme prometteuse dans différentes industries chimiques [6]. Il est produit depuis 1920 à partir de résidus végétaux comme la bagasse et les rafles de maïs [7].

Cependant, la chaîne carbonique du furfural est plus courte que les chaînes d'hydrocarbures rentrant dans la composition des carburants, en particulier pour les moteurs diesel et à réaction. Différentes voies pour augmenter les chaînes de carbone ont été proposées.

Ce projet de thèse vise à valoriser le furfural pour la production de biocarburant selon les principes de la chimie verte.



**Figure 1** : La stratégie adoptée pour l'obtention des hydrocarbures liquides.

Dans ces travaux de thèse, la synthèse du biocarburant est donc envisagée à partir du furfural en deux étapes :

- Condensation aldolique du furfural en **1,5-di(furan-2-yl)penta-1,4-diene-3-one** par acetone en milieu basique ,
- Hydrodésoxygénation (HDO) de 1,5-di(furan-2-yl)penta-1,4-diene-3-one en présence de catalyseurs à base de Nickel (Ni) supporté.

Dans un premier chapitre est présentée une étude bibliographique détaillée comportant une première partie dédiée à la description de la biomasse lignocellulosique et de ses voies de valorisation et transformation. Une deuxième partie est consacrée à la production et la valorisation du furfural. Ensuite, un état de l'art est donné sur la réaction d'hydrodésoxygénation des différents composés oxygénés par catalyse acide. Enfin, la quatrième partie traite en détails la réaction d'hydrodesoxygénation de 1,5-di(furan-2-yl)penta-1,4-diene-3-one.

Le deuxième chapitre présente l'ensemble des catalyseurs avec leurs méthodes de préparation et de caractérisation. Les protocoles et les dispositifs expérimentaux sont décrits pour la réaction étudiée en plus des différentes techniques analytiques d'identification et de quantification des réactifs et produits des réactions.



Le troisième chapitre est consacré à la présentation et l'exploitation des résultats des différentes analyses physico-chimiques pour :

- ✓ Les oxydes simple  $\text{SiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$  ainsi que les oxydes mixtes  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  avec les rapports molaires Si/Zr de 1 ; 3 ; 5
- ✓ Les matériaux à base de Nickel supportés sur les oxydes précédemment cités.
- ✓ Les matériaux à base de Nickel supportés sur les matériaux mésoporeux (SBA-15,Sn-SBA-15).

Dans le quatrième chapitre est présenté la réaction de condensation de furfural par acétone en milieu basique, et les résultats d'activité et sélectivité de la réaction d'HDO des catalyseurs a base de Nickel déposé sur SBA-15 pure et des SBA-15 modifiés par Sn.

Enfin, une conclusion-discussion est présentée pour synthétiser l'essentiel des résultats obtenus.

**Références**

1. Bergthorson, J.M. and M.J. Thomson, *A review of the combustion and emissions properties of advanced transportation biofuels and their impact on existing and future engines*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015. **42**: p. 1393-1417.
2. Corma, A., O. de la Torre, and M. Renz, *High-Quality Diesel from Hexose- and Pentose-Derived Biomass Platform Molecules*. ChemSusChem, 2011. **4**(11): p. 1574-1577.
3. Cherubini, F., *GHG balances of bioenergy systems – Overview of key steps in the production chain and methodological concerns*. Renewable Energy, 2010. **35**(7): p. 1565-1573.
4. Oh, Y.-K., et al., *Recent developments and key barriers to advanced biofuels: A short review*. Bioresource Technology, 2018. **257**: p. 320-333.
5. Siddiqui, N., et al., *Hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural to 2, 5 dimethylfuran over nickel supported tungsten oxide nanostructured catalyst*. Sustainable Energy & Fuels, 2018. **2**(1): p. 191-198.
6. Mariscal López, R., et al., *Furfural: A renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels*. 2016.
7. Zeitsch, K.J., *The chemistry and technology of furfural and its many by-products*. Vol. 13. 2000: Elsevier.

**CHAPITRE I :**  
**ETUDE**  
**BIBLIOGRAPHIQUE**

## Chapitre I : Etude bibliographique

### Résumé

Ce premier chapitre est dédié aux rappels bibliographiques concernant la biomasse lignocellulosique et les réactions d'hydrodésoxygénation. Il est constitué de trois parties. Dans la première partie nous présentons quelques généralités concernant la composition de la biomasse lignocellulosique. La deuxième partie est consacrée aux méthodes de production et de valorisation du furfural à partir de la biomasse lignocellulosique. La troisième partie est composée principalement d'une étude bibliographique de la réaction hydrodésoxygénation des différents produits oxygénés et on terminera par détailler la réaction d'hydrodésoxygénation de 1,5-di(furan-2-yl) penta-1,4-diene-3-one (FAF).

## **I. Partie 1 : La biomasse : un gisement d'Or vert...**

### **Introduction**

La biomasse a de tout temps été utilisée comme combustible et matière première de la chimie, A XIXème et au début du XXème siècle, elle est redevenue attractive avec la hausse du prix du pétrole. Dans le secteur de la chimie du végétal, la biomasse permet de synthétiser de nouveaux matériaux comme les bioplastiques. Elle est également utilisée comme source d'énergie importante avec la production de biocarburants, de 'biochaleur' par méthanisation et de 'bio-électricité' à partir de la chaleur.

La biomasse a été définie par «la fraction biodégradable des produits, des déchets et des résidus d'origine biologique provenant de l'agriculture (y compris les substances animales), de la sylviculture et des industries connexes, y compris la pêche et l'aquaculture, ainsi que la fraction biodégradable des déchets industriels et municipaux ».

La biomasse est la première source d'énergie à avoir été exploitée par l'homme. Elle constitue une importante réserve d'énergie sous forme de carbone organique. Un grand nombre de publications et de droits de propriété intellectuelle démontrent clairement le potentiel de la biomasse pour la production de produits chimiques et des carburants [1].

### **I.1 La biomasse lignocellulosique.**

La structure de la lignocellulose implique deux polymères carbohydatés à savoir la cellulose qui est un polymère cristallin (40-45 %), composée d'unités b-D-glucose, et l'hémicellulose qui est un polymère amorphe (25-35 %) contenant du xylose, du glucose, de l'arabinose, du mannose et du galactose [1] [2]. Ces polymères sont protégés par une gaine de lignine (15-20 %) qui assure la rigidité, une imperméabilité à l'eau et une grande résistance à la décomposition.

#### **I.1.1 Les Fractions de la biomasse lignocellulosique.**

##### **I.1.1.1) La cellulose**

La cellulose est la biomolécule organique la plus abondante, car elle constitue l'essentiel de la biomasse terrestre (30 % à 50 % de la biomasse lignocellulosique sèche) est formée par la polymérisation linéaire de molécules de glucose liées par des liaisons-1,4-O-glycosidiques. Les

unités de glucose forment des disaccharides (cellobiose) qui se répètent pour former une longue chaîne de poids moléculaires variables, de formule empirique  $(C_6H_{10}O_5)_n$  avec une valeur minimale de  $n = 200$ . Ce type de liaison nécessite une rotation de  $180^\circ$ , qui facilite la formation de liaisons hydrogènes donnant lieu à la structure cristalline de la cellulose, de grande résistance et difficile à hydrolyser (se dégrader) [3]

La cellulose est insoluble dans l'eau et elle est d'une grande importance biologique puisqu'elle est responsable de la rigidité des tissus végétaux. Sur le plan industriel, il s'agit également d'un composé à haute valeur ajoutée, car il est utilisé comme matière première dans des industries très développées, parmi lesquelles la formation du papier, la mise au point de vernis, des matériaux isolants ou la fabrication d'explosifs, principalement de nitrocellulose. (Mieux connu sous le nom de poudre à canon).

### **I.1.1.2) Hémicellulose**

L'hémicellulose est un polymère amorphe des hétéropolysaccharides formés d'un ensemble hétérogène de polysaccharides, eux-mêmes constitués d'un seul type de monosaccharides liés par des liaisons -1,4-O-glycosidiques formant une chaîne linéaire ramifiée. Fondamentalement, les monosaccharides présents sont : le xylose, l'arabinose, le galactose, le mannose, le glucose et l'acide glucuronique. Il fait partie des parois des différentes cellules des tissus végétaux, recouvrant la surface des fibres de cellulose et permettant la liaison de la pectine. Ils constituent ainsi la paroi rigide qui protège les cellules végétales de la pression exercée sur elle par le reste des cellules qui l'entourent [4].

En ce qui concerne la valorisation de la biomasse en tant que matière première pour la production de biodiesel, l'hémicellulose est plus prometteuse car son hydrolyse est plus simple, ce qui facilite la production des aldéhydes furfural et 5-HMF (précurseurs des combustibles liquides) dans des conditions optimales [5].

### **I.1.1.3) La lignine**

La lignine est essentiellement le lien qui assure la rigidité à la structure des plantes, une imperméabilité à l'eau et une grande résistance à la décomposition. Il est composé de polymères phénoliques et représente un pourcentage variable, 15 % à 25 % du résidu sec. Alors que la cellulose et l'hémicellulose sont des polysaccharides qui peuvent être hydrolysés en sucres et fermentés, la lignine a une composition totalement différente qui fournit des propriétés utiles à l'industrie chimique [6].

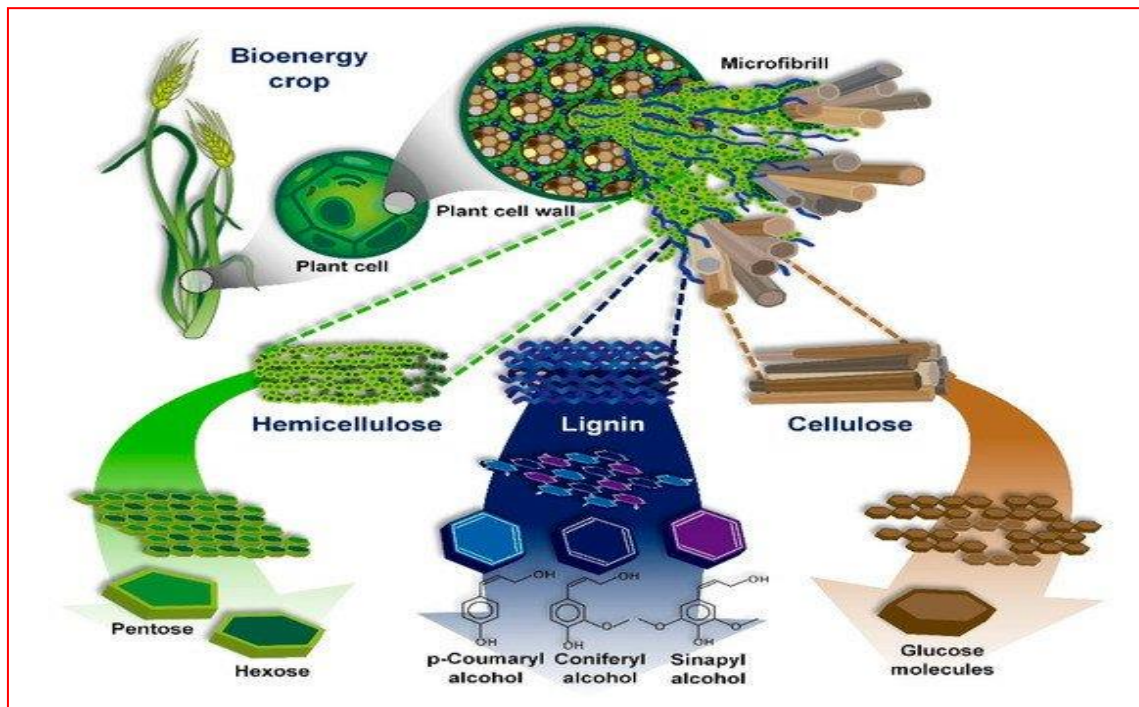


Schéma 1 : Composition d'une biomasse lignocellulosique[7] .

## I.2 Transformation de la biomasse

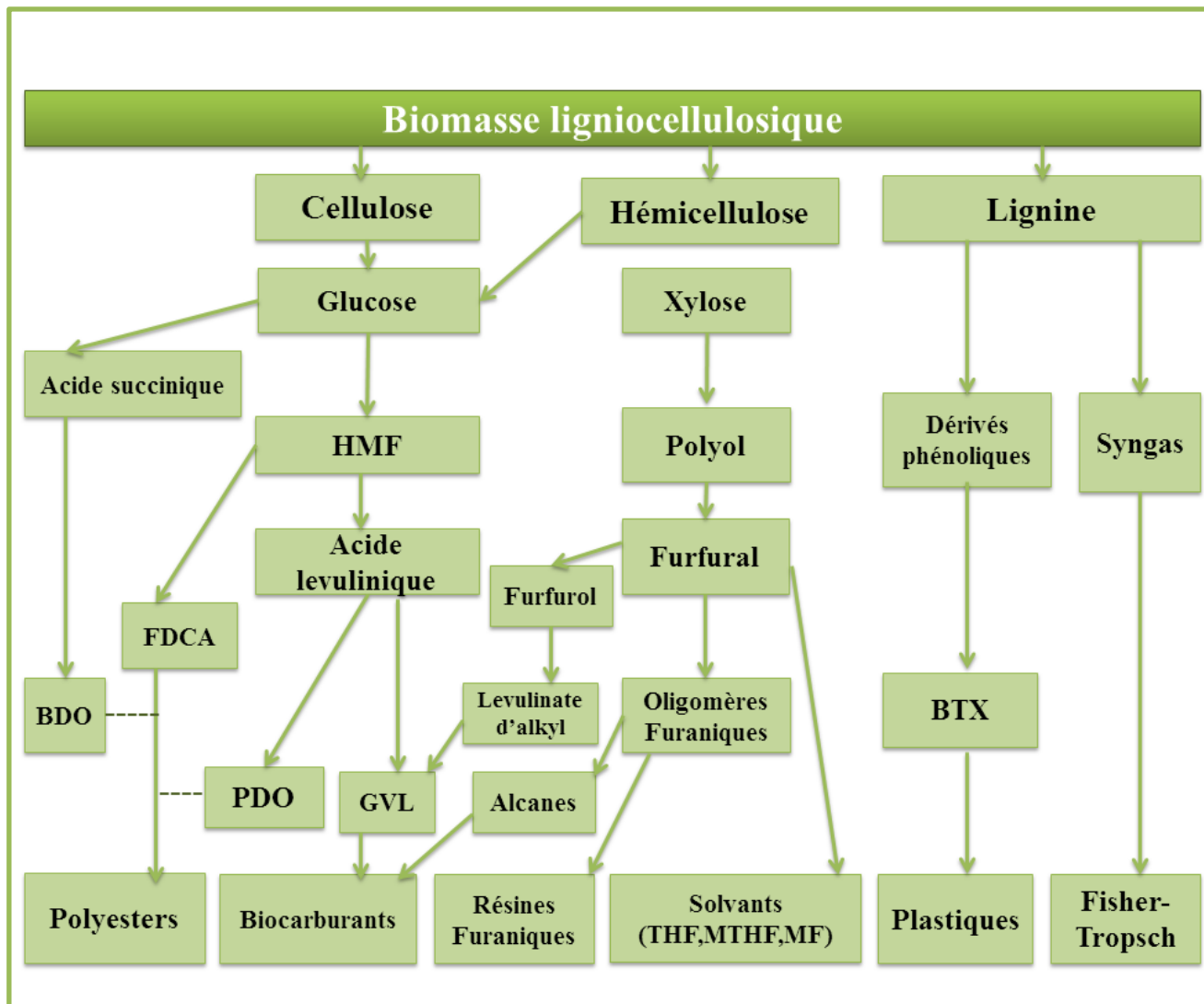
L'exploitation et la valorisation optimales des différentes fractions de la biomasse font l'objet de recherches poussées dans de nombreux pays afin de développer des bioraffineries capables de proposer des produits finis diversifiés à hautes valeurs ajoutées et un modèle économique robuste.

On distingue trois générations de biocarburants :

**Les biocarburants de première génération** : cette filière exploite les plantes amylacées (maïs, blé, pomme de terre) et les huiles végétales (issues du colza ou du tournesol) afin de produire essentiellement des agrocarburants (bioéthanol et biodiesel).

Cette filière entre en concurrence directe avec la chaîne alimentaire. Car les biocarburants de première génération sont produits à partir de matières premières qui peuvent être utilisées dans une chaîne alimentaire animale ou humaine. Le développement de cette filière peut entraîner un détournement net, direct des cultures, au détriment de l'alimentation humaine, ou un détournement indirect, lorsqu'il s'agit de l'alimentation animale [8].

**Les biocarburants de seconde génération** : ils sont produits à partir de tout type de matière végétale (plantes entières, ligneuses ou herbacées, résidus agricoles et sylvicoles, etc.)[8]. Cette filière vise à intégrer des procédés avec des technologies qui permettent de valoriser l'ensemble des fractions de la biomasse et qui soient énergétiquement autonomes (zéro déchet à énergie positive)[9].



**Schéma 2** : Feuille de route pour la valorisation de la biomasse ligniocellulosique.

Actuellement, il existe des processus très compétitifs pour transformer la biomasse lignocellulosique en molécules divers tels que le furfural et le HMF. Ces produits sont considérés comme des molécules plateformes en bioraffinerie. Ils sont de potentiels substituants de certains intermédiaires chimiques issus des ressources fossiles. Néanmoins, comme ces molécules chimiques contiennent généralement de l'oxygène, elles doivent être hydrodésoxygénées pour être utilisées dans la production de biocarburants.



## **Conclusion**

La biomasse lignocellulosique comme source de carbone abondante et renouvelable ayant un potentiel important pour remplacer certains produits (combustibles et intermédiaires chimiques) issus des ressources fossiles conventionnelles. De nombreuses études ont été et sont en cours de réalisation afin de valoriser intégralement la biomasse lignocellulosique. Et cela Malgré la complexité et la variabilité de sa composition.

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés à la valorisation du furfural une molécule plateforme issue de l'hydrolyse-déshydratation de l'hémicellulose ; Nous allons donc nous intéresser par la suite aux procédés de valorisation de cette molécule.

## **II. Partie 2 : Production et valorisation de Furfural.**

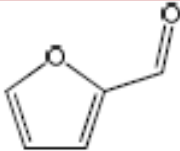
### **II.1 L'histoire du furfural:**

Le furfural ( $C_5H_4O_2$ ) est un aldéhyde hétérocyclique de la famille des furanes. Il a été découvert au début du vingtième siècle par le chimiste écossais John Stenhouse qui a réussi à le produire à partir de rafles de maïs et du son d'avoine par hydrodistillation en présence d'acide sulfurique [10]. La société américaine Quaker Oats a mis au point en 1922 le premier procédé commercial de fabrication de furfural à partir de coques d'avoine utilisant un catalyseur acide [11, 12]. Actuellement, la production mondiale annuelle du furfural est d'environ 400 000 tonnes dont 80 % sont produits en Chine [11].

### **II.2 Propriétés physico-chimiques du furfural.**

Le furfural est d'apparence huileuse, a une odeur d'amande et est incolore, liquide qui vire du jaune au brun foncé en présence d'air.

Tableau 1: Propriétés physico-chimiques du furfural [13].

N° CAS	98-01-1
Nom IUPAC	Furan-2-carbaldéhyde
Formule développée	
Formule brute	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
Apparence	Liquide incolore à jaune, d'odeur caractéristique (amande amère)
Masse molaire	96,08 g mol <sup>-1</sup> (C 62,5 %, H 4,2 %, O 33,3 %)
Température d'ébullition	162 °C
Masse volumique à 20 °C	1,159 g.mL <sup>-1</sup>
Solubilité à 20 °C	Dans l'eau 83 g.L <sup>-1</sup> , totalement soluble dans les solvants organiques.

### II.3 Production du Furfural :

Le furfural est un produit de déshydratation des sucres à cinq carbones tels que le xylose et l'arabinose qui existent souvent en grande quantité dans la fraction hémicellulosique de la biomasse lignocellulosique.

Plus d'un mécanisme réactionnel de transformation des sucres en furfural ont été proposés dans différentes études basées sur différentes techniques et dans différentes conditions de réaction. Premièrement, la réaction était supposée commencer à partir de la forme acyclique des pentoses, soit via un intermédiaire 1,2-énediol et déshydratation ultérieure (schéma3) [14].ou directement via un aldéhyde 2,3- ( $\alpha$ ,  $\beta$ -) insaturé, (Schéma 4) [15]. D'autres groupes pensaient que la réaction commence à partir de la forme pyranose des pentoses, initialement un composé intermédiaire 2,5-anhydroxylose furanose, était formée par l'action de H<sup>+</sup> sur O<sup>-2</sup> du cycle pyranose, et il est ensuite déshydraté en furfural (Schéma5) [16, 17].

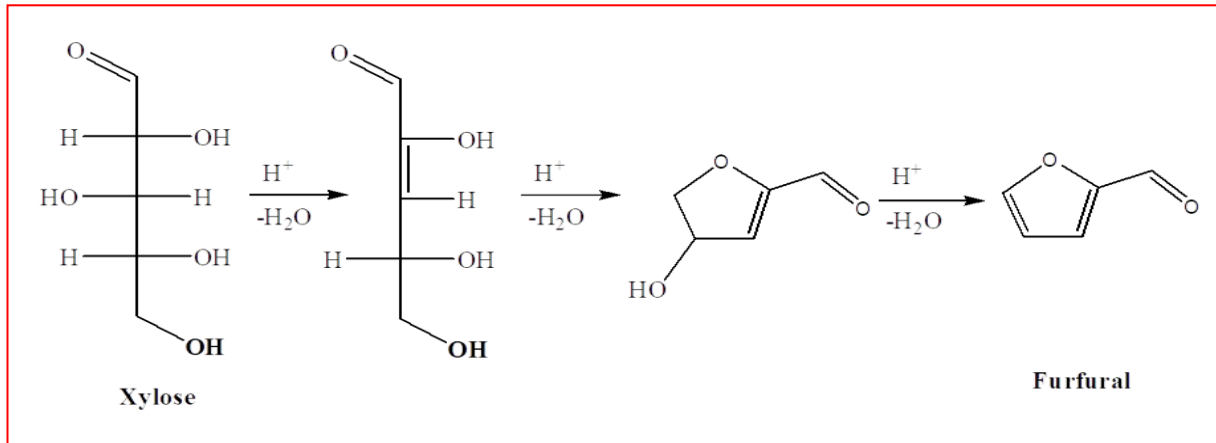


Schéma 3 : Synthèse du Furfural à partir de 1,2-enediol issue de xylose acyclique.

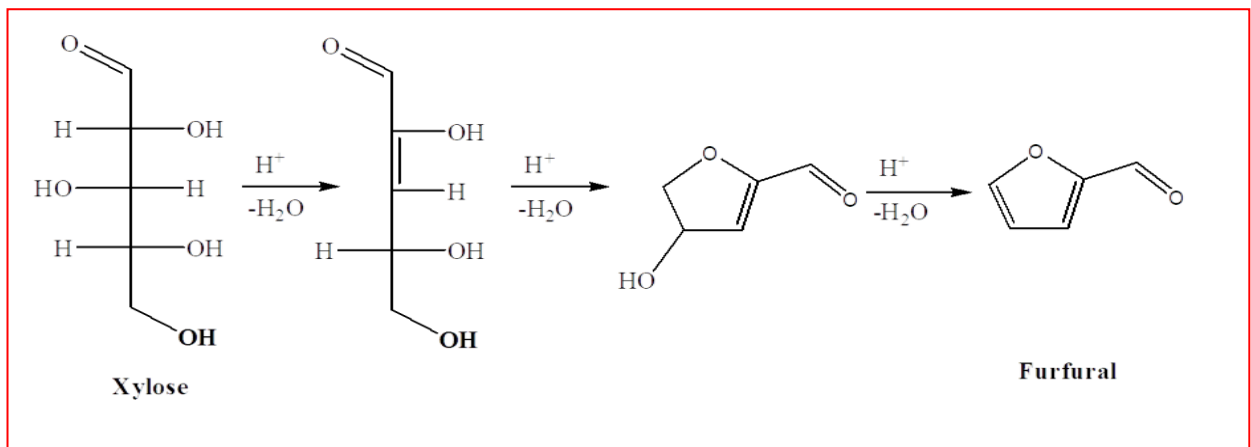


Schéma 4 : Synthèse du Furfural à partir de l'aldéhyde insaturé issue de xylose acyclique .

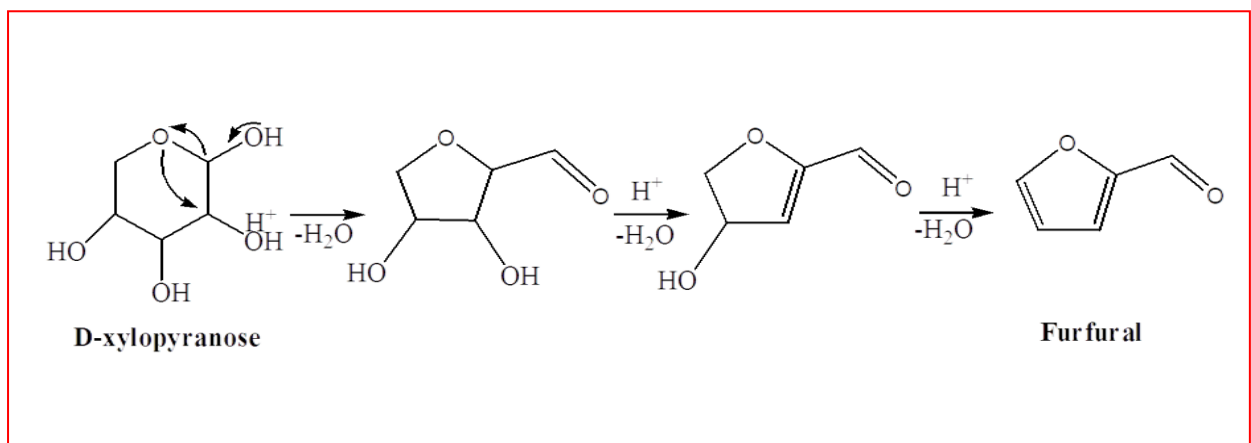


Schéma 5 : Synthèse du furfural à partir de la forme cyclique de xylose.

#### II.4 Valorisation du Furfural:

Le furfural avec son odeur épicé et amandé est utilisé dans la fabrication d'arômes dans l'industrie alimentaire, il est utilisé comme agent d'extraction en pétrochimie dans le procédé de fabrication des huiles lubrifiantes à partir du résidu de la distillation atmosphérique du pétrole.

Le furfural est aussi utilisé comme intermédiaire pour obtenir plusieurs sortes de dérivés comme, l'acide lévulinique, le furane et l'alcool furfurylique . Ce dernier entre dans la synthèse de nombreux produits chimiques comme les résines furaniques, les solvants (MTHF, THF) ou encore les esters de l'acide lévulinique. D'autres applications potentielles du furfural ont vu le jour ces 20 dernières années, plus particulièrement dans la production de biocarburants[18] .

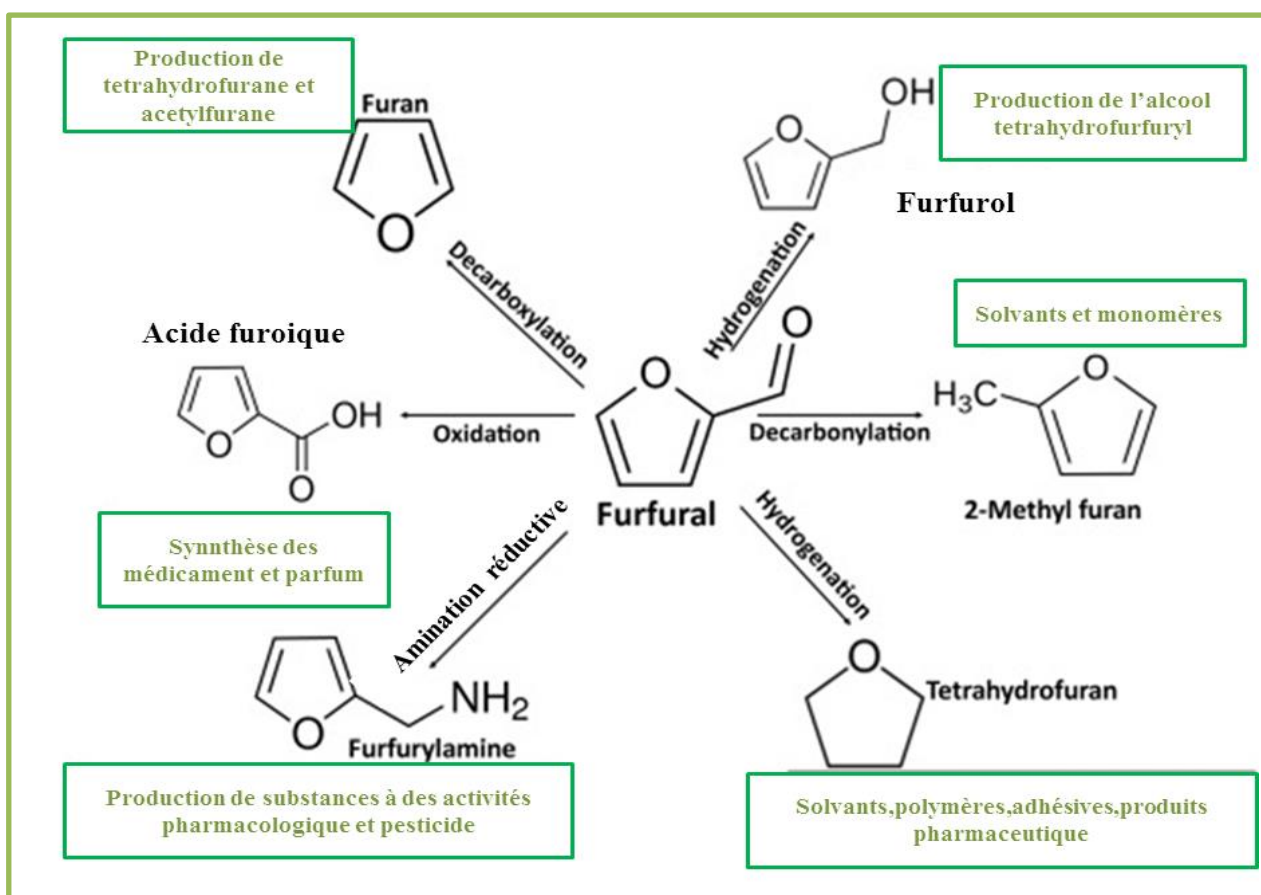


Schéma 6 : Conversion du Furfural en intermédiaires chimiques à hautes valeurs ajoutées.

Le furfural en lui-même ne peut pas être utilisé comme carburant en raison de sa tendance à polymériser. Par ailleurs, la longueur de la chaîne carbonée du furfural, une fois hydrodéoxygénée, est en général trop courte pour les applications de carburant. A cet égard, la

condensation aldolique du furfural avec de petites cétones donne des molécules organiques à haut poids moléculaire (> C8) en formant des liaisons C-C entre des composés carbonylés .

Les réactions de condensation sont souvent associées à des réactions déshydratation/hydrogénation (hydrodésoxygénation) afin de transformer les produits de la condensation aldolique (cycliques et insaturés) en paraffines liquides (alcanes C7-C15). Le Schéma 7 donne un exemple de transformation du Furfural en paraffines liquides par condensation aldolique suivie d'une hydrodésoxygénation.

### II.5 La condensation aldolique:

Cette stratégie a été proposée pour la condensation du furfural (F) avec l'acétone (A) comme approche prometteuse pour produire des précurseurs d'alcanes

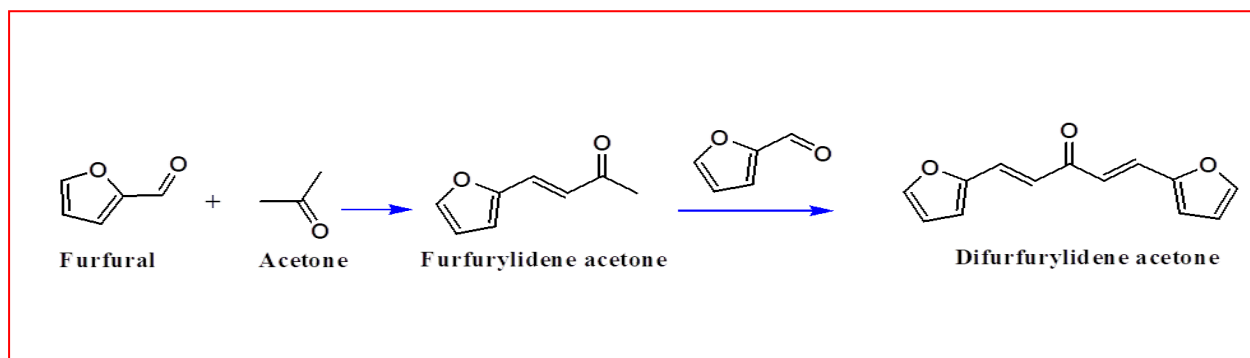


Schéma 7: Condensation aldolique du Furfural .

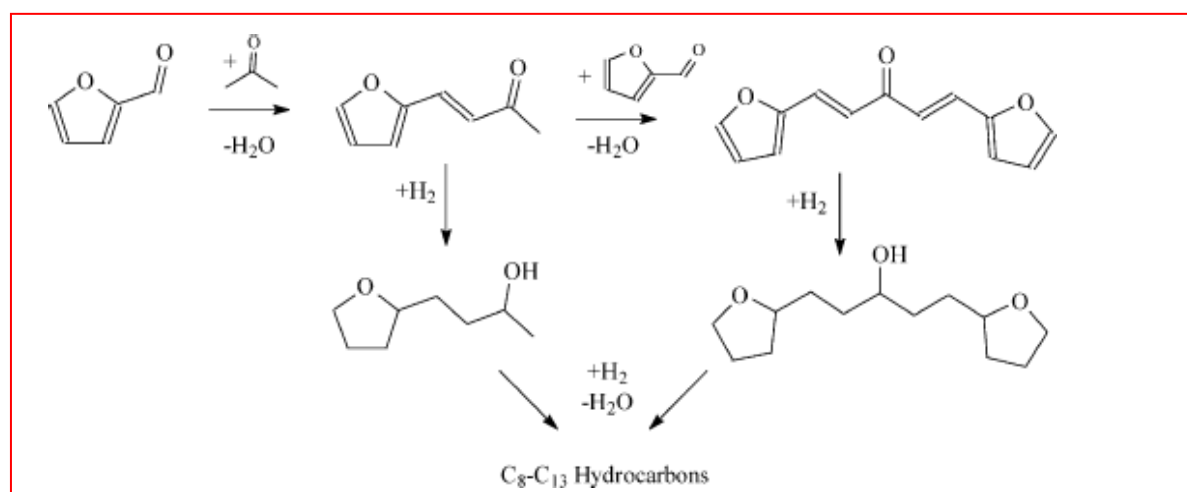
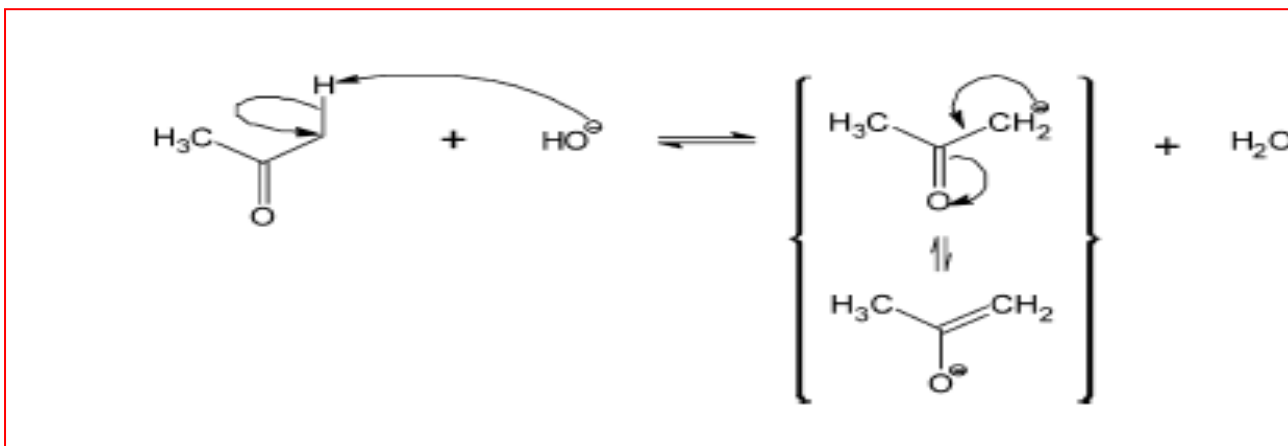


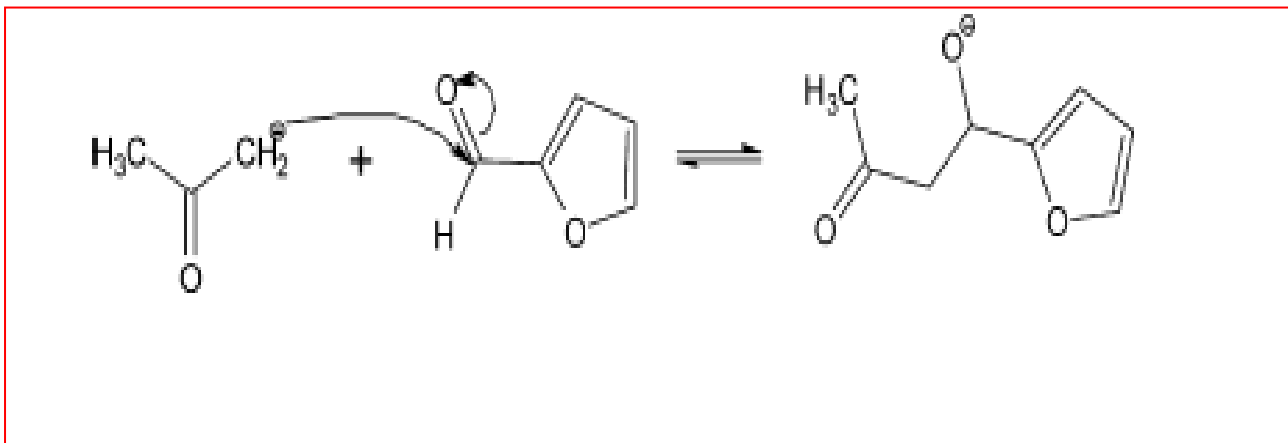
Schéma 8 : Production des alcanes à partir des produits de la condensation.

La condensation du furfural (F) avec l'acétone (A) a lieu en milieu alcalin. Elle implique la génération d'un carbanion obtenu à partir de l'abstraction d'un proton dans la fonction alpha de la fonction carbonyle de l'acétone et conduit à la 4- (2-furyl) -3-butène-2-one (FA). En raison de la symétrie de la molécule d'acétone, une seconde attaque du furfural peut se produire qui conduit alors au produit di-additif, le 1,4-pentadiène-3-one, 1,5-di-2-furanyle (FAF). Les différentes étapes pour la formation de molécule (FA) peuvent être décrite comme suit :

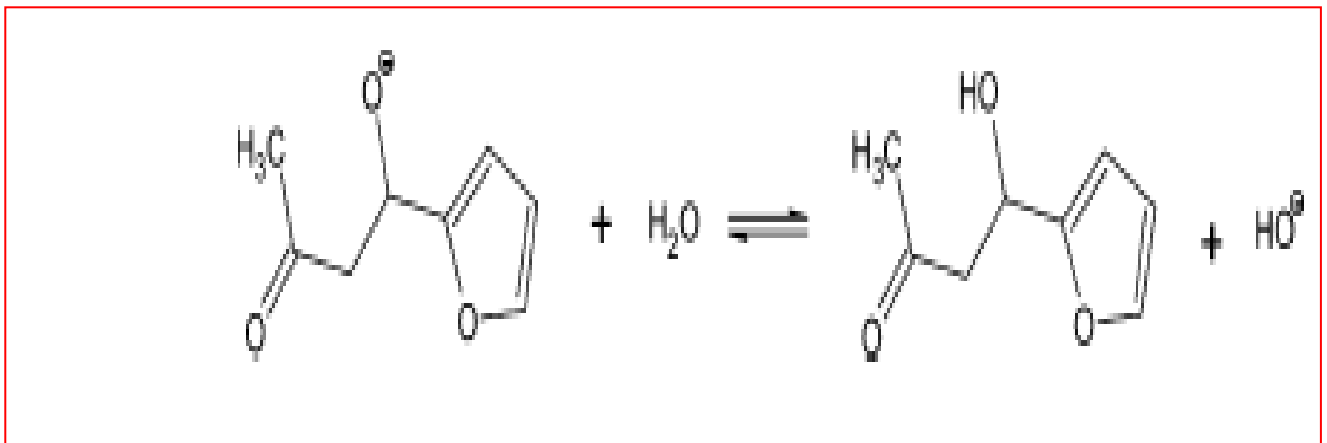
(a) Extraction d'un proton sur l'acétone et formation du carbanion :



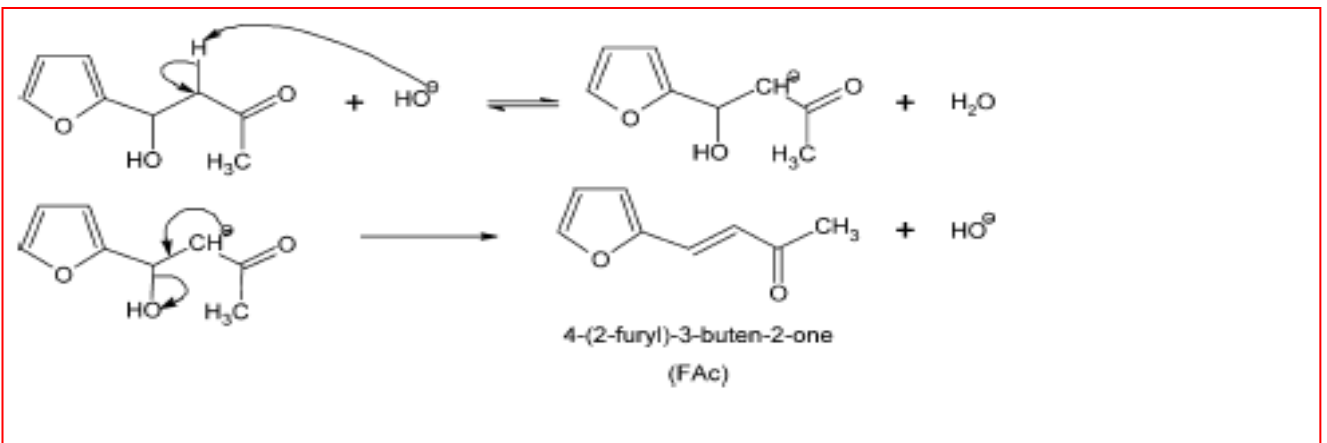
(b) Condensation du carbanion sur le carbone de la fonction carbonyle furfural :



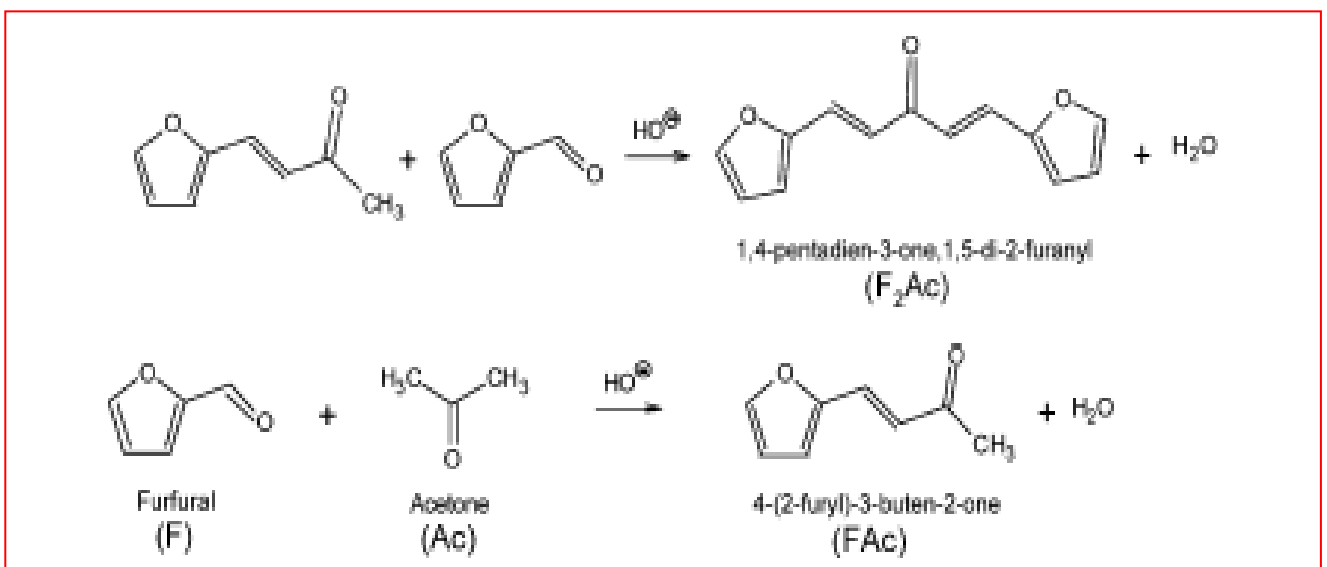
(c) Fixation



(d) Régénération de la base d'ions hydroxyde et déshydratation en milieu basique



Enfin, les réactions de formation de (FA) et (FAF) sont :



Les catalyseurs basiques homogènes tels que l'hydroxyde de sodium sont le plus souvent utilisés pour déclencher la réaction de condensation aldolique.

### **Conclusion**

Le furfural en lui-même ne peut pas être utilisé comme carburant en raison de sa tendance à polymériser. Par ailleurs, la longueur de la chaîne carbonée du furfural, une fois hydrodésoxygénée, est en général trop courte pour les applications de carburant. Alors, une condensation aldolique du furfural avec de petites cétones peut résoudre ce problème en donnant des molécules organiques à haut poids moléculaire (> C8). Les produits de la condensation aldolique peuvent être transformés en alcanes > C7.

Selon la voie de transformation choisie, une large gamme de produits potentiellement valorisables peut être obtenue à partir du furfural allant des molécules plateformes aux biocarburants.

## **III. Partie 3 : Hydrodésoxygénation (HDO) des différents composés.**

### **Introduction**

Dans cette partie nous allons décrire l'état de l'art de la réaction hydrodésoxygénation des différents composés. Dans un premier temps, nous discuterons les principaux travaux portant sur la réaction d'hydrodésoxygénation des composés aliphatiques et aromatiques. Dans un second temps, nous nous intéresserons aux réactions HDO catalysées par le Nickel, puis en dernier lieu nous présenterons les principaux types de solides utilisés comme catalyseurs pour la réaction d'hydrodésoxygénation du FAF.

Actuellement, il existe des processus très compétitifs pour transformer la biomasse lignocellulosique en molécule plateforme tels que le furfural et le HMF. Ces produits chimiques se sont des molécules de base pour différentes industries chimiques. Néanmoins, comme ces molécules chimiques contiennent généralement de l'oxygène, elles doivent être hydrodésoxygénées pour être utilisées dans la production de biocarburants. L'hydrodésoxygénation Comme son nom l'indique a pour objectif d'éliminer l'oxygène sous une pression d'hydrogène ou d'autres composés donneurs d'hydrogène à l'aide d'un catalyseur approprié. Les réactions HDO se produisent généralement à haute pression (75 - 300 bar) et à une température comprise entre 250 ° C et 450 ° C [20, 21]

Un grand nombre de matériaux ont été étudiés pour la réaction HDO à titre d'exemple les sulfures de métaux de transition, les métaux nobles supportés (Ru, Rh, Pd and Pt), métal carbides, nitrides,



phosphide et borides. Les catalyseurs à base de métaux nobles sont particulièrement efficaces pour activer la molécule  $H_2$ , et par conséquent, ils sont très actifs pour l'hydrogénation. Selon la littérature, Ru, Rh, Pd et Pt sont largement étudiés pour la réaction HDO.

### III.1 Hydrodésoxygénation de différentes substances

En 2008, Dumesic et Coll. ont testé la combinaison de Pt et ou Pd avec des phosphates comme  $NbOPO_4$  dans un réacteur à 528–568 K et une pression de 60 bars. Ils ont signalé que l'utilisation du Pt/  $NbOPO_4$  a une activité catalytique très intéressante et une résistance à la désactivation plus importante que Pt/ $SiO_2-Al_2O_3$  et Pt/zeolites [22]

Wang et Coll. ont comparé les performances catalytiques du Pd/ $NbOPO_4$  avec d'autres matériaux en utilisant le 2-(3-oxo-1-butenyl)furane dans un réacteur fermé [23]

Les catalyseurs Pd/ $NbOPO_4$ , Pt/ $NbOPO_4$ , et Pd/ $Nb_2O_5$  ont donné des rendements élevés en n-octane ( $\geq 93\%$ ). Par contre, les catalyseurs Pd/ $Al_2O_3$ , Pd/H-ZSM-5, et Ni/ $NbOPO_4$  ont montré une faible activité en hydrodésoxygénation.

Il a été montré que les catalyseurs à base de platine (Pt) favorisent la saturation des composés aromatiques des cycles ou des liaisons  $C = C$  avant le clivage direct de la liaison C-O [24] en raison de son excellente capacité d'hydrogénation. D'autres part, une étude théorique en utilisant la méthode DFT et les résultats expérimentaux ont indiqué que les sites métalliques de Pt (111) n'étaient pas des sites de désoxygénation dans HDO de gaïacol et l'activité de désoxygénation des catalyseurs Pt était spéculé à partir de l'existence d'un support de catalyseur [25]. D'où l'utilisation d'un support qui pourrait favoriser la désoxygénation est nécessaire pour booster la capacité de désoxygénation des catalyseurs métalliques à base de Pt.

Le Pt supporté sur une zéolithe microporeuse, HY, a été utilisé comme catalyseur bifonctionnel pour l'HDO des composés phénoliques (guaiacol, anisole et phénol). Il a été signalé que le rendement du produit principal (cyclohexane) a augmenté avec la croissance du nombre de sites acides dans le catalyseur.

La réaction d'HDO de l'anisole sur Pt / HY peut atteindre un taux de conversion et de sélectivité élevé en cyclohexane (tous deux  $> 90\%$ ) à 250 °C et 4 MPa. [26]. L'effet de support zéolithique sur l'activité des catalyseurs à base de Pt a été étudié par Lee et Coll. Ils ont déposé le Pt sur six types de matériaux zéolithiques, à savoir Pt / Meso Beta, Pt / HZSM-5, Pt / HBeta,

Pt/MMZBeta, Pt/Si-MCM-48 and Pt/Al-MCM-48. Ces dernières ont été testé dans l'HDO du gaiacol à 523 K et 4 MPa. Les résultats ont montré que par rapport aux autres catalyseurs bifonctionnels, Le Pt / Meso Beta et le Pt / HBeta, qui présentaient à la fois de grands pores et des sites acides forts, ont permis d'avoir montré des taux de conversion du gaiacol (> 90 %) [27]. On peut conclure que des pores suffisamment grands et une quantité suffisante de sites acides sont indispensables dans les procédés HDO des composés phénoliques en utilisant des catalyseurs à base de Pt.

Lu et Coll.[28]. Ont étudié l'hydrogénation du guaiacol sur le Pd supporté sur différents dioxyde de titane et carbone par rapport au carbone, le catalyseur supporté sur l'oxyde de titane a montré une capacité de scission de liaison C-O plus élevée. On a émis l'hypothèse que l'adsorption et le clivage de liaison C-O dans le produit d'hydrogénation (2-méthoxycyclohexanol) se produisent principalement sur les espèces de titane partiellement réduites  $Ti^{4+}$  par hydrogène spillover à partir du Pd.

L'utilisation des supports acides était essentielle pour atteindre l'objectif d'élimination des atomes d'oxygène dans le procédé HDO. H-ZSM-5 a été utilisé comme support pour le catalyseur Pd. En particulier, le Pd / H-ZSM-5 (30) a montré une excellente activité et sélectivité (conversion: 100 %, sélectivité: 99 %) pour l'HDO de m-crésol en méthyl cyclohexane [29].

Le Ruthenium supporté sur plusieurs oxydes mixtes aussi a été utilisé pour l'HDO. Par exemple Ru/ $WO_x$ - $ZrO_2$  (10 % en poids W) préparé par imprégnation hydrothermale a montré un taux de conversion élevé du guaiacol (96.8 %) et de produits non oxygénés (56.6 %) (dont cyclopentane, méthylcyclopentane et cyclohexane). La quantité W pourrait modifier l'acidité et la dispersion du Ru et affecte en outre l'activité du catalyseur dans le processus HDO [30].

$TiO_2$ - $ZrO_2$  synthétisé par dépôt-précipitation a également été utilisé comme support pour Ru. Le catalyseur Ru /  $TiO_2$ - $ZrO_2$  était efficace pour la production de benzène (conversion : 100 %, sélectivité : 45 %) dans l'HDO du guaiacol à 260 °C. La présence de  $ZrO_2$  dans le support a amélioré l'activité du catalyseur  $ZrO_2$  en évitant la migration des espèces  $Ti^{+3}$  qui couvriraient la surface des particules métalliques en bloquant l'accessibilité du réactifs aux sites actifs [31].

Zhang et Coll. ont rapporté l'hydrodésoxygénation des composés furaniques avec plusieurs métaux nobles supportés sur zéolite. L'hydrodésoxygénation des produits de la condensation aldolique du furfural et 2-pentanone (1:1) en présence de Pd supporté sur plusieurs supports [32]. Ils ont trouvé un très bon rendement (90 %) en alcanes C9 et C10 en utilisant le Pd/H-ZSM-5. La

bonne activité a été expliquée par la forte acidité du support et la présence des sites acides de Brønsted mis en évidence par la désorption à température programmée (TPD) du  $\text{NH}_3$  et par adsorption de pyridine suivie par IRTF. La stabilité de Pd/H-ZSM-5 a été confirmée même après 24 h de réaction [33]. Les matériaux M/H-beta (M=Pt, Pd, Ru and Ni) ont été testés pour la réaction hydrodésoxygénation de 1,1-bis(5-méthyl-2-furanyl)butane (produit de la réaction d'alkylation de 2-méthylfuran avec butanal) de furanes alkylés en utilisant un catalyseur Ni / H-bêta a également été réalisée. Des rendements élevés en alcanes avec des profils de sélectivité similaires à partir desquels le produit d'alkylation de, sur différents catalyseurs à 503 K ont été rapportés. Ni/H-beta a été sélectionné en raison du coût moins élevé du nickel que des métaux nobles. La stabilité du catalyseur Ni / H-bêta a été confirmée par un test de réaction de 24 h. Un autre substrat testé était le produit d'alkylation du 2-méthylfuran par la cyclopentanone [34].

Sur les deux substrats, l'alcane correspondant sans isomérisation ni dissociation du C-C a été obtenu avec un rendement d'environ 40 %. Le reste du substrat a été converti en autres alcanes.

les sels acide des hétéro polyacides ont aussi été testés pour la réaction d'hydrodésoxygénation des cétones, Kozhevnikov et Coll. ont utilisé des métaux noble supportés sur  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (CsPW) dans la réaction d'hydrodésoxygénation de méthyl isobutyl cétone à 373 K sous une pression d'hydrogène  $\text{H}_2$  de 0.1 MPa [35]. Une sélectivité de 99 % en méthylpentane a été obtenue avec les matériaux Pt (0.5 wt %) /CsPW ou Ru(5 wt %)/CsPW.

Le catalyseur Pt/CsPW a été utilisé pour d'autres cétones (acétone, 2-butanone, 3-pentanone, 2-hexanone, cyclohexanone, 2-octanone, et diisobutyl cétone), et les rendements en alcanes correspondants ont été supérieurs à 93 %. L'utilisation de ce matériau dans la réaction d'hydrodésoxygénation de l'acétone a donné 85 % de rendement en propane. Les performances du Pt/CsPW ont été observées même après 14 h de réaction.

Le Pt/CsPW a été testé dans la réaction d'hydrodésoxygénation du 2-octanone et du cyclohexanone pour avoir le n-octane et le cyclohexane, respectivement en utilisant l'heptane comme solvant, sous une pression de 0.5 MPa  $\text{H}_2$  à 393 K. Un rendement de 92 % a été obtenu [36].

Seules quelques études expérimentales ont étudiées la réaction d'HDO catalysée par Rh ou Au, en raison de leur coût élevé qui crée des obstacles lors des applications prévues à l'échelle industrielle [37]. Dans tous les cas, quelques résultats intéressants ont été recueillis et notamment des études théoriques qui indiquent un grand potentiel du Rh pour le processus HDO. Lors de la comparaison du modèle surfaces, la rupture de la liaison C-O du phénol et du cyclohexanol sur les surfaces Rh (111) et Rh (211) en utilisant la DFT il a été démontré que la capacité de cliver la

liaison C-O sur Rh (211) était plus efficace que sur le Rh (111)[38]. L' HDO du guaiacol a été catalysé par Au /TiO<sub>2</sub>, une sélectivité de 66.9% en phénol à 280 °C et 4 MPa de H<sub>2</sub> a été obtenue [39].

Par rapport au catalyseur monométallique, l'application des catalyseurs bimétalliques est une méthode efficace car ils possèdent la possibilité d'améliorer la sélectivité de certains produits en raison de l'interaction des métaux entre eux pour modifier la géométrie et les structures électroniques de la surface métallique [40].

Il a été rapporté que l'ajout de Fe au Ru / méso-TiO<sub>2</sub>; le catalyseur peut changer radicalement les voies de réaction d'hydrogénation au HDO, résultant d'une sélectivité élevée du benzène (sélectivité:> 80 %) dans l'HDO d'anisole à 250 °C et 1 MPa de H<sub>2</sub>. Dans le Ru-Fe /méso-TiO<sub>2</sub>.

Les particules de Ru dissocient H<sub>2</sub> tandis que les sites oxyphile (Fe) améliorent l'interaction entre les composés et la surface du support TiO<sub>2</sub>. L'activité accrue du catalyseur bimétallique Ru-Fe semble être lié à l'augmentation du nombre des lacunes d'oxygène à la surface [41] .

La combinaison de Fe et Ni entraîne une amélioration significative de la sélectivité en cyclohexane ou phénol en faisant varier les rapports Ni/Fe par rapport au catalyseur monométallique Ni ou Fe. Les résultats des caractérisations ont montré que des alliages se forment dans les catalyseurs bimétalliques conduisant à un effet synergétique qui augmente les performances catalytiques globales [42].

**Tableau 2 :** Principaux résultats publiés sur la réaction d'hydrodésoxygénation en présence de différents systèmes catalytiques.

Phase métallique	Support	Solvant	Réacteur	Conditions de réaction			Molécule model	Produit majoritaire	Sel (%)	Cov (%)	Ref
				T (K)	P (MPa)	t (h)					
<b>Pt</b>	NbOPO <sub>4</sub>	eau	Continu	568	6	1.5	furfural+ HMF (con+hyd)	C7–C15	74– 90		[22]
<b>Mo<sub>2</sub>C</b>	C	-	Quartz	520	0.1	14	anisole	benzene	95	10 0	[43]
<b>MoO<sub>3</sub></b>	ZrO <sub>2</sub>	-	Lit fixe	593	0.1	0-4	Anisole	cresol dimethyl phenol	18 13	62	[44]
<b>Pt</b>	HBeta	décane	Fermé	523	4	3	guaiacol	Cyclohexane	45	99	[27]
<b>Pt</b>	MMZ-beta	décane	Fermé	523	4	3	guaiacol		70	34	[27]
<b>Pt</b>	HY	decane	Fermé	523	4	2	phenol	Cyclohexane	70	96	[26]
<b>Pd</b>	TiO <sub>2</sub>	<i>n</i> -dodecane	Lit fixe	533	3	6	guaiacol	Cyclohexane	70	10 0	[28]
<b>Pd</b>	<i>h</i> -ZSM-5(30)	<i>n</i> -dodecane	Fermé	473	2	6	<i>m</i> -cresol	methylcyclohexane 99 100	99	10 0	[29]
<b>Ru</b>	WO <sub>x</sub> -ZrO <sub>2</sub>	water	Fermé	543	4	1	guaiacol	cyclopentane	56	96	[30]
<b>Ru</b>	SBA-15	<i>n</i> -dodecane	Fermé	473	30	3	Anisol	Cyclohexane	55	10 0	[45]
<b>Ru</b>	TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	<i>n</i> -dodecane	Lit fixe	533	2	6	guaiacol	benzene	45	10 0	[31]
<b>Rh</b>	ZrO <sub>2</sub>	eau	reacteur Pyrex	673	5	1	guaiacol	Cyclohexane	42	10 0	[46]
<b>Rh</b>	MCM-22	batch	Fermé	523	4	1.3	guaiacol	Cyclohexane	6.3	61	[47]
<b>Rh</b>	SiO <sub>2</sub>	<i>n</i> -décane	Lit fixe	573	0.4	32	<i>p</i> -methylguaiacol	P-cresol	55	-	[48]
<b>Au</b>	TiO <sub>2</sub>	-	Continu	550	4	1	guaiacol	phenol	66. 9	57	[39]
<b>Ru-1Fe</b>	meso-TiO <sub>2</sub>	decane	Fermé	523	1	3	anisole	benzene	84	98	[49]
<b>5Ni-1Fe</b>	carbon nanotubes(CNT)	-	Lit fixe	400	3	2	guaiacol	Cyclohexane	83	96	[42]

**III.2 Hydrodesoxygénation de 1,5-di(furan-2-yl)penta-1,4-diene-3-one (FAF).**

Xing et Coll. [18].rapportent que Ru /C (5 % en poids) catalyse efficacement l'hydrogénation du dimère furfural-acétone-furfural (FAF) à basse température (110–130 °C) sous 800 psi g de H<sub>2</sub>. Ils ont initialement produit du furfural (rendements de 87 %) à partir d'un flux hémicellulosique de biomasse par une réaction de déshydratation biphasique catalysée par un acide et une extraction en phase organique subséquente dans le tétrahydrofurane (THF). Le furfural extrait a été condensé avec succès avec de l'acétone par réaction aldolique avec des rendements allant jusqu'à 96 %. Par la suite, l'hydrodésoxygénation du mélange de dimères H-furfural-acétone-furfural (FAF hydrogéné) utilisant un catalyseur Pt / SiO<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4 % en poids) à 260 °C sous 900 psi g de H<sub>2</sub> a donné un mélange d'alcane (C13 et C12) peuvent être dans la gamme des carburants avec des rendements considérables. Cependant, le rendement des produits est basé sur la concentration de sucre pentose dans l'hémicellulose. Dans un autre rapport d'Olcay et Coll. [50] le diesel et le kérosène ont été produits en soumettant séquentiellement le furfural à des réactions de condensation aldolique, d'hydrocycloaddition et d'hydrodésoxygénation. Ce groupe a étudié la production de composés de la gamme C13 hautement conjugués en combinaison avec certains adduits oligomères par condensation d'aldol (NaOH comme catalyseur) et réactions d'addition de Michael. La réaction d'hydrogénation avec le catalyseur Ru / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 80-140 °C sous 800 psi de H<sub>2</sub> ont fourni des oligomères C13 hydrogénés à 100 % ainsi que certains oligomères plus volumineux par des réactions de Diels – Alder. En outre, ils ont également utilisé un catalyseur Pt / SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour l'hydrodésoxygénation d'oligomères C13 hydrogénés.

En 2014, un rapport de recherche collaboratif a été publié par Bond et Coll. qui démontre un schéma de biotraitement catalytique intégré pour la production d'alcane de la gamme de carburants. Le Pt/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s'est avéré actif pour l'hydrodésoxygénation des composés furaniques (condensation aldolique de furfural/acétone=2/1) préalablement Hydrogénés [51]. Les rendements en n-tridecane et n-dodecane sont de 72.6 et 15.6 %, respectivement. Ils ont été obtenus à 533 K et sous une pression d'hydrogène de 6.2 MPa, en présence de 4 wt % Pt/ SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SiO<sub>2</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=4)

L'isomérisation s'est poursuivie rarement dans ces conditions de réaction. Il a été rapporté que l'isomérisation et la dissociation de la liaison C-C des n-alcane sur Pt / SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ne devient significative qu'à : T =573 K, 8,73 MPa H<sub>2</sub>, et un temps de séjour de 5.5 h, le n-tridécane subit une isomérisation (rendement 21 %) et / ou transformé en alcane inférieurs (Rendement de 24 %) sur 4 % Pt / SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et à 523 K la conversion était inférieure à 1.4 % [50].

La. Faba et Coll. [52].ont obtenu une sélectivité de 21.5 % en C13 avec un catalyseur pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la réaction d'hydro désoxygénation du FAF en « one pot ».

D'autre part Yuping et Coll. ont synthétisés un matériau à base de Pt supporté sur Si-Zr, qu'ils ont testé pour la réaction d'HDO du FAF directement (non hydrogéné) et même pour l'HDO du FAF préalablement hydrogéné. Les résultats de la première et la deuxième réaction ont montré des sélectivités en alcanes respectivement allant jusqu'à 55.8 % et 82.8 % [53].

Bendeddouche et Coll. ont réalisé la réaction d'HDO du FAF en une seule étape avec le méthanol comme solvant à 553 K en présence de Ru/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec une teneur en Ruthenium qui varie de 0.5 à 5 %. Dans ce cas, la sélectivité en hydrocarbures augmente avec l'augmentation de la teneur en Ru jusqu'à atteindre 5 % de teneur où la sélectivité après 24 h de réaction est maximal est de l'ordre de 75 % en hydrocarbure non oxygénés [54].

**Tableau 3 :** Principaux résultats publiés sur l'hydrodésoxygénation du FAF en présence de différents systèmes catalytiques.

Phase métallique	Support	Solvant	Réacteur	Conditions de réaction			Molécule model	Produit majoritaire	Sel (%)	Cov (%)	Ref
				T (K)	P (MPa)	t (h)					
Pt	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Acétone	Fermé	493	5.5	24	FAF	C13	21.5	100	[52]
Pt	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	THF	Continu	533	6.2	LHSV 1.1h <sup>-1</sup>	H-FAF	Rnt HD O 91			[51]
Pt	Si-Zr	Methanol	Fermé	533	5	12	FAF	C8-C14	55.8	100	[53]
Pt	Si-Zr	Methanol	Continu	553	60 ml/min	TOS:3h	H-FAF	C8-C14	82.8	100	[53]
Ru	Si-Al	Methanol	Fermé	553	2	24	FAF	C8-C22	72	100	[54]

### III.3 Réaction Hydrodésoxygénation en présence de catalyseurs à base de Nickel

Des catalyseurs à base de Nickel ont été utilisés pour l'hydrodésoxygénation du cyclohexanone à 433K[55]. A faible température, le Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a montré une faible activité catalytique pour la réaction hydrodésoxygénation de cyclohexanone et le produit majoritaire est le cyclohexanol. En revanche le catalyseur Ni/H-ZSM-5 a montré une bonne sélectivité en cyclohexane.

L'hydrodésoxygénation totale du furfural lui-même a été rapportée en utilisant un catalyseur Ni / SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [56]. Les pentanes ont été obtenus avec une sélectivité de 95.5 % et 63 % de conversion sur 14 % Ni / SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cependant, une importante quantité de coke ou de polymère a été accumulée sur le catalyseur pendant la réaction ce qui a rendu sa recyclabilité difficile voir impossible. Un système unique qui utilise SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comme catalyseur acide a été rapporté par Chatterjee et Coll. qui ont réalisé la réaction dans le CO<sub>2</sub> supercritique à très basse température 353 K [57]. Des rendements très élevés en alcane correspondant étaient obtenus en utilisant le Pd/Al-MCM-41 et le Pd/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La pression de CO<sub>2</sub> avait un effet distinct sur les performances de ce système: les taux de réaction de l'hydrogénation du cycle furane et la dissociation de la liaison C-O diminuaient avec diminution de la pression de CO<sub>2</sub>.

Les performances catalytiques Ni / SiO<sub>2</sub> en réactions d'hydrogénation et de désoxygénation du phénol ont été trouvés en grande partie reliées à la Taille des particules de Ni. En effet une étude cinétique a montré qu'une taille de particule de Ni (d) de 9 à 10 nm semble optimal pour la désoxygénation à température inférieure à 300 ° C [58] .

Sitthisa et Coll.[59] ont étudié L'hydrodésoxygénation du furfural sur trois catalyseurs métalliques différents, Cu, Pd et Ni supportés sur SiO<sub>2</sub>. Ils ont constaté que la distribution des produits dépendait de la phase métallique utilisée. Aussi une sélectivité élevée en l'alcool furfurylique est obtenu sur le catalyseur Cu / SiO<sub>2</sub>, avec la formation de seulement de faibles quantités de 2-méthyl furane à la température de réaction la plus élevée. Contrairement au Cu, la conversion du furfural sur le Pd / SiO<sub>2</sub> a produit principalement du furane par décarbonylation. Le furane peut réagir avec l'hydrogène pour former du tétrahydrofurane (THF). Enfin, sur le catalyseur Ni / SiO<sub>2</sub> des produits d'ouverture de cycle (butanal, butanol et butane) ont été obtenus en quantités significatives. Par ailleurs, Bradley et Coll.[60] ont montré que l'adsorption relativement forte du furane sur les métaux du groupe VIII est due à l'interaction des liaisons  $\pi$  avec les orbitales d du métal, ce qui affaiblit à son tour la liaison C–O. En revanche, ce type d'interaction avec le métal ne se produit pas avec le THF.

La nature du support peut également influencer les voies de la réaction HDO du phénol sur des catalyseurs à base de Ni. Il a été constaté qu'avec un catalyseur Ni supporté par SiO<sub>2</sub>, le phénol était d'abord hydrogéné en cyclohexanol suivi d'une déshydroxylation pour former du cyclohexane. En revanche, les sites acides de Lewis à la surface de Ni /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pourraient activer la liaison C-O, résultant en un clivage hétérolytique pour former l'intermédiaire benzène suivi de la production de cyclohexane par hydrogénation [61].



Le sorbitol ou glucitol est un polyol qui peut être produit par la réduction du glucose. Il a été étudié par plusieurs chercheurs dans la réaction d'HDO sur une gamme de systèmes catalytiques [19].

Zhang et Coll. ont rapporté que le catalyseur Ni / H-ZSM-5 peut produire un mélange d'alcane riche en C5 et C6 à partir du sorbitol [62]. L'ajout de MCM-41 au Ni / H-ZSM-5 a augmenté la sélectivité en hexanes (66 %) [63]. En se basant sur la mesure d'acidité par adsorption de pyridine, ils ont constaté que l'ajout de MCM-41 diminue le nombre d'acide de Brønsted de H-ZSM-5. L'utilisation d'oxyde mixte SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comme support dans le système catalytique à base de Ni a permis d'avoir une activité importante dans le procédé HDO du syringol, dans lequel 100 % de conversion avec une sélectivité de 97.8 % en cyclohexane a été obtenue à 200 ° C, Pression de 2 MPa H<sub>2</sub>. Ces performances sont supérieures à celles des Catalyseurs Ni / SiO<sub>2</sub> ou Ni / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [64]

**Tableau 4 :** Principaux résultats publiés sur des catalyseurs à base de Ni.

Phase métallique	Support	Solvant	Réacteur	Conditions de réaction			Molécule model	Produit majoritaire	Sel (%)	Cov (%)	Ref
				T (K)	P (MPa)	t (h)					
Ni	H-ZSM-5Na	dioxane	Continu	433	1	GHSV 150 h <sup>-1</sup>	Cyclohexanone	Cyclohexane	99.2	99.8	[55]
Ni	Si-Al	H <sub>2</sub> O	Fermé	413	-	-	furfural	C5	95.5	63	[56]
Ni	H-ZSM-5 +MCM-41	H <sub>2</sub> O	Fermé	513	4	1	sorbitol	hexane	66	67	[63]
Ni	MCM-22	H <sub>2</sub> O	Fermé	513	4	4	xylitol	pentanes	91	97	[65]
Ni	SiO <sub>2</sub>	n-octane	Fermé	573	5	16	phenol	Cyclohexane	99	99	[58]
Ni	SiO <sub>2</sub>	/	Continu	523	0,1	15min (TOS)	furfural	C4	24	100	[59]
Ni	SiZr(3Hdo)	Dodécane)	Fermé	573	5	8	gaiacol	Cyclohexane	96.8	100	[66]
Ni	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	n-octane	Fermé	573	5	16	phenol	Cyclohexane	88	100	[61]
Ni	Si-Al	decalin	Fermé	473	2	2	syringo	cyclohexane	97	100	[64]

## **Conclusion**

Dans la réaction HDO, Le support acide solide fournit des sites acides où la déshydratation a lieu. En plus le support à grande surface spécifique généralement conduit à une surface métallique plus élevée, la surface d'un support acide solide doit être pris en compte pour concevoir un catalyseur bifonctionnel. Ce support acide solide doit également être hydrothermiquement stable dans des conditions HDO. Le type de support acide solide affecte les caractéristiques du matériaux bifonctionnel sites métal-support acide.

Si la déshydratation se fait à l'aide d'un support acide, alors l'hydrogénation est la réaction qui se produit aux sites métalliques. Par conséquent, la sélection du type de métal (sites monométalliques ou bimétalliques) dépend fortement des produits HDO ciblés. La stabilité des particules métalliques dans des conditions HDO est également critique pour sélectionner les sites métalliques lors de la conception d'un catalyseur HDO.

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés à la transformation du furfural ; une molécule plateforme prometteuse dans l'industrie chimique issue de l'hydrolyse-déshydratation de l'hémicellulose. Mais comme la chaîne carbonique de furfural est plus courte que les carburants de transport. Nous allons donc valoriser cette molécule afin d'obtenir des composants à longue chaîne de carbone servant comme précurseurs de biocarburants.

La synthèse du biocarburant est donc envisagée à partir du furfural en deux étapes :

- Condensation aldolique du furfural en **1,5-di(furan-2-yl) penta-1,4-diene-3-one** par acetone en milieu basique (NaOH) ,
- Hydrodésoxygénation (HDO) de 1,5-di(furan-2-yl) penta-1,4-diene-3-one en

Présence d'un catalyseur à base de Nickel (Ni) supportés.

**REFERENCES**

1. Lange, J.P., *Lignocellulose conversion: an introduction to chemistry, process and economics*. Biofuels, Bioproducts and Biorefining: Innovation for a sustainable economy, 2007. **1**(1): p. 39-48.
2. Stöcker, M., *Biofuels and biomass-to-liquid fuels in the biorefinery: Catalytic conversion of lignocellulosic biomass using porous materials*. Angewandte Chemie International Edition, 2008. **47**(48): p. 9200-9211.
3. Thomsen, S.T., H. Spliid, and H. Østergård, *Statistical prediction of biomethane potentials based on the composition of lignocellulosic biomass*. Bioresource Technology, 2014. **154**: p. 80-86.
4. Rubin, E.M., *Genomics of cellulosic biofuels*. Nature, 2008. **454**(7206): p. 841-845.
5. Wettstein, S.G., et al., *A roadmap for conversion of lignocellulosic biomass to chemicals and fuels*. Current Opinion in Chemical Engineering, 2012. **1**(3): p. 218-224.
6. Jia, S., et al., *Cleaving the  $\beta$ -O-4 Bonds of Lignin Model Compounds in an Acidic Ionic Liquid, 1-H-3-Methylimidazolium Chloride: An Optional Strategy for the Degradation of Lignin*. ChemSusChem, 2010. **3**(9): p. 1078-1084.
7. Hernández-Beltrán, J.U., et al., *Insight into pretreatment methods of lignocellulosic biomass to increase biogas yield: current state, challenges, and opportunities*. Applied Sciences, 2019. **9**(18): p. 3721.
8. Naik, S.N., et al., *Production of first and second generation biofuels: a comprehensive review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2010. **14**(2): p. 578-597.
9. Ahorsu, R., F. Medina, and M. Constantí, *Significance and challenges of biomass as a suitable feedstock for bioenergy and biochemical production: A review*. Energies, 2018. **11**(12): p. 3366.
10. De Jong, W. and G. Marcotullio, *Overview of biorefineries based on co-production of furfural, existing concepts and novel developments*. International journal of chemical reactor engineering, 2010. **8**(1).
11. Zeitsch, K.J., *The chemistry and technology of furfural and its many by-products* 2000: Elsevier.
12. Win, D.T., *Furfural-gold from garbage*. Au J. Technol, 2005. **8**(4): p. 185-190.
13. Zeitsch, K.J., *The chemistry and technology of furfural and its many by-products*. Vol. 13. 2000: Elsevier.
14. Ahmad, T., et al., *The formation of 2-furaldehyde and formic acid from pentoses in slightly acidic deuterium oxide studied by 1H NMR spectroscopy*. Carbohydrate research, 1995. **276**(2): p. 309-320.
15. Bonner, W.A. and M.R. Roth, *The conversion of D-Xylose-1-C14 into 2-Furaldehyde- $\alpha$ -C14*. Journal of the American Chemical Society, 1959. **81**(20): p. 5454-5456.
16. Nimlos, M.R., et al., *Energetics of xylose decomposition as determined using quantum mechanics modeling*. The Journal of Physical Chemistry A, 2006. **110**(42): p. 11824-11838.

17. Mathew, A.K., et al., *Lignocellulosic Biorefinery Wastes, or Resources?*, in *Waste Biorefinery* 2018, Elsevier. p. 267-297.
18. Xing, R., et al., *Production of jet and diesel fuel range alkanes from waste hemicellulose-derived aqueous solutions*. *Green Chemistry*, 2010. **12**(11): p. 1933-1946.
20. Zheng, H.-Y., et al., *Towards understanding the reaction pathway in vapour phase hydrogenation of furfural to 2-methylfuran*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006. **246**(1-2): p. 18-23.
21. Siddiqui, N., et al., *Hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural to 2, 5 dimethylfuran over nickel supported tungsten oxide nanostructured catalyst*. *Sustainable Energy & Fuels*, 2018. **2**(1): p. 191-198.
22. West, R.M., et al., *Liquid alkanes with targeted molecular weights from biomass-derived carbohydrates*. *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, 2008. **1**(5): p. 417-424.
23. Xia, Q.N., et al., *Pd/NbOPO<sub>4</sub> multifunctional catalyst for the direct production of liquid alkanes from aldol adducts of furans*. *Angewandte Chemie*, 2014. **126**(37): p. 9913-9918.
24. Zanuttini, M., et al., *Deoxygenation of m-cresol on Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*. *Catalysis Today*, 2013. **213**: p. 9-17.
25. Lu, J., et al., *Theoretical investigation of the reaction mechanism of the guaiacol hydrogenation over a Pt (111) catalyst*. *ACS Catalysis*, 2015. **5**(4): p. 2423-2435.
26. Lee, H., et al., *Catalytic hydrodeoxygenation of bio-oil model compounds over Pt/HY catalyst*. *Scientific reports*, 2016. **6**(1): p. 1-8.
27. Lee, E.H., et al., *Hydrodeoxygenation of guaiacol over Pt loaded zeolitic materials*. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016. **37**: p. 18-21.
28. Lu, M., et al., *Catalytic hydrodeoxygenation of guaiacol over palladium catalyst on different titania supports*. *Energy & Fuels*, 2017. **31**(10): p. 10858-10865.
29. Hunns, J.A., et al., *Hierarchical mesoporous Pd/ZSM-5 for the selective catalytic hydrodeoxygenation of m-cresol to methylcyclohexane*. *Catalysis Science & Technology*, 2016. **6**(8): p. 2560-2564.
30. Dwiatmoko, A.A., et al., *Hydrodeoxygenation of guaiacol on tungstated zirconia supported Ru catalysts*. *Applied Catalysis A: General*, 2017. **543**: p. 10-16.
31. Lu, M., et al., *Hydrodeoxygenation of guaiacol on Ru catalysts: influence of TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> composite oxide supports*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017. **56**(42): p. 12070-12079.
32. Yang, J., et al., *Synthesis of diesel and jet fuel range alkanes with furfural and ketones from lignocellulose under solvent free conditions*. *Green Chemistry*, 2014. **16**(12): p. 4879-4884.
33. Li, G., et al., *Synthesis of diesel or jet fuel range cycloalkanes with 2-methylfuran and cyclopentanone from lignocellulose*. *Energy & Fuels*, 2014. **28**(8): p. 5112-5118.

34. Li, G., et al., *Synthesis of renewable diesel range alkanes by hydrodeoxygenation of furans over Ni/H $\beta$  under mild conditions*. Green Chemistry, 2014. **16**(2): p. 594-599.
35. Alotaibi, M.A., E.F. Kozhevnikova, and I.V. Kozhevnikov, *Efficient hydrodeoxygenation of biomass-derived ketones over bifunctional Pt-polyoxometalate catalyst*. Chemical Communications, 2012. **48**(57): p. 7194-7196.
36. Itagaki, S., et al., *Efficient Hydrodeoxygenation of Ketones, Phenols, and Ethers Promoted by Platinum–Heteropolyacid Bifunctional Catalysts*. Chemistry Letters, 2014. **43**(7): p. 1086-1088.
37. Lup, A.N.K., et al., *A review on reactivity and stability of heterogeneous metal catalysts for deoxygenation of bio-oil model compounds*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2017. **56**: p. 1-34.
38. Garcia-Pintos, D., et al., *Hydrodeoxygenation of phenol to benzene and cyclohexane on Rh (111) and Rh (211) surfaces: insights from density functional theory*. The Journal of Physical Chemistry C, 2016. **120**(33): p. 18529-18537.
39. Nguyen, T.-S., et al., *Titania-supported gold-based nanoparticles efficiently catalyze the hydrodeoxygenation of guaiacol*. Journal of catalysis, 2016. **344**: p. 136-140.
40. Hong, Y., et al., *Synergistic catalysis between Pd and Fe in gas phase hydrodeoxygenation of m-cresol*. ACS Catalysis, 2014. **4**(10): p. 3335-3345.
41. Li, C., et al., *Catalytic transformation of lignin for the production of chemicals and fuels*. Chemical reviews, 2015. **115**(21): p. 11559-11624.
42. Fang, H., et al., *Product tunable behavior of carbon nanotubes-supported Ni–Fe catalysts for guaiacol hydrodeoxygenation*. Applied Catalysis A: General, 2017. **529**: p. 20-31.
43. Lee, W.-S., et al., *Selective vapor-phase hydrodeoxygenation of anisole to benzene on molybdenum carbide catalysts*. Journal of catalysis, 2014. **319**: p. 44-53.
44. Shetty, M., et al., *Structural properties and reactivity trends of molybdenum oxide catalysts supported on zirconia for the hydrodeoxygenation of anisole*. Acs Sustainable Chemistry & Engineering, 2017. **5**(6): p. 5293-5301.
45. Phan, T.N., et al., *Enhancement of CO bond cleavage to afford aromatics in the hydrodeoxygenation of anisole over ruthenium-supporting mesoporous metal oxides*. Applied Catalysis A: General, 2017. **544**: p. 84-93.
46. Lin, Y.-C., et al., *Catalytic hydrodeoxygenation of guaiacol on Rh-based and sulfided CoMo and NiMo catalysts*. Energy & Fuels, 2011. **25**(3): p. 890-896.
47. Yoon, J.S., et al., *Layered MWW zeolite-supported Rh catalysts for the hydrodeoxygenation of lignin model compounds*. Catalysis Today, 2017. **293**: p. 142-150.
48. Bouxin, F., et al., *Deactivation study of the hydrodeoxygenation of p-methylguaiacol over silica supported rhodium and platinum catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2017. **539**: p. 29-37.

49. Phan, T.N. and C.H. Ko, *Synergistic effects of Ru and Fe on titania-supported catalyst for enhanced anisole hydrodeoxygenation selectivity*. Catalysis Today, 2018. **303**: p. 219-226.
50. Olcay, H., et al., *Production of renewable petroleum refinery diesel and jet fuel feedstocks from hemicellulose sugar streams*. Energy & Environmental Science, 2013. **6**(1): p. 205-216.
51. Bond, J.Q., et al., *Production of renewable jet fuel range alkanes and commodity chemicals from integrated catalytic processing of biomass*. Energy & Environmental Science, 2014. **7**(4): p. 1500-1523.
52. Faba, L., et al., *Hydrodeoxygenation of furfural-acetone condensation adducts to tridecane over platinum catalysts*. Catalysis Today, 2016. **269**: p. 132-139.
53. Li, Y., et al., *Hydrogenation and hydrodeoxygenation of difurfurylidene acetone to liquid alkanes over Raney Ni and the supported Pt catalysts*. Applied Energy, 2015. **160**: p. 990-998.
54. Bendeddouche, W., et al., *Highly efficient catalytic one-pot biofuel production from lignocellulosic biomass derivatives*. International Journal of Energy Research, 2020.
55. Kong, X., et al., *Efficient hydrodeoxygenation of aliphatic ketones over an alkali-treated Ni/HZSM-5 catalyst*. ChemCatChem, 2013. **5**(7): p. 2009-2014.
56. Xinghua, Z., et al., *Aqueous-phase catalytic process for production of pentane from furfural over nickel-based catalysts*. Fuel, 2010. **89**(10): p. 2697-2702.
57. Chatterjee, M., et al., *Production of linear alkane via hydrogenative ring opening of a furfural-derived compound in supercritical carbon dioxide*. Green Chemistry, 2010. **12**(5): p. 779-782.
58. Mortensen, P.M., et al., *Influence on nickel particle size on the hydrodeoxygenation of phenol over Ni/SiO<sub>2</sub>*. Catalysis Today, 2016. **259**: p. 277-284.
59. Sitthisa, S. and D.E. Resasco, *Hydrodeoxygenation of furfural over supported metal catalysts: a comparative study of Cu, Pd and Ni*. Catalysis letters, 2011. **141**(6): p. 784-791.
60. Bradley, M., J. Robinson, and D. Woodruff, *The structure and bonding of furan on Pd (111)*. Surface Science, 2010. **604**(11-12): p. 920-925.
61. Zhang, X., et al., *Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds to hydrocarbon fuel over supported Ni-based catalysts*. Applied Energy, 2018. **227**: p. 73-79.
62. Zhang, Q., et al., *Aqueous phase reforming of sorbitol to bio-gasoline over Ni/HZSM-5 catalysts*. Applied Energy, 2012. **97**: p. 509-513.
63. Zhang, Q., et al., *Highly selective sorbitol hydrogenolysis to liquid alkanes over Ni/HZSM-5 catalysts modified with pure silica MCM-41*. ChemCatChem, 2012. **4**(8): p. 1084-1087.
64. Shu, R., et al., *Synergistic effects of highly active Ni and acid site on the hydrodeoxygenation of syringol*. Catalysis Communications, 2017. **91**: p. 1-5.
65. Jiang, T., et al., *High yield of pentane production by aqueous-phase reforming of xylitol over Ni/HZSM-5 and Ni/MCM22 catalysts*. Energy Conversion and Management, 2012. **59**: p. 58-65.

66. Zhang, X., et al., *Characterization and catalytic properties of Ni and NiCu catalysts supported on ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> for guaiacol hydrodeoxygenation*. *Catalysis Communications*, 2013. **33**: p. 15-19.

CHAPITRE II :  
PARTIE  
EXPÉRIMENTALE



## Chapitre II : Partie expérimentale

### Résumé

Dans ce deuxième chapitre est présenté l'ensemble des matériaux utilisés à base de Nickel supportés sur silice-zircone  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  et ou sur des supports mésoporeux type SBA-15. Dans le but d'étudier l'acidité de l'oxyde mixte ; Le rapport entre silice et zircone a été varié. Ensuite l'influence de la teneur en métal a été examinée en sélectionnant le Si-Zr (3) comme support et en faisant varier les charges de Ni. Les différents matériaux étudiés sont regroupés dans les tableaux 5,6 ;

Les méthodes de synthèse des différents matériaux catalytique , les protocoles et les dispositifs expérimentaux sont décrits pour les deux réactions étudiées tout comme les différentes techniques analytiques d'identification et de quantification des réactifs et produits des réactions. Enfin, les différentes formules d'expression des résultats sont données.

**Tableau 5** : oxydes simples et mixtes silice zircone.

Oxyde	Rapport molaire		Symbole
	SiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	
<b>SiO<sub>2</sub></b>	100	/	SiO <sub>2</sub>
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	/	100	ZrO <sub>2</sub>
<b>50 % SiO<sub>2</sub>-50%ZrO<sub>2</sub></b>	50	50	Si-Zr(1)
<b>75 % SiO<sub>2</sub>-25%ZrO<sub>2</sub></b>	75	25	Si-Zr(3)
<b>83.35 % SiO<sub>2</sub>-16.67% ZrO<sub>2</sub></b>	83.35	16.67	Si-Zr(5)

**Tableau 6 :** matériaux étudiés et leurs teneurs théoriques.

Matériau	Teneur théorique en métal %	Symbole
25Ni/SiO <sub>2</sub>	25	25Ni/SiO <sub>2</sub>
25Ni/ZrO <sub>2</sub>	25	25Ni/ZrO <sub>2</sub>
25Ni/SiO <sub>2</sub> - ZrO <sub>2</sub> (1)	25	25Ni/Si-Zr(1)
25Ni/SiO <sub>2</sub> - ZrO <sub>2</sub> (3)	25	25 Ni /Si-Zr(3)
25Ni/SiO <sub>2</sub> - ZrO <sub>2</sub> (5)	25	25 Ni /Si-Zr(5)
10Ni/SiO <sub>2</sub> - ZrO <sub>2</sub> (3)	10	10 Ni /Si-Zr(3)
25Ni/SiO <sub>2</sub> - ZrO <sub>2</sub> (3)	25	25/Si-Zr(3)
30Ni/SiO <sub>2</sub> - ZrO <sub>2</sub> (3)	30	30/Si-Zr(3)
40Ni/SiO <sub>2</sub> - ZrO <sub>2</sub> (3)	40	40/Si-Zr(3)

### I. Synthèse des différents matériaux catalytique

Les précurseurs utilisés dans les synthèses des différents matériaux catalytique ont été mentionnés dans le tableau suivant :

**Tableau 7 :** les précurseurs utilisés dans les synthèses des différents matériaux catalytique.

Précurseur	Formule brute	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Fournisseur
<b>Tétraethylorthosilicate</b>	C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> Si	208.33	Aldrich Chemistry
<b>n-propoxyde de zirconium</b>	Zr(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	327.57	Sigma-Aldrich
<b>Nitrates de Nickel - 6hydratées</b>	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	290,81	Riedel de haein
<b>Pluronic 123</b>	EO <sub>20</sub> PO <sub>70</sub> EO <sub>20</sub>	5750	Sigma-Aldrich
<b>SnCl<sub>4</sub></b>	SnCl <sub>4</sub>	260.52	Sigma-Aldrich

#### I.1 Synthèse des oxydes mixtes

Les oxydes mixtes SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> sont préparés suivant la méthode sol-gel décrite par Fogassy et coll.

[1] réalisée selon les étapes suivantes :

**1<sup>ère</sup> étape :** une solution de n-propoxyde de zirconium (70 % solvant n-propanol) et du tétraéthylortosilicate (TEOS) sont ajoutés à un mélange d'eau désionisée et n-butanol.

Tous les composants ont été chauffés jusqu'à 60 °C sous agitation vigoureuse pendant 1 h. La solution a été refroidie à température ambiante, puis après l'agent complexant (H-acac) a été ajoutée.

**2<sup>ème</sup> étape:** correspond au vieillissement, les alcoolates ont été hydrolysés par l'eau et après une nuit de réaction un gel transparent a été obtenu, après la gélification, Ce gel a été séché à 110 ° C pendant une nuit puis calciné à 500 ° C pendant 3 h.

Remarque : Le rapport molaire de l'agent complexant et l'alcoolate est égal à 0.5.

**3<sup>ème</sup> étape:** correspond à la calcination. Un catalyseur doit subir divers traitements d'activation afin d'ajuster ses propriétés physiques et chimiques. Ces traitements sont généralement thermiques sous flux de gaz.

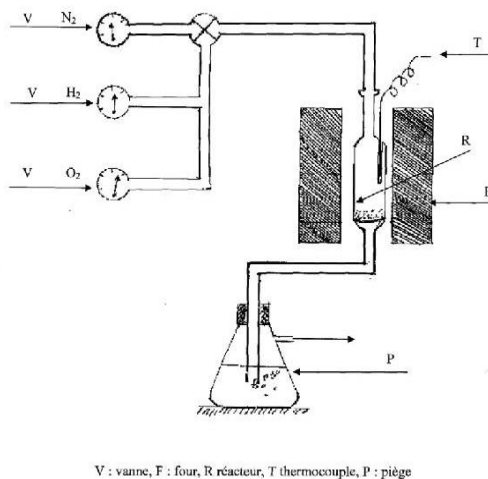
## **I.2 Synthèse des matériaux mésoporeux de type SBA-15**

Le matériau mésoporeux SBA-15 est synthétisé comme suit : Une quantité du copolymère tribloc (Pluronic 123) est additionnée à une solution d'acide chlorhydrique à pH = 0.83. Ce mélange est mis sous agitation à une température de 40 °C. Une fois la température est atteinte, on ajoute le tétraéthylorthosilicate (TEOS). Le mélange est laissé sous agitation pendant 24 h. La solution est ensuite mise dans des autoclaves en Téflon pendant 48 h à 100 °C. Le solide est ensuite filtré et séché sous air à température ambiante. Pour éliminer le copolymère afin de libérer la porosité, le matériau SBA-15 est calciné à 500 °C pendant 4 heures.

**Remarque :** pour la synthèse des matériaux Sn-sba-15 on suit le même protocole de synthèse de la SBA-15 en ajoutant une quantité de précurseur SnCl<sub>4</sub>.

### **\* Mode opératoire de calcination**

Le catalyseur est déposé sur le fritté du réacteur (figure2) et l'ensemble est mis verticalement, dans un four tubulaire commandé par un programmeur de températures. Le montage est purgé avec l'azote, à température ambiante, pendant 5 à 10 min afin d'expulser l'air, ensuite le débit de gaz constitué de 20 % d'oxygène et 80 % d'azote est réglé à 60 ml/min de gaz à l'aide d'un débitmètre.



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



Figure 2 : Montage de Four pour la calcination et la réduction.

## II. Techniques de caractérisation

Les matériaux préparés sont caractérisés par différentes méthodes de caractérisation et physicochimique spectroscopique à savoir :

- L'analyse par spectrométrie absorption atomique.
- La détermination de la surface spécifique par adsorption de l'azote en utilisant la méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET).
- La diffraction des rayons X (DRX).
- L'analyse spectroscopique d'Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).
- Mesure de l'acidité par adsorption de pyridine suivie par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).

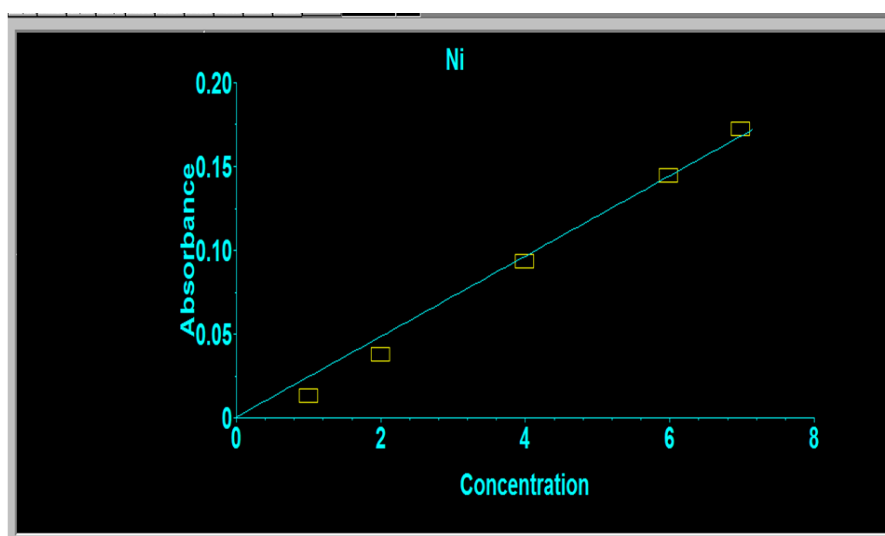
### II.1 Spectrométrie Absorption atomique (SAA)

La spectrométrie d'absorption atomique permet de quantifier les éléments métalliques en solution. Chaque élément a un nombre spécifique d'électrons associés à son noyau. La configuration orbitale normale, la plus stable des électrons est appelée état de base. Lorsqu'une énergie est fournie à un atome, ce dernier l'absorbe et adopte une configuration électronique appelée état d'excitation. Cet état est instable et l'atome retourne immédiatement à son état de base libérant ainsi une énergie lumineuse. Lors du procédé d'absorption atomique, l'énergie fournie à

l'atome provient d'une source lumineuse appelée lampe à cathode creuse. L'atome dans son état de base absorbe l'énergie lumineuse à une longueur d'onde spécifique et passe à un état d'excitation.

La lampe à cathode creuse émet le spectre lumineux spécifique de l'élément à analyser. La cathode de la lampe est composée uniquement de l'élément dont le spectre lumineux doit être produit. Un potentiel électrique est appliqué entre l'anode et la cathode, ce qui a pour effet d'ioniser le gaz de remplissage contenu dans la lampe. Le gaz ionisé fournit l'énergie nécessaire à la vaporisation d'atome de métal. Ces ions vont ensuite entrer en collision avec les atomes métalliques. Ce qui les fait passer à un état d'excitation. Ils retournent aussitôt à leur état de base, ce qui produit l'énergie lumineuse désirée.

L'échantillon à analyser est en solution. Celle-ci est aspirée au moyen d'un capillaire par le nébuliseur. A l'orifice du nébuliseur, du fait de l'éjection d'un gaz à grande vitesse, il se crée une dépression (effet Venturi). La solution d'analyse est alors aspirée dans le capillaire et à la sortie, elle est pulvérisée en un aérosol constitué de fines gouttelettes. Cet aérosol pénètre alors dans la chambre de nébulisation dont le rôle est de faire éclater les gouttelettes et d'en éliminer les plus grosses. Ce brouillard homogène pénètre alors dans le brûleur, puis dans la flamme. Au seuil de la flamme, le solvant de la gouttelette est éliminé, reste les sels ou particules solides qui sont alors fondus, vaporisés puis atomisés. La flamme air-acétylène est la plus répandue et permet de réaliser le dosage de nombreux éléments. Sa température est de 2500 °C environ. La flamme N<sub>2</sub>O/acétylène (protoxyde d'azote) est utilisée pour certains éléments qui forment des oxydes réfractaires et qui sont moins atomisés par la flamme air/acétylène



**Figure 3 :** Etalonnage du Nickel par spectroscopie absorption atomique.

**II.1.a) Manipulation et mesure**

Les éléments contenus dans les échantillons sont dosés à l'aide d'un appareil d'absorption atomique type Perkin Elmer Analyst 200. Afin de pouvoir réaliser le dosage, il est nécessaire de procéder à la minéralisation de l'échantillon. L'échantillon X%/support est pesé puis solubilisé dans 3 mL d'acide chlorhydrique, 5 mL d'acide nitrique et 1 mL d'acide fluorhydrique. La minéralisation s'effectue pendant 1 h

Pour déterminer la concentration de Nickel(Ni), la longueur d'onde 318.40 nm et la gamme de linéarité des solutions étalons varie entre de 0 à 7 mg.L<sup>-1</sup> ont été utilisés. Six solutions étalons ont été préparées : 1, 2, 3, 4,5 et 6 mg.L<sup>-1</sup>. La figure 3 représente l'étalonnage du Nickel .

**II.2 Mesure de surfaces spécifiques et volumes poreux (BET)****II.2.a) Principe**

La méthode utilisée pour déterminer la surface spécifique est l'étude des isothermes d'adsorption-désorption d'azote, à sa température d'ébullition (77,4 K). Cette technique consiste à déterminer le volume d'une monocouche de molécules gazeuses adsorbées sur le solide à étudier. La surface de la monocouche étant égale à celle du solide, il suffit de connaître ce volume pour obtenir l'aire spécifique S de l'échantillon.

$$S = \frac{V_m N_A S'}{V_M m}$$

S : Surface spécifique (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)

V<sub>m</sub> : Volume de gaz adsorbé correspondant à une monocouche (m<sup>3</sup>)

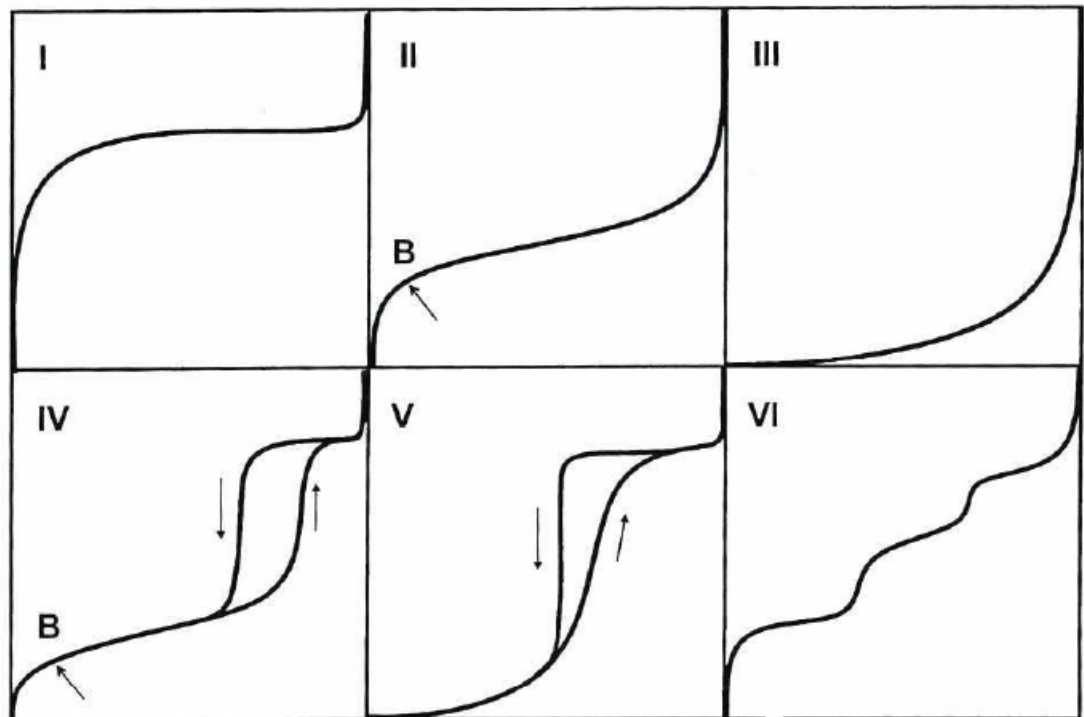
N<sub>A</sub> : Nombre d'Avogadro (N<sub>A</sub>= 6.022 10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup>)

S' : La surface occupée par une molécule de gaz (pour N<sub>2</sub>, S' = 16.2 10<sup>-20</sup> m<sup>2</sup>)

V<sub>M</sub> : Le volume molaire de l'azote (m<sup>3</sup>. mol<sup>-1</sup>) et m la masse de l'échantillon en (g).

La mesure commence aux faibles valeurs de pression relative, et la quantité d'azote qui s'adsorbe sur la surface du matériau est mesurée. La dépendance entre le volume adsorbé et la pression à laquelle il s'adsorbe représente l'isotherme d'adsorption. En mesurant en sens inverse les quantités d'azote qui restent adsorbées aux pressions décroissantes, nous avons l'isotherme de désorption. Généralement, ces deux isothermes ne sont pas superposables et présentent le phénomène d'hystérésis. En effet, si les pores ont des dimensions moyennes

(mésopores de plus de 2 nm et moins de 50 nm). La pression à laquelle le pore se remplira sera plus grande que celle à laquelle il se videra. La classification IUPAC décrit six types d'isothermes d'adsorption et quatre types d'hystérésis [2, 3]. Les isothermes et hystérésis sont représentés sur la figure 4.



**Figure 4:** Différents types d'isothermes d'adsorption-désorption, selon la classification de l'IUPAC.

- L'isotherme de type I est obtenu sur des solides microporeux ( $\emptyset$  poreux < 2 nm).

- Les isothermes de types II et III sont obtenus sur des solides non poreux ou macroporeux, pour lesquels le diamètre de pores est supérieur à 50 nm. Le type III est très rare et est lié à une chaleur d'adsorption quasiment nulle. Avant le point B (isotherme de type II, faibles valeurs de pressions relatives  $p/p^\circ$ ), une monocouche de molécule d'azote se constitue sur le solide.

Au-delà de ce point, à des pressions plus élevées, on observe une adsorption multicouche. La section quasi-linéaire du graphe correspond à l'augmentation progressive de l'épaisseur de la couche d'azote adsorbée qui continue jusqu'à ce que la pression de condensation soit atteinte. L'adsorption sur ce substrat est totalement réversible.

- Les isothermes de types IV et V sont obtenus en présence de solides mésoporeux ( $2 < \emptyset$  poreux  $< 50\text{nm}$ ). Le saut apparaissant aux hautes valeurs de pressions relatives est lié au phénomène de condensation capillaire (remplissage de la mésoporosité). Une fois les pores remplis, l'adsorption continue à la surface du solide. Le phénomène inverse a lieu à une pression différente lors de la désorption.

Les isothermes peuvent être décrites par différentes équations, les plus utilisées étant l'équation BET (Brunauer, Emmet, Teller) [3] ou le modèle de Langmuir, mieux adapté pour des solides microporeux. Pour les solides mésoporeux la surface spécifique est déterminée en traçant l'isotherme BET

$$\frac{\frac{P}{Ps}}{Va \cdot \left(1 - \frac{p}{ps}\right)} = \frac{1}{Vm \cdot C} + \frac{(C - 1)}{Vm \cdot C} \cdot \frac{P}{Ps}$$

**Va** = Volume d'azote adsorbé (en  $\text{cm}^3/\text{g}$  STP).

**Vm** = Volume de gaz adsorbé correspondant à une monocouche (en  $\text{cm}^3$  STP).

**P** = Pression.

**Ps** = Pression saturante du gaz à température d'adsorption.

**C** = Constante numérique.

La forme mathématique de cette équation est une droite sur un domaine de pression relative entre 0.05 et 0.3, mais qui peut varier en fonction du système étudié. Au-delà de ces limites, l'adsorption multicouche devient très importante et la représentation graphique sera une courbe. Sur la partie



linéaire, en déterminant l'ordonnée à l'origine  $a = \frac{1}{VmC}$  et la pente de la droite, le volume d'azote gazeux équivalent à une monocouche qui s'adsorbe à la surface et se calcule avec :

$$Vm = \frac{1}{a + b}$$

La valeur de la constante C, déterminée à l'aide de la relation  $C = \frac{b}{a} + 1$ , donne une indication sur l'énergie d'adsorption des molécules de la première couche (elles sont proportionnelles). Si la constante C est élevée, l'adsorption des molécules gazeuses se fera d'avantage pour réaliser d'abord la monocouche et seulement après débutera l'adsorption multicouches.

L'adsorption-désorption d'azote permet aussi de tirer des informations concernant la distribution poreuse des matériaux ; en effet, à l'intérieur d'un pore de faible dimension, un gaz se condense à une pression relative (rapport P/P<sub>0</sub>) inférieure à l'unité. A. Zsigmondi fut le premier à utiliser cet effet pour estimer la taille des pores [3]. Toutes les méthodes sont basées sur l'équation de Kelvin ; dans l'hypothèse de pores cylindriques, ouverts d'un côté nous avons :

$$\ln\left(\frac{p}{P_0}\right) = \frac{2\gamma V_M}{RT r}$$

$\gamma$  = Coefficient de tension superficielle ( $8.85 \cdot 10^{-3}$  J. m<sup>-2</sup>) pour l'azote.

$V_M$  = Volume molaire du liquide ( $3.471 \cdot 10^{-2}$  L. mol<sup>-1</sup>) pour l'azote.

$r$  = Rayon du ménisque de liquide (signe négatif pour l'adsorption).

$R$  = Constante des gaz parfaits ( $8.314$  J. K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>).

$T$  = Température (K).

La mesure commence aux faibles valeurs de pression d'azote qui va se condenser et remplir d'abord les pores les plus petits. A la pression de vapeur saturante tous les pores seront remplis. Chaque incrément de pression entraîne l'adsorption d'une nouvelle quantité d'azote (dans le domaine P/P<sub>0</sub> = 0.42-1), dans des pores de diamètres de plus en plus grands ; la méthode nous permet donc de calculer le volume poreux en fonction de la taille des pores. Un modèle très utilisé a été développé par Barret, Joyner et Hallenda (la méthode BJH).

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

$$d = \frac{4.V}{S} \cdot 10^4$$

$d$  = diamètre moyen (Å)

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

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



**Figure 5** : : Appareil d'adsorption/désorption d'azote.

### **II.3 Diffractions des rayons X (DRX)**

#### **II.3.a) Principe**

Cette technique est l'une des plus utilisées pour caractériser les diverses phases cristallines présentes dans un composé. La méthode consiste à envoyer sur l'échantillon solide un faisceau de rayon X de longueur d'onde  $\lambda$  bien définie, du même ordre de grandeur que les distances interatomiques, les rayons X sont alors diffusés par les atomes. Si ceux-ci sont ordonnés en une structure cristalline, les rayons diffusés interfèrent et provoquent le phénomène de diffraction.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un diffractogramme géométrie  $\theta$ - $\theta$ . Celui-ci est constitué d'une anode de cuivre ( $\lambda_{K\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$ ) et d'un monochromateur arrière en graphite qui permet l'élimination du rayonnement  $K\beta$  et de la fluorescence éventuelle. La préparation de l'échantillon consiste à le broyer afin d'obtenir une poudre fine. Cette poudre est ensuite déposée sur un porte échantillon ou sur un wafer de silicium pur dans le cas de faibles masses (5 mg à 20 mg d'échantillon). L'ensemble est alors maintenu au milieu de la chambre du diffractomètre grâce à un aimant. Le porte échantillon tourne autour d'un axe vertical afin que les cristallites soient orientées d'une manière aléatoire et qu'ainsi aucune direction de diffraction ne soit privilégiée. Les conditions d'analyse peuvent être modifiées (domaine de l'angle d'incidence des rayons X, pas et durée d'acquisition) de façon à affiner les diffractogrammes obtenus.

Il est possible d'estimer la taille moyenne des cristallites à partir de l'élargissement des pics de diffraction selon la relation de Scherrer

$$d = \frac{k \lambda}{\beta \cos\theta}$$

Où  $d$  est la taille moyenne des cristallites (Å),  $k$  la constante de Scherrer (fonction de la forme des cristallites),  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau incident (Å),  $\beta$  la largeur intégrale corrigée des effets de l'appareillage (rad) et  $\theta$  l'angle de Bragg.

Pour avoir une bonne précision, nous appliquons la correction pour la longueur instrumentale du diffractomètre selon la formule de Warren[4].

$$B = \sqrt{B_{EXP}^2 - B_{INST}^2}$$

avec  $B_{inst}$  déterminée à l'aide d'une référence bien cristallisée, LaB6 (INIST) Les diffractogrammes sont enregistrés à température ambiante dans le domaine de  $2\theta$  compris entre  $10^\circ$  et  $80^\circ$  avec un pas de  $0,04^\circ$  et un temps d'acquisition de 2 s.



**Figure 6** : Appareil de Diffraction des Rayons X (DRX).

## II.4 Étude par Réduction à Température Programmée RTP

### II.4.a) Principe

En présence d'un agent réducteur, un oxyde peut se réduire en formant principalement de l'eau et un sous oxyde. Si les conditions opératoires le permettent, la réaction peut être totale :



Dans le cas où le degré d'oxydation du métal est supérieur à un, la réduction totale peut se dérouler en plusieurs étapes (une étape par degré d'oxydation).

La RTP permet de suivre le comportement d'un échantillon solide sous atmosphère réductrice. Le principe de cette analyse consiste à balayer l'échantillon par un flux d'hydrogène dilué dans

l'argon. Le suivi de la quantité d'hydrogène consommée en fonction de la température permet le tracé d'un profil RTP et l'évaluation du taux de réduction de l'échantillon analysé.

#### **II.4.b) Conditions expérimentales**

Les analyses RTP ont été réalisées sur un AMI-200 de marque ZETON ALTAMIRA. L'acquisition des courbes RTP des solides s'est faite entre 25 et 900 °C avec une rampe de température de 50 °C.min<sup>-1</sup>. Le gaz de réduction est un mélange à 5 % d'hydrogène dans de l'argon. Le dispositif est composé d'un détecteur à conductivité thermique (qui permet de détecter et de quantifier la quantité d'hydrogène), d'un système d'injection de gaz constitué de débitmètres massiques et de plusieurs vannes trois voies et six voies (permettant de contrôler avec précision le débit et la circulation du flux gazeux), d'un four, d'un saturateur muni d'un manteau chauffant, d'un piège à eau (pour protéger le détecteur de l'eau formée au cours de la réduction) et d'une station nulle (pour calibrer la consommation d'hydrogène). L'échantillon à analyser est placé dans un tube en quartz en forme U. La masse prélevée est fonction de la quantité d'espèces réductibles présente dans le solide.

**Température programmée** : Cette étape correspond à l'analyse proprement dite de la réductibilité de notre solide. Le mélange gazeux (5 % H<sub>2</sub>/Ar) balaie l'échantillon avec un débit de 30 mL.min<sup>-1</sup>.

La quantité d'hydrogène consommée est mesurée à l'aide du catharomètre (**figure 7**). Un catharomètre est constitué de deux thermistances parcourues par un courant électrique continu de tension fixe.

**Calibrage** : Cette dernière étape permettant la calibration du détecteur à chaque analyse a été effectuée. Pour cela, cinq quantités connues d'hydrogène (pulses de calibration) sont envoyées directement sur le catharomètre. La moyenne des intensités des cinq signaux associés à la quantité d'hydrogène permet de calibrer le détecteur et de pouvoir déterminer la quantité d'hydrogène détectée à un instant t.



**Figure 7** : dispositif de Réduction en Température Programmée.

À la suite des analyses, le signal est traité afin de déterminer la quantité d'hydrogène consommé. Pour cela, dans un premier temps, nous mesurons par intégration les aires des signaux associés à chaque pulse de calibration. Le rapport entre la valeur moyenne de ces aires et la quantité d'hydrogène contenue dans chaque pulse permet de déterminer la quantité d'hydrogène correspondant à l'ensemble ou à une partie du signal détecté lors de la réduction du solide (valeur obtenue après intégration du profil RTP obtenu). Ces intégrations permettent de réaliser une étude quantitative de la réductibilité des solides. Il est donc possible de déduire la quantité de l'hydrogène consommé expérimentalement et ramenée à 1 g de catalyseur.

## **II.5 Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge à Transformer de Fourier (IRTF).**

### **II.5.a) Principe**

Le principe de la spectroscopie infra-rouge consiste à irradier un échantillon par un rayonnement infra-rouge dont l'énergie associée est de quelques kilojoules par mole. Cette dernière est suffisante pour provoquer des transitions entre niveaux énergétiques rotationnels et vibrationnels des molécules. Les vibrations moléculaires, stretching, (élongation) et bending (déformation) absorbent une énergie variable selon la nature des atomes et la force des liaisons mises en jeu. De ce fait, toutes les bandes d'absorption seront les signatures caractéristiques de fonctions chimiques.

### **II.5.b) Conditions expérimentales**

Les analyses IRTF ont été réalisées à température ambiante sur un spectromètre BRUKER Equinox 55 FTIR équipé d'un détecteur DTGS. Les spectres sont enregistrés dans la gamme 4000

à  $400\text{cm}^{-1}$  avec une accumulation de 32 scans et une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Pour la caractérisation des solides calcinés, les analyses ont été réalisées en mode transmission et les échantillons ont été préalablement pastillés. Ainsi, 200 mg de KBr et 1mg de solide sont mélangés puis pressés à  $10\text{ tcm}^{-2}$ . La pastille obtenue est fixée sur le porte échantillon et placée dans l'appareil sous atmosphère ambiante. Tous les spectres sont présentés en absorption après avoir soustrait le signal de la référence (KBr).



**Figure 8 :** Spectrophotomètre infrarouge.

## **II.6 Mesure de l'acidité par Infrarouge à Transformée de Fourier**

### **II.6.a) Principe:**

L'acidité d'un oxyde métallique peut être suivie par l'adsorption de molécules sonde à la surface. Le suivi peut se faire par spectroscopie infrarouge dans la région des bandes de vibration d'élongation ou de vibration des molécules adsorbées. La pyridine est une molécule basique ( $pK_a = 5,2$ ) qui s'adsorbe fortement. Grâce à cette molécule on peut quantifier à la fois les sites de Brønsted et de Lewis. Par contre elle présente une faible sensibilité à la force des sites, ce qui présente un inconvénient. La pyridine forme avec les molécules accepteuses d'électrons des complexes par liaison de coordination ce qui donne la formation de la pyridine

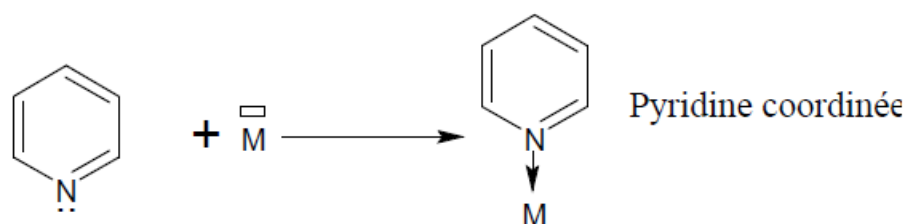


Schéma 9 : formation de pyridine coordonnée.

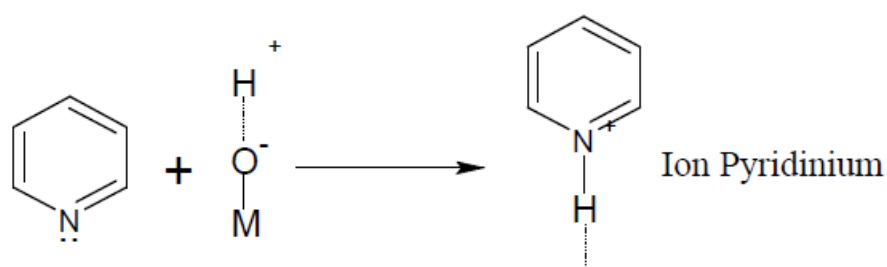


Schéma 10 : formation de l'ion pyridinium.

Tableau 8 : Fréquences d'adsorption pour les différentes formes de complexation de la Pyridine.

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

La pyridine permet donc de bien différencier les espèces protonées (acidité de Brønsted), des espèces coordonnées (acidité de Lewis). Elle nous renseigne sur la force de l'acidité de Lewis, tandis que l'intensité de la vibration à 1450 cm-1 donne une approche sur le nombre de ces sites.

### II.6.b) Aspect quantitatif

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

$$A = \frac{\epsilon \times n}{s}$$

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

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

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

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

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

En utilisant des valeurs de  $\epsilon$  obtenus au laboratoire ou disponibles dans la littérature ( $\epsilon=1,3$  pour les sites de Brønsted et  $\epsilon=1.28$  pour les sites de Lewis), la surface  $A$  d'une bande est suivie en fonction de la quantité de la molécule injectée et donc de ce fait la quantité de pyridine adsorbée à la surface peut être mesurée

### II.6.c) Protocole

Les catalyseurs étudiés sont dans un premier temps broyés dans un mortier puis pressés ( $\sim 1,5 \text{ tonne/cm}^2$ ) pour former une pastille de  $2 \text{ cm}^2$  et de 10 à 20 mg. Cette pastille est ensuite placée sur le porte pastille et introduite dans la cellule. Elle subit par la suite une activation comme suit :

Après la procédure d'activation, l'échantillon est ramené à la température ambiante et le spectre de référence est alors enregistré. Le système est mis sous vide, puis la pyridine est injectée à la température ambiante (1 Torr), puis le système est chauffé à  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 15 minutes. L'élimination totale de la pyridine faiblement adsorbée est réalisée pendant 15 minutes sous vide secondaire à la température ambiante. Ensuite, le catalyseur subit une thermodésorption progressive à partir de  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  jusqu'à  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  avec un pas de  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  tous les 15 minutes. Afin de mesurer le nombre total de sites acides de Brønsted et de Lewis, une soustraction de spectre se fait entre le spectre enregistré à différentes températures et le celui de référence. Les forces des sites acides s'identifient par le fait qu'un site fort retiendra la base à haute température, inversement un site faible ne retient cette base qu'à faible température. La concentration des sites de Lewis respectivement de Brønsted capables de retenir la pyridine à la température de désorption considérée est calculée à partir de l'aire normalisée de la bande située à  $1620 \text{ cm}^{-1}$  respectivement à  $1545 \text{ cm}^{-1}$  en utilisant les coefficients d'extinction préalablement déterminés.



Les spectres sont enregistrés à la température ambiante dans un domaine de région compris entre 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  avec un spectrophotomètre NEXUS- Nicolet à transformation de fourrier (résolution 4  $\text{cm}^{-1}$ ). Le logiciel OMNIC a été utilisé pour traiter les spectres.

### **III Protocoles et dispositifs expérimentaux**

#### **III.1 Réaction de condensation aldolique**

##### **III.1.a) Description de l'appareillage**

La réaction de condensation de furfural avec l'acétone est effectués dans un ballon bicol de 250 mL, équipé d'un septum, d'un réfrigérant à eau et d'un barreau aimanté. Le chauffage est assuré par un bain marie et la température est régulée à l'aide d'un thermocouple.

##### **III.1.b) Mode opératoire**

Dans les conditions standard de la réaction de condensation aldolique, 8.5 g de Furfural (préalablement distillé), 2,56 g d'acétone, 150 ml d'eau distillée sont introduits dans le ballon, le mélange est refroidit à 10 °C ensuite à l'aide d'une pipette doseuse on ajoute 3,75 mL d'une solution de NaOH .Après avoir augmenté la température à 25 °C, le système est Maintenu sous agitation pendant 4 h.A la fin, La phase organique est séparée de la phase aqueuse avec l'acétate d'éthyle et l'eau saturé en NaCl à l'aide d'une ampoule à décanter .La phase organique est récupérée et lavée avec l'eau distillée .puis une quantité de  $\text{MgSO}_4$  est ajoutée avant l'évaporation du solvant (l'acétate d'éthyle) à l'aide d'un rot à vapeur .  
Le produit final est ensuite analysé par GC/MS et par RMN.

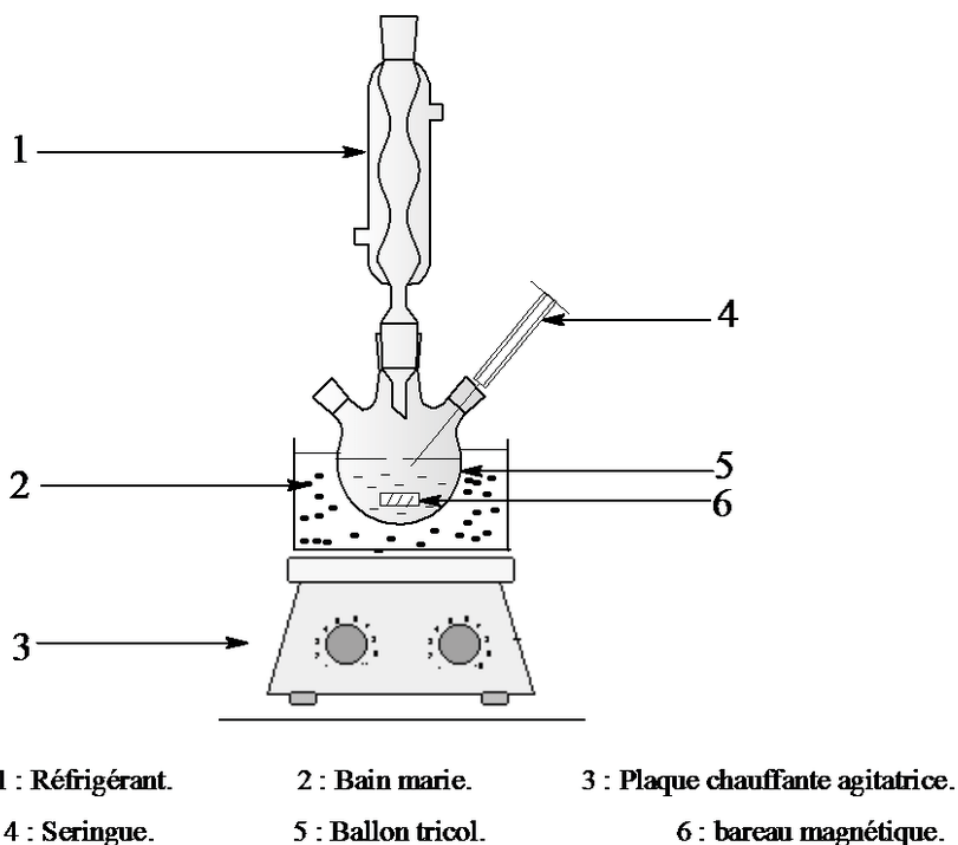


Figure 9 : Le montage de la réaction de condensation aldolique.

### III.2 Réacteur en mode batch pour l'hydrodésoxygénation du FAF

#### III.2.a) Description de l'appareil

Le réacteur employé pour la réalisation des tests d'hydrodésoxygénation en batch est un réacteur Parr (modèle 4848) en acier inoxydable, de 160 mL de volume. Il est équipé d'un manomètre (1), d'un disque de rupture (2) et d'une sonde de température (3). Le réacteur est aussi équipé d'une entrée de gaz (4), d'une vanne de prélèvement (5) reliée à un tube plongeant (6) et d'une vanne de purge qui permet d'évacuer la pression résiduelle à la fin de la réaction. La vitesse d'agitation et le chauffage sont contrôlés via un boîtier de régulation (Figure10).

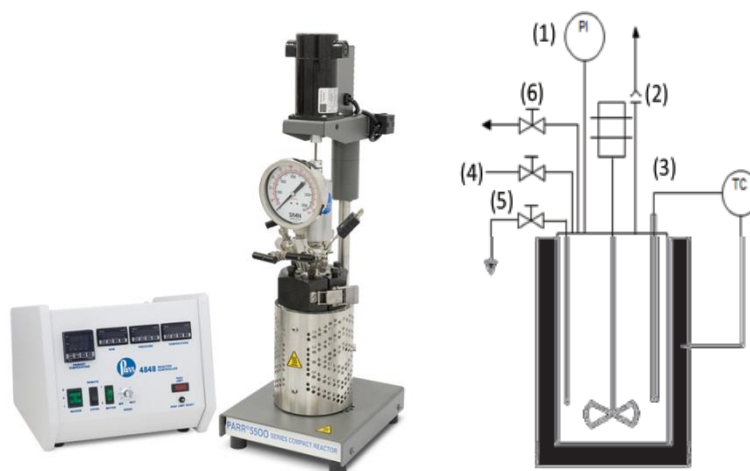


Figure 10 : Réacteur en batch employé pour l'hydrodésoxygénation du FAF.

### III.2.b) Mode opératoire

Le réacteur est chargé avec 0,5 g de FAF, 40 ml de méthanol sont introduits à température ambiante dans la cuve avec une masse de catalyseur (0,1 g). L'autoclave est ensuite assemblé et fermé par serrage de six vis. Le réacteur est ensuite purgé trois fois avec 10 bar d'azote, puis pressurisé sous 20 bar d'hydrogène. Enfin, le système est chauffé sous agitation (1000 tpm) jusqu'à la température désirée. A la fin de la réaction, le réacteur est refroidi à température ambiante. L'autoclave est ensuite purgé de la pression résiduelle. Les produits réactionnels sont filtrés afin de récupérer la phase liquide et l'analyser par chromatographie en phase gazeuse couplée avec spectrométrie de masse (GC-SM).

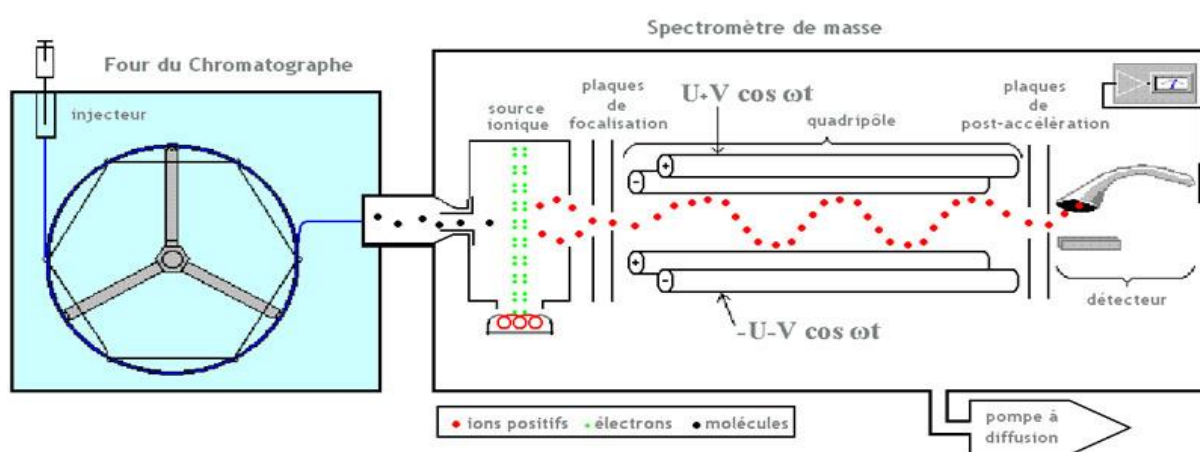
### III.2.c) Identifications des produits de réactions Analyse chromatographique en phase gaz couplée à la spectroscopie de masse (GC-MS)

#### Principe

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une méthode séparative parmi les plus employées car elle allie rapidité et efficacité de séparation. Elle permet d'analyser qualitativement et quantitativement des mélanges complexes de gaz ou de composés qui peuvent être volatilisés sans être décomposés. Le mélange de composés est introduit à l'aide d'une seringue de façon à ce qu'il entre dans la colonne sous forme de vapeur. La phase mobile est un gaz chimiquement inerte, appelé gaz vecteur. Celui-ci entraîne avec lui le mélange de composés à travers la colonne qui contient une phase stationnaire. Les composés du mélange traversent la colonne à des vitesses différentes. Lorsqu'ils arrivent à la sortie de la colonne, ils sont soumis à un détecteur qui transmet

un signal électrique à un enregistreur. Les résultats apparaissent sur le chromatogramme sous forme de pics. Le schéma général d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur à spectrométrie de masse GC-M est représenté sur la figure 7.

La MS est une technique de détection extrêmement sensible qui permet de caractériser les structures chimiques des molécules organiques identifiées par CPG. Le principe d'une MS consiste à ioniser un composé organique en le soumettant à un bombardement électronique de 70 eV. L'ion ainsi obtenu, appelé ion moléculaire ou ion parent, permet la détermination de la masse molaire du composé. Il peut alors se fragmenter par rupture de certaines liaisons chimiques, formant ainsi des ions fragments de masse inférieure qui peuvent à leur tour se fragmenter. Ces derniers sont ensuite accélérés par un champ électrique, puis séparés en fonction de leur rapport masse/charge ( $m/e$ ) par l'application d'un champ magnétique avant d'être collectés par un détecteur. L'ensemble de ces ions fragments constitue le spectre de masse qui donne leur abondance relative en fonction de leur rapport  $m/e$  et dont la lecture permet l'identification de la structure moléculaire.



**Figure 11 :** Schéma général d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur à spectrométrie de masse GC-MS.



**Figure 12:** L'appareil de chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (BRUKER Scion SQ).

### **III.2.d) Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)**

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

**Références**

1. Fogassy, G., et al., From biomass to bio-gasoline by FCC co-processing: effect of feed composition and catalyst structure on product quality. *Energy & Environmental Science*, 2011. **4**(12): p. 5068-5076.
2. Gregg, S. and A. KSW SING, *Surface Area and Porosity* Academic Press, 1982, London.
3. Brunauer, S., P.H. Emmett, and E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 1938. **60**(2): p. 309-319.
4. Warren, B., X-ray diffraction methods. *Journal of applied physics*, 1941. **12**(5): p. 375-384.

CHAPITRE III :  
CARACTÉRISATION  
DES CATALYSEURS  
SYNTHÉTISÉS

## Chapitre III : Caractérisation des Catalyseurs

### Résumé

Dans cette partie de notre travail, nous discuterons et exploiterons les résultats des différentes analyses physico-chimiques pour :

- ✓ Les oxydes simple  $\text{SiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$  ainsi que les oxydes mixtes  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  avec les rapports molaires Si/Zr de 1 ; 3 ; 5
- ✓ Les matériaux à base de Nickel supportés sur les oxydes précédemment cités.
- ✓ Les matériaux à base de Nickel supportés sur les matériaux mésoporeux (SBA-15, Sn-SBA-15).

Les méthodes de préparation des différents matériaux sont détaillée dans le chapitre 2. et pour déterminer leurs propriétés physicochimique nous avons fait appel à :

- L'analyse par spectrométrie absorption atomique afin de vérifier la quantité réelle du métal déposée.
- La détermination de la surface spécifique par adsorption de l'azote en utilisant la méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET).
- La diffraction des rayons X (DRX).
- L'analyse spectroscopique d'Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).
- La mesure de l'acidité par adsorption de pyridine suivie par adsorption de pyridine suivie par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).
- La réduction en température programmée (TPR).



**I. Partie 1 : Caractérisation des oxydes (supports)**

Une série d'oxydes de type SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>(x) avec un rapport molaire Si / Zr = 1, 3 ou 5 a été préparée par une méthode sol-gel selon le protocole décrit dans le chapitre II. Les oxydes SiO<sub>2</sub> – ZrO<sub>2</sub> sont notés Si-Zr (x), ou x indique la valeur Si/Zr.

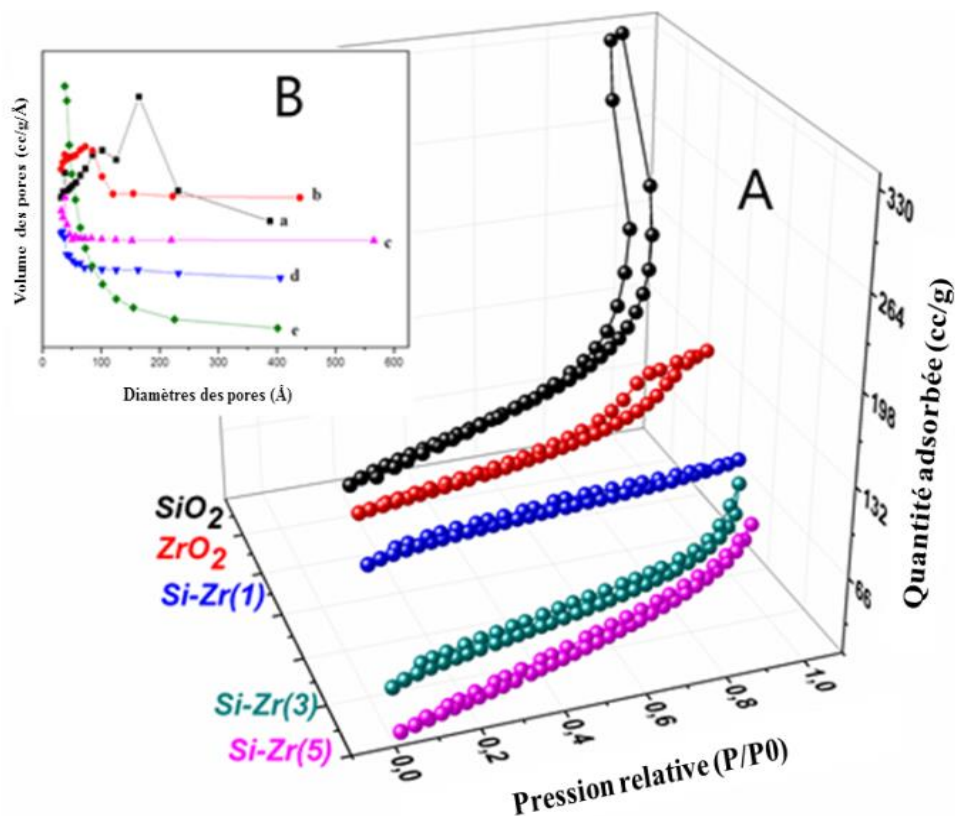
**I.1) Analyse texturale**

Les surfaces, les diamètres de pores et les volumes d'oxydes de Si-Zr ont été mesurés, comparés à SiO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub> et regroupés dans le tableau 9.

Les isothermes d'adsorption-désorption N<sub>2</sub> de tous les matériaux sont de type IV (Figure 13(A)) selon le classement IUPAC [1]. Ces isothermes sont caractéristiques des matériaux mésoporeux. Ceci est confirmé par les distributions de tailles de pores (Figure 13(B)) où les tailles de pores sont supérieures à 30 Å et vont jusqu'à 70 Å pour les matériaux Si-Zr et 165 Å pour SiO<sub>2</sub>. Néanmoins, les oxydes de Si-Zr ont des pores plus petits que le SiO<sub>2</sub>. Par ailleurs, la boucle d'hystérésis de SiO<sub>2</sub> est de type H3 indiquant la présence d'agrégats en forme de plaques formant des pores en forme de fente tandis que les boucles d'hystérésis de Si-Zr sont de type H4 indiquant la présence de pores étroits en forme de fente, avec des vides internes de forme irrégulières et distributions granulométriques large, sphères creuses à parois composées de silice mésoporeuse ordonnée.

**Tableau 9** : Surfaces spécifiques, volumes poreux et diamètres des pores des différents supports.

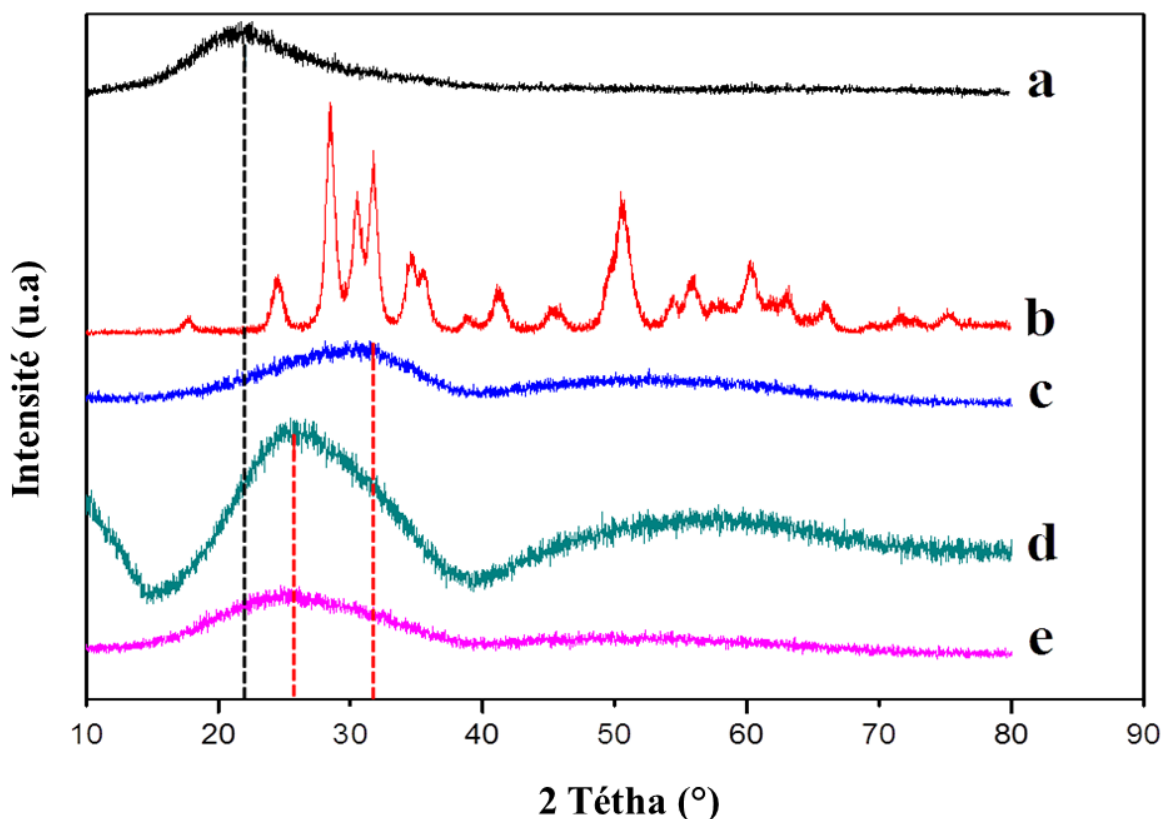
Matériau	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>p</sub> (Å)
SiO <sub>2</sub>	97	0.34	165
ZrO <sub>2</sub>	45	0.08	73
Si-Zr (1)	78	0.06	38
Si-Zr (3)	228	0.09	30
Si-Zr (5)	305	0.04	38



**Figure 13 :** Isothermes d'adsorption de N<sub>2</sub> avec la distribution BJH des tailles des pores pour les différents supports.

### I.2) Analyse structurale

Les spectres des diffractions des rayons X pour les supports. La figure 14 montre que SiO<sub>2</sub> a une structure amorphe avec une large bande ayant un maximum à  $2\theta = 22^\circ$  (figure 13.a). Le diffractogramme de ZrO<sub>2</sub> (figure 13.b) présente des pics de diffraction à  $2\theta = 24.1^\circ, 28.2^\circ, 31.4^\circ, 35.2^\circ, 50.2^\circ$  et  $60.3^\circ$  indiquant une structure parfaitement cristalline correspondant à la phase monoclinique (m-ZrO<sub>2</sub>) [2, 3]. Tous les diffractogrammes d'échantillons de Si-Zr (Figure 14) sont caractéristiques de structures amorphes similaires à celle de SiO<sub>2</sub>. Cependant, les maximums de bande se sont déplacés vers les  $2\theta$  les plus élevés. Ce décalage est similaire pour les échantillons Si-Zr (3) et si-Zr (5) alors qu'il est plus important pour Si-Zr (1). Ces résultats suggèrent que ZrO<sub>2</sub> est dispersé dans la matrice SiO<sub>2</sub>.



**Figure 14 :** Diffractogrammes des différents supports calcinés : a SiO<sub>2</sub>; b ZrO<sub>2</sub>; c Si-Zr(1); d Si-Zr(3); e Si-Zr(5).

### I. 3) Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

**La figure 15 représente** les différents spectres IRTF pour les différents supports.

Les résultats révèlent que les bandes d'absorption Les spectres Si-Zr montrent une nouvelle bande à 3400 cm<sup>-1</sup> correspondant à la vibration de groupes hydroxyles isolés M-OH (M = Si ou Zr) [4, 5], des bandes à 1080 cm<sup>-1</sup> en raison de la vibration d'élongation asymétrique des liaisons Si – O – Si, et la bande à 800 cm<sup>-1</sup> dû à une structure de liaisons Me – O.[6-8], Il convient de noter que l'intensité de la bande de 800 cm<sup>-1</sup> diminue en augmentant la teneur en Zr. Cela indique que le nombre de Si-O diminue. Ils seraient remplacés par des liaisons Zr-O-Si. Ce résultat est révélateur de l'homogénéité des structures d'oxydes mixtes, confirmant que ZrO<sub>2</sub> est dispersé dans la matrice SiO<sub>2</sub> [9].

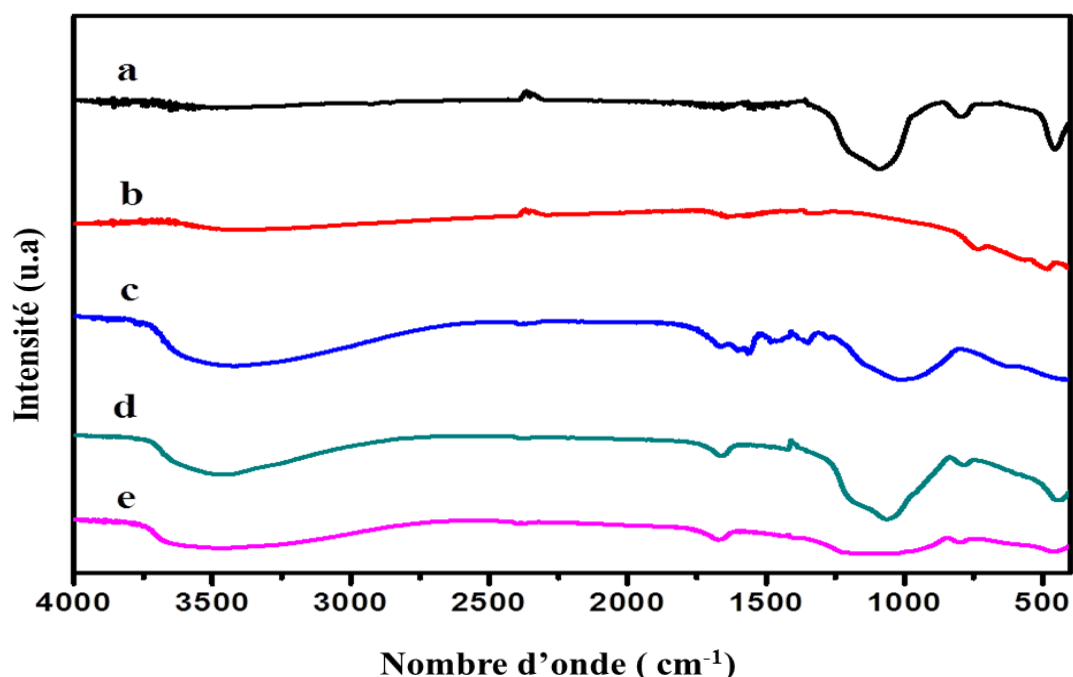


Figure 15 : Spectres de IR-TFdes supports par ATR. a SiO<sub>2</sub>; b ZrO<sub>2</sub> ;c Si-Zr(1);d Si-Zr(3);e Si-Zr(5).

## II. Partie 2 : Caractérisation des matériaux Ni/Si-Zr(X) synthétisés

### II.1) Analyse par Spectrométrie Absorption Atomique (SAA)

Les matériaux 5 Ni/Si-Zr(X) ont été analysés par Spectroscopie Absorption Atomique (SAA) afin d'identifier le pourcentage réel du Nickel déposé sur les supports. Le tableau 10 représente les résultats de cette analyse. D'après les résultats, le pourcentage réel est pratiquement identique au pourcentage théorique avec les supports SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> et Si-Zr(5) contrairement avec les deux autres supports (Si-Zr(1) et Si-Zr(3)).

Tableau 10 : Dosage par SAA de la teneur en Nickel des différents matériaux 25Ni/Si-Zr(X).

Matériau	% théorique en Ni	% Mesuré en Ni par SAA	Taux de dépôt de Nickel (%)
25Ni/SiO <sub>2</sub>	25	24	96
25Ni/ ZrO <sub>2</sub>	25	25	100
25/Si-Zr(1)	25	20	80

25/Si-Zr(3)	25	20	80
25/Si-Zr(5)	25	25	100

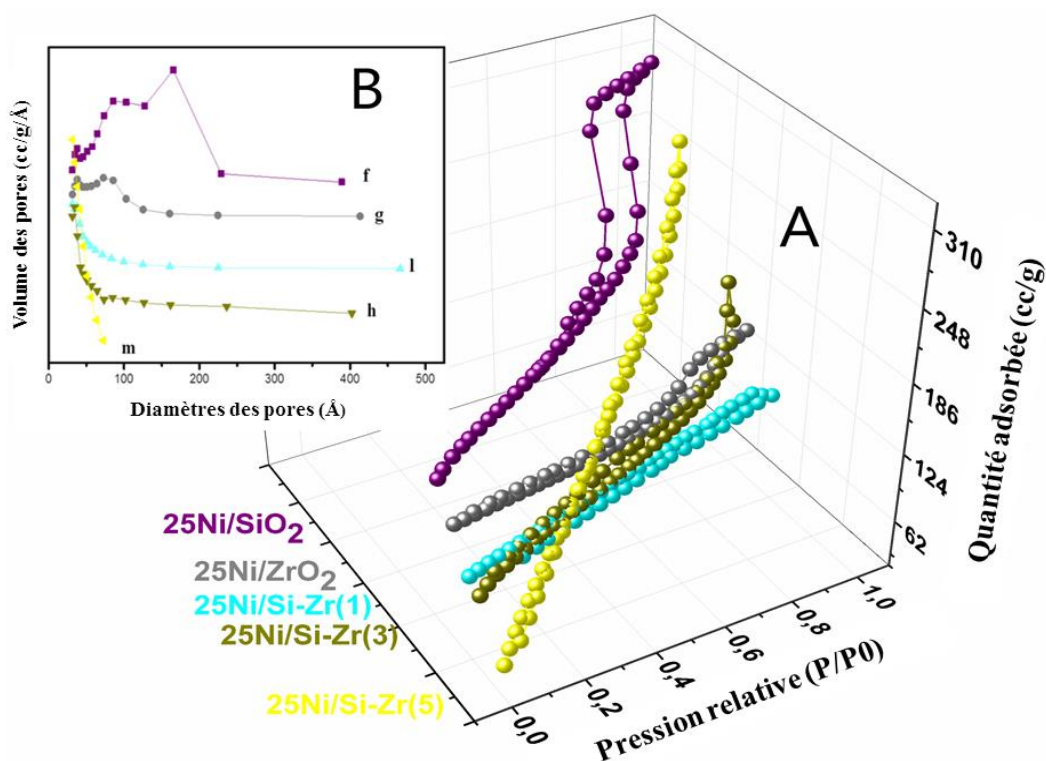
## II.2) Analyse texturale

Les différentes valeurs de la surface spécifique, du volume poreux et du diamètre moyen des pores sont données dans le **Tableau 11**.

**Tableau 11** : Surfaces spécifiques, volumes poreux et diamètres des pores des différents matériaux à base de Nickel supporté (25 Ni/Si-Zr(x)).

Matériaux	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>p</sub> (Å)	Taille de Ni (nm)
25Ni/SiO <sub>2</sub>	110	0.39	165	30
25Ni/ ZrO <sub>2</sub>	40	0.08	78	30
25 Ni /Si-Zr(1)	80	0.07	32	32
25 Ni /Si-Zr(3)	196	0.17	35	21
25 Ni /Si-Zr(5)	323	0.37	32	18

Les isothermes d'adsorption et les distributions de pores des matériaux Ni / Si-Zr (x) (**figure 16**) montrent que l'aspect structurel de Si-Zr n'est pas modifié après l'introduction de Ni.

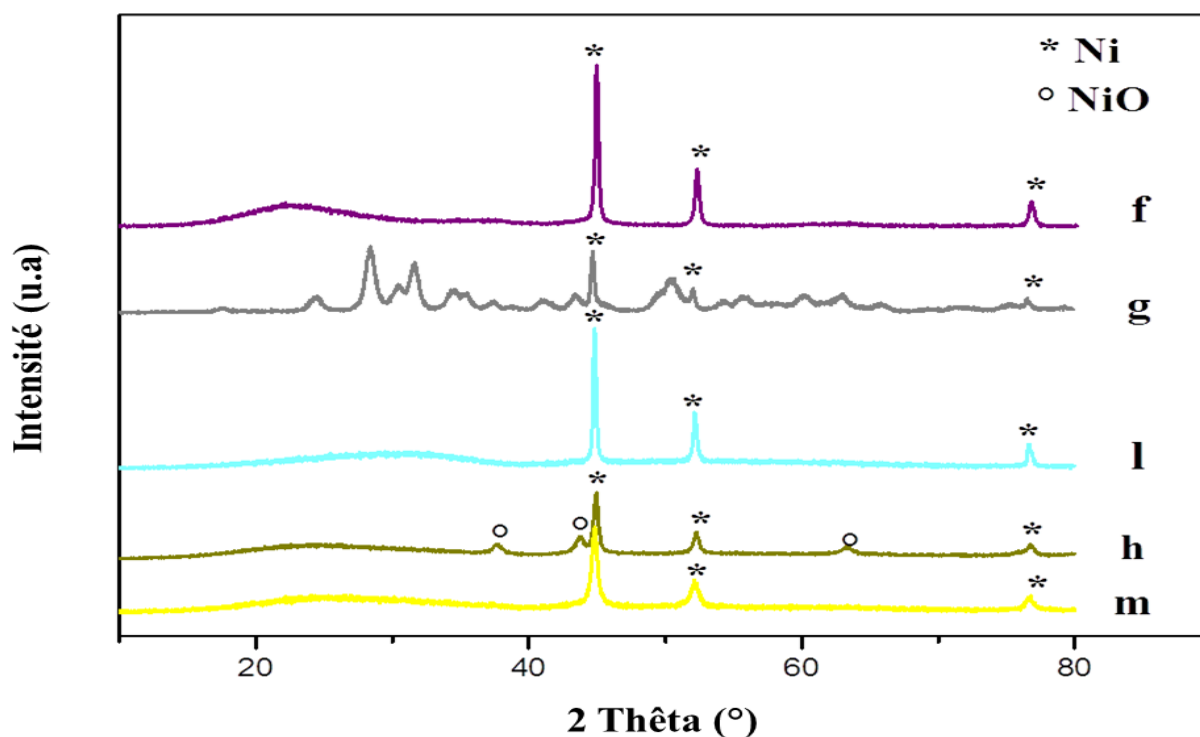


**Figure 16** : Isothermes d'adsorption de N<sub>2</sub> avec la distribution BJH des tailles des pores pour les différents matériaux : f 25 %Ni/SiO<sub>2</sub>; g 25 %Ni/ZrO<sub>2</sub>; l 25 %Ni/Si-Zr(1); h 25 %Ni/Si-Zr(3) ; m 25 %Ni/Si-Zr(5)

### II.3) Analyse structurale

La comparaison des diffractogrammes des catalyseurs 25 %Ni/Si-Zr (**figure 17**) avec différents rapports Si/Zr montre que tous les matériaux ont des pics de diffraction des espèces métalliques Ni à  $2\theta = 44,6^\circ, 52^\circ, 76,3^\circ$ . Cependant, le catalyseur à 25 % Ni / Si-Zr (3) présente des pics supplémentaires à  $2\theta = 37,2^\circ, 43,5^\circ, 63^\circ$  qui sont caractéristiques des espèces NiO. Les pics de NiO sont très faibles par rapport à ceux de Ni ce qui suggère que la proportion de NiO dans le catalyseur reste très faible par rapport au Ni. Ces résultats indiquent plutôt la présence d'une forte interaction métal-support qui conduirait à une déplétion électronique de Ni, en particulier la bande d. Afin de confirmer ce résultat, un H<sub>2</sub>-TPR a été réalisé sur le catalyseur 25 % Ni / Si-Zr (3). En effet, l'analyse a montré un pic à 170 °C attribué à la réduction du Ni mais aussi un pic large allant de 400 °C à 700 °C qui indique la présence d'espèces de NiO résiduelles confirmant la forte interaction métal-support.

De plus, les granulométries de Ni pour Ni / Si-Zr (3) et Ni / Si-Zr (5) sont bien inférieures à celles du Ni déposé sur les autres supports. Ils passent de 30 nm pour les catalyseurs Ni / SiO<sub>2</sub> et Ni / ZrO<sub>2</sub> à environ 21 nm pour le catalyseur Ni / Si-Zr (3) et 18 nm pour le catalyseur Ni / Si-Zr (5) (**tableau 11**). Il semble que la forte interaction métal-support augmente la dispersion du Ni sur les supports Si-Zr.



**Figure 17** : Diffractogrammes des différents matériaux : f 25 Ni/SiO<sub>2</sub>; g 25 Ni/ZrO<sub>2</sub>; l 25 Ni/Si-Zr(1); h 25 Ni/Si-Zr(3); m 25 Ni/Si-Zr(5).

#### II.4) Mesure d'acidité

À partir de ces résultats (**Tableau 12**) nous constatons que 25 % Ni / SiO<sub>2</sub> possède des sites acides Lewis contrairement aux sites acides de Brønsted qui n'ont pas été détectés même à de basses températures de dégazage. Cependant, les sites acides de Lewis sont faibles car ils ne retiennent pas la pyridine après un dégazage de seulement 200 ° C.

Le catalyseur à 25 % Ni / ZrO<sub>2</sub> a une très faible acidité globale et peut être décrit comme non acide.

Les échantillons Ni / Si-Zr à faible teneur en Zr, dans ce cas 25 % Ni / Si-Zr (3) et 25 % Ni / Si-Zr (5), ont des nombres de sites acides totaux comparables à celui de 25 % Ni / SiO<sub>2</sub>. Cependant, la nature et la force de ces sites acides sont largement modifiées puisque les deux catalyseurs ont des sites acides de Brønsted et des sites acides de Lewis avec des proportions presque égales. En

**Tableau 12** : Quantité des sites acides de Lewis (SAL) et de Brønsted (SAB) après évacuation de la pyridine à différentes température.

Matériaux	Quantification des sites acides (μmol.g <sup>-1</sup> )	Température (°C)			
		150	200	250	300
<b>25%Ni/SiO<sub>2</sub></b>	SAL	118.0	3.0	0.0	0.0
	SAB	3.0	3.0	0.0	0.0
	SAL + SAB	121.0	6.0	0.0	0.0
	SAL (%)	97.5	50.0	100.0	100.0
	SAB (%)	2.5	50.0	0.0	0.0
<b>25%Ni/ZrO<sub>2</sub></b>	SAL	4.0	0.0	0.0	0.0
	SAB	11.0	9.0	9.0	7.0
	SAL + SAB	15.0	9.0	9.0	7.0
	SAL (%)	26.7	0.0	0.0	0.0
	SAB (%)	73.3	100.0	100.0	100.0
<b>25%Ni/Si-Zr(1)</b>	SAL	17.0	14.0	9.0	7.0
	SAB	44.0	42.0	29.0	29.0
	SAL + SAB	61.0	56.0	38.0	36.0
	SAL (%)	27.9	25.0	23.7	19.5
	SAB (%)	72.1	75.0	76.3	80.5
<b>25%Ni/Si-Zr(3)</b>	SAL	56.0	13.0	12.0	13.0
	SAB	44.0	43.0	42.0	38.0
	SAL + SAB	100.0	56.0	54.0	51.0
	SAL (%)	56.0	23.2	22.2	25.5
	SAB (%)	44.0	76.8	77.8	74.5
<b>25%Ni/Si-Zr(5)</b>	SAL	48.0	9.0	11.0	14.0
	SAB	70.0	37.0	39.0	39.0
	SAL + SAB	118.0	46.0	50.0	53.0
	SAL (%)	40.7	19.6	22.0	26.4
	SAB (%)	59.3	80.4	78.0	73.6

revanche, les (SAL) ne sont quasiment pas détectés après un dégazage à 200 ° C, alors que le nombre de (SAB) reste significatif même après un dégazage à 300 ° C. Cela montre qu'une faible (SAL) et fort (SAB) coexistent sur ces catalyseurs.



Pour le catalyseur à 25 % Ni / Si-Zr (1) où  $n_{Si} = n_{Zr}$ , la quantité totale de sites acides a considérablement diminué par rapport au catalyseur à 25 % Ni / SiO<sub>2</sub> et sont principalement de type Brønsted (SAB).

Globalement, ces résultats confirment ceux obtenus avec XRD et FTIR qui indiquaient que ZrO<sub>2</sub> est dispersé dans la matrice SiO<sub>2</sub>. De plus, ils renseignent sur un comportement différent en fonction du rapport Zr / Si. Ainsi, il y a une coexistence de (SAL) et (SAB) pour des teneurs en Zr plus faibles, alors que le (SAB) prévaut largement lorsque  $n_{Si} = n_{Zr}$ .

En effet, selon les considérations de Tanabe [10] , pour les oxydes mixtes, les cations métalliques conservent les numéros de coordination de leurs oxydes métalliques tandis que les anions oxygène sont supposés maintenir le numéro de coordination de l'oxyde principal dans ce cas Si.

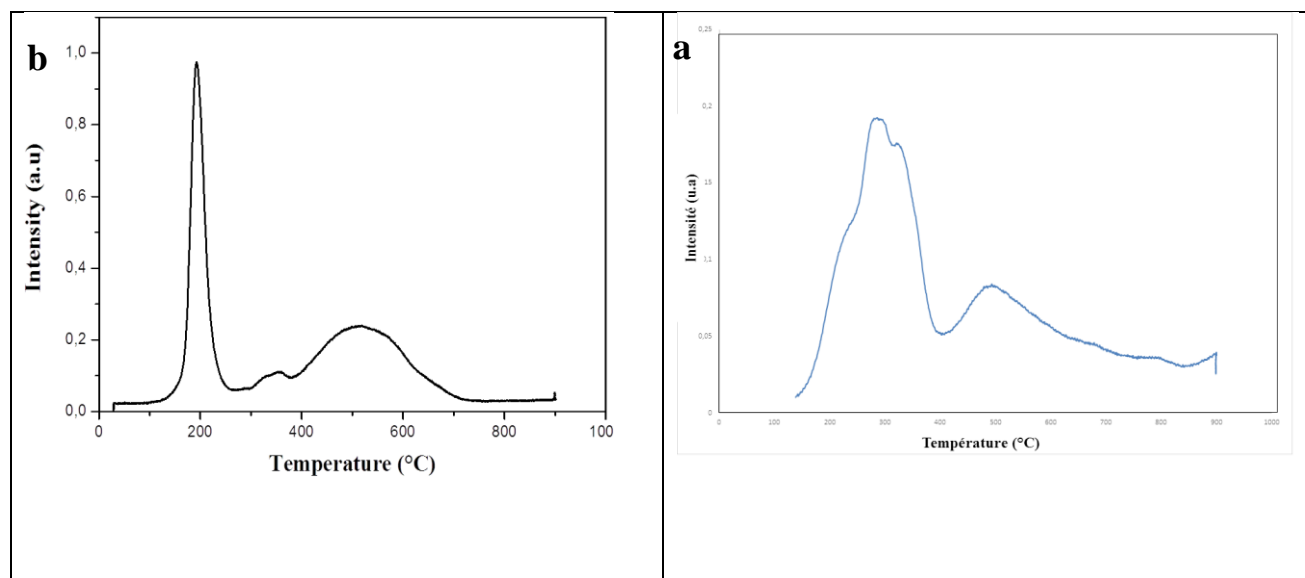
Cela conduit à une charge excessive de la structure du modèle. Si l'excès est négatif, il doit être équilibré par un proton générant un (SAB), alors que si l'excès de charge est positif, les lacunes d'oxygène compensent cet excès, générant ainsi (SAL).

La coexistence de (SAB) et (SAL) peut indiquer la présence de micro-régions avec des concentrations variables des constituants [11]. Cela suggère que pour les catalyseurs Si-Zr (3) et Si-Zr (5) qui ont deux types de sites acides ont plutôt une structure non uniforme avec une sous-coordination de l'oxygène de surface pour les échantillons riches en ZrO<sub>2</sub> avec génération de (SAB) lié à la formation de Zr-OH terminal et (LAS) liés aux lacunes d'oxygène existant dans la matrice SiO<sub>2</sub>. Alors que pour le catalyseur Si-Zr (1) qui présente principalement un seul type de sites acides, il aurait une structure plus uniforme dans laquelle Si est substitué par Zr dans la matrice SiO<sub>2</sub> générant un pontage SiO(H)Zr. Ce modèle est en accord avec celui proposé par S. Foraita et coll.[12] pour l'oxyde mixte ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> à faible teneur en SiO<sub>2</sub>.

#### II.5 Réduction en température programmée (TPR)

**La figure 18** Représente les profils TPR des matériaux préparés avant activation thermique. Les profils montrent des signaux à une température environ 170 °C. Selon la littérature [13], ces signaux peuvent être attribué à la réduction du NiO faiblement lié et au NiO modérément lié à la surface du support.

Les profils montrent un large pic centré à 400°C indique une forte interaction métal-support à la suite de la formation de silicates de nickel difficilement réductible [14].



**Figure 18** : Profils TPR des matériaux : (a) 25 Ni/SiO<sub>2</sub>, (b) 25 Ni/Si-Zr(3).

### III. Partie 3 : Caractérisation des matériaux x Ni/Si-Zr(3)

#### III.1) Analyse par Spectrométrie Absorption Atomique (SAA)

Les matériaux xNi / Si-Zr(3), ont été analysés par SAA afin d'identifier le pourcentage réel du Nickel déposé sur les supports. Le tableau 13 présente les résultats de cette analyse. D'après les résultats, le pourcentage réel est identique au pourcentage théorique dans le matériau 10 Ni/Si-Zr(3). Mais pour le reste des solides préparés, les teneurs réelles en Ni sont bien inférieures à celles visées.

**Tableau 13** : Dosage par SAA de la teneur en Nickel des différents matériaux xNi/Si-Zr(3).

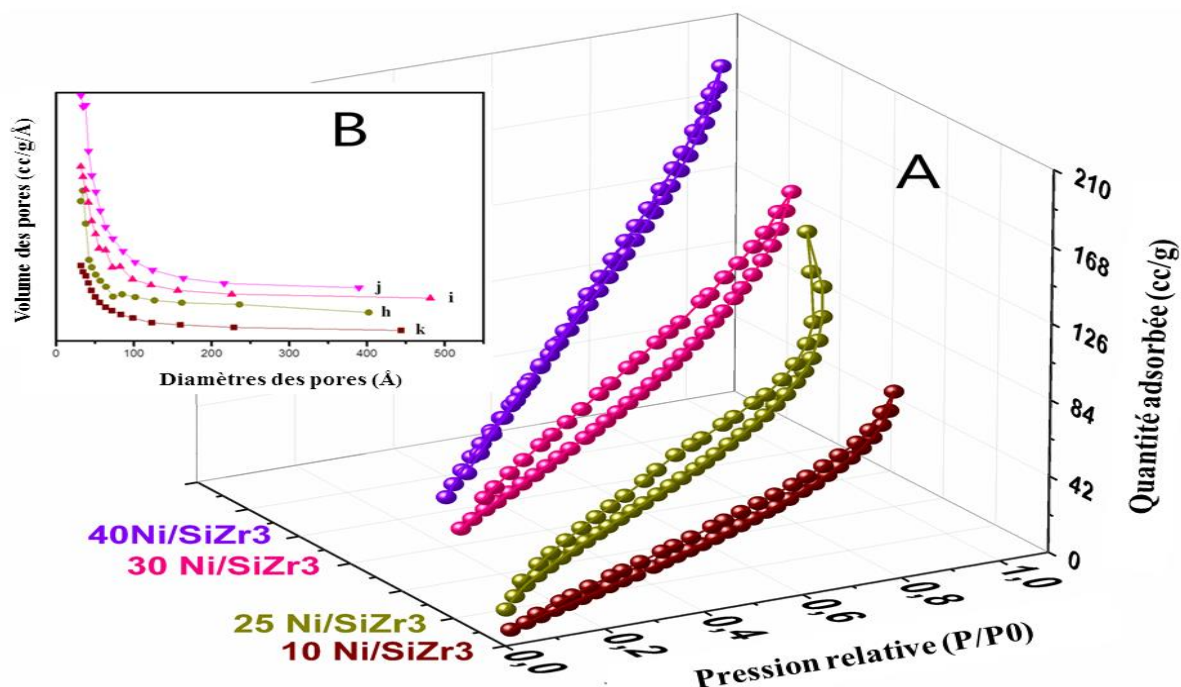
Matériau	% théorique en Ni	% Mesuré en Ni par SAA	Taux de dépôt de Nickel (%)
10 Ni/Si-Zr(3)	10	10	100
25 Ni /Si-Zr(3)	25	20	80
30 Ni /Si-Zr(3)	30	29	96.6
40 Ni /Si-Zr(3)	40	35	87.5

### III.2) Analyse texturale

Les isothermes d'adsorption et les distributions de pores des matériaux xNi / Si-Zr(3) (**figure 19**) montrent que l'aspect structural de Si-Zr(3) n'est pas modifié après l'introduction de Ni.

**Tableau 14** : Surface spécifique, Volume poreux et diamètres des pores des matériaux x Ni/Si-Zr(3).

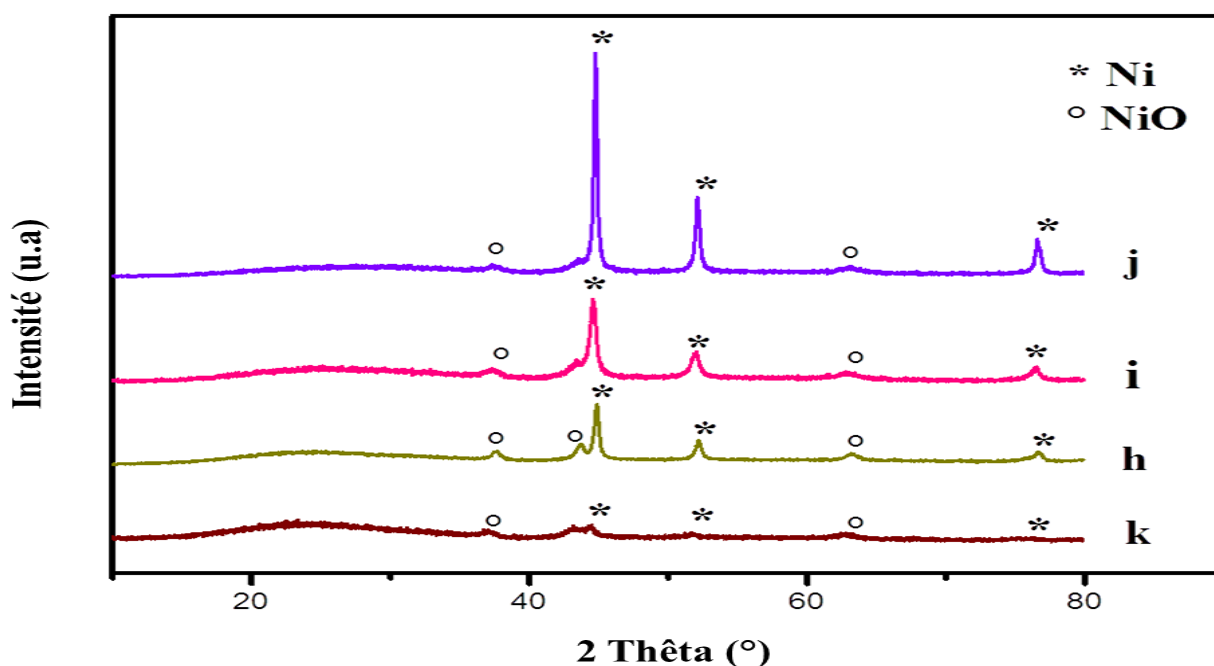
Matériaux	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>p</sub> (Å)	Taille de Ni (nm)
10 Ni/ Si-Zr(3)	60	0.10	3.2	/
25 Ni/ Si-Zr(3)	196	0.17	3.5	22
30 Ni/ Si-Zr(3)	220	0.15	3.2	21
40 Ni/Si-Zr(3)	200	0.21	3.2	33



**Figure 19** : Isothermes d'adsorption de N<sub>2</sub> avec la distribution BJH des tailles des pores pour les différents matériaux : k 10 Ni/Si-Zr(3); h 25 Ni/Si-Zr(3) ; i 30 Ni/Si-Zr(3); j 40 Ni/Si-Zr(3)

### III.3) Analyse structurale

Différentes teneurs en Ni (10% - 40%) ont été déposées sur support Si-Zr (3) et caractérisées par XRD. Les résultats confirment que quelle que soit la teneur de Ni, les catalyseurs ont des sites de Ni métalliques et des espèces de NiO résiduelles.



**Figure 20** : Diffractogrammes des différents matériaux : k 10%Ni/Si-Zr(3); h 25%Ni/Si-Zr(3); i 30%Ni/Si-Zr(3); j 40%Ni/Si-Zr(3).

## IV. Partie 4 : Caractérisation des matériaux 25Ni/Sn – SBA -15(X) synthétisés

### IV.1) Caractérisation des (supports)

#### IV.1) a. Analyse texturale

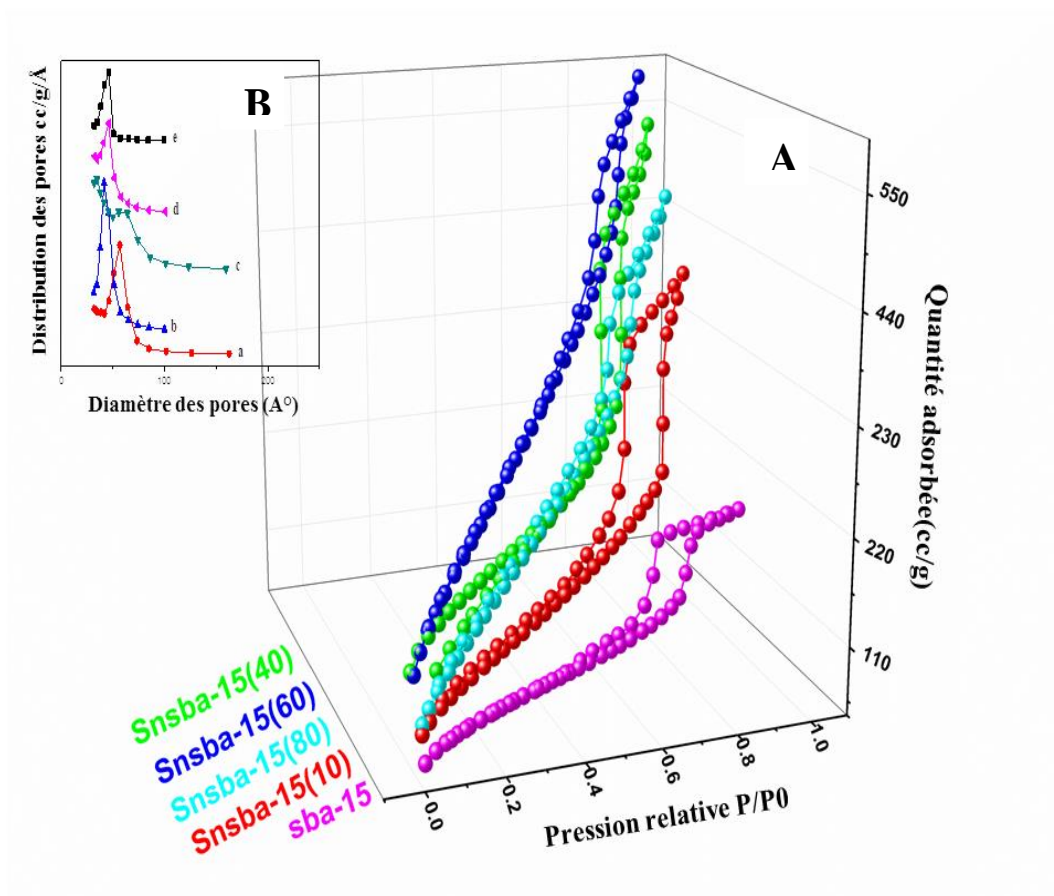
Les surfaces, les diamètres de pores et les volumes d'oxydes de Sn-sba-15(x) ont été mesurés, comparés à sba-15 et regroupés dans **le tableau 14**.

Les surfaces spécifiques et les diamètres moyens des pores du Sn-SBA-15- x les échantillons préparés étaient plus élevés que les valeurs du SBA-15 siliceux pur. Avec l'augmentation du dopage à l'étain, la surface BET et le volume des pores ont diminué légèrement. Pour le Sn-SBA-15(10) , la surface BET et la taille moyenne des pores était plus petite que celle du SBA-15.

Les isothermes de sorption N<sub>2</sub> et la distribution de la taille des pores correspondante aux courbes des échantillons SBA-15, et Sn-SBA-15(x) à 77 K sont représentés sur les figures A et B, respectivement. Dans la **Figure 21(A)**, isothermes typiques d'adsorption de type IV avec un H1 boucle d'hystérésis due à la condensation capillaire, caractéristique de des matériaux mésoporeux ont été observés pour tous les échantillons. La distribution de taille des pores BJH basée sur l'équation Kelvin, comme montré sur **la figure 21(B)**, a révélé que ces échantillons avaient des distributions de taille des pores avec un diamètre moyen d'env. 7 nm.

**Tableau 14** : Surfaces spécifiques, volumes poreux et diamètres des pores des différents supports

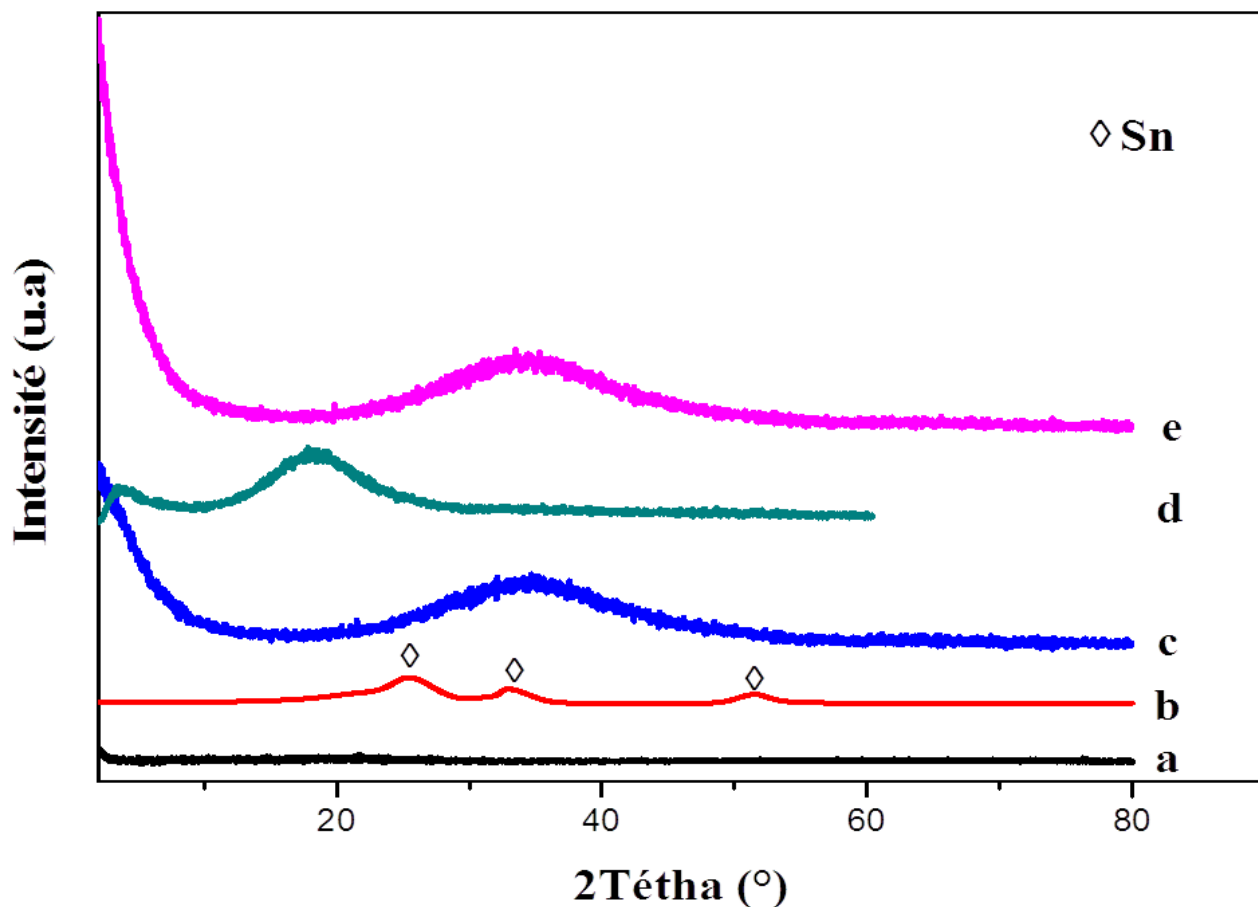
Matériau	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>p</sub> (Å)
SBA-15	261	0.3	73
Sn- SBA -15 (10)	397	0.62	73
Sn- SBA -15 (40)	567	0.84	66
Sn- SBA -15 (60)	736	0.9	60
Sn- SBA -15 (80)	550	0.6	72



**Figure 21** : Isothermes d'adsorption de N<sub>2</sub> avec la distribution BJH des tailles des pores pour les différents supports calcinés : a Sn-sba-15(10); b Sn-sba-15(40); c Sn-sba-15(60); d Sn-sba-15(80) ; e sba-15.

#### IV.1.b) Analyse structurale

Une série d'oxydes avec un rapport molaire Si / Sn = 10,40,60,80 a été préparée par une méthode sol-gel selon le protocole décrit dans le chapitre II. Les oxydes sont notés Sn-SBA-15(x), ou x indique la valeur Si/Sn.



**Figure 22 :** Diffractogrammes des différents supports calcinés : a Sn-SBA-15(10) ; b Sn-SBA-15(40); c Sn-SBA-15(60); d Sn-SBA-15(80) ;e SBA-15 .

Les diffractogrammes des échantillons dans la région des grands angles sont illustrés sur la figure 22. Les schémas des échantillons Sn-SBA-15(x) préparés par synthèse hydrothermale étaient similaires à ceux des échantillons siliceux purs.

On n'a observé aucune phase cristalline de SnO<sub>2</sub>, indiquant que l'étain était fortement dispersé dans la SBA-15. Cependant, pour l'échantillon Sn-SBA-15(10), une petite diffraction avec  $2\theta$  à 26,58, 34,0 et 51,72 correspondant aux plans (1 1 0), (1 0 1) et (2 1 1) de la phase rutil SnO<sub>2</sub> [15, 16].

IV.1.c) Analyse par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

Les groupes hydroxyle, silice dans les échantillons ont été déterminés par spectroscopie IR-TF (figure 15). Tous les pics apparus (à  $1080\text{ cm}^{-1}$ ,  $806\text{ cm}^{-1}$  et  $484\text{ cm}^{-1}$  attribués à asymétrique,

les vibrations symétriques et d'étirement en flexion des bandes Si – O – Si respectivement) étaient représentatives de la structure du SBA15 (figure 23) [17, 18] .Le support SBA-15 a montré un pic évident à  $\sim 958\text{ cm}^{-1}$  qui était la perturbation de la vibration Si – OH [19, 20] .Cette bande pourrait également être attribuée aux centres métalliques voisins ou à l'étirement de la liaison Si – O – M asymétrique nouvellement formée dans les matériaux synthétisés.

Cette bande diminu avec un succès de chargement de métal (Sn) et donc la formation de liaisons métalosilicates Si – O –M. une bande à environ  $3000\text{ cm}^{-1}$  était due à l'eau physiquement adsorbée sur la surface provoquée par les vibrations d'étirement OH.

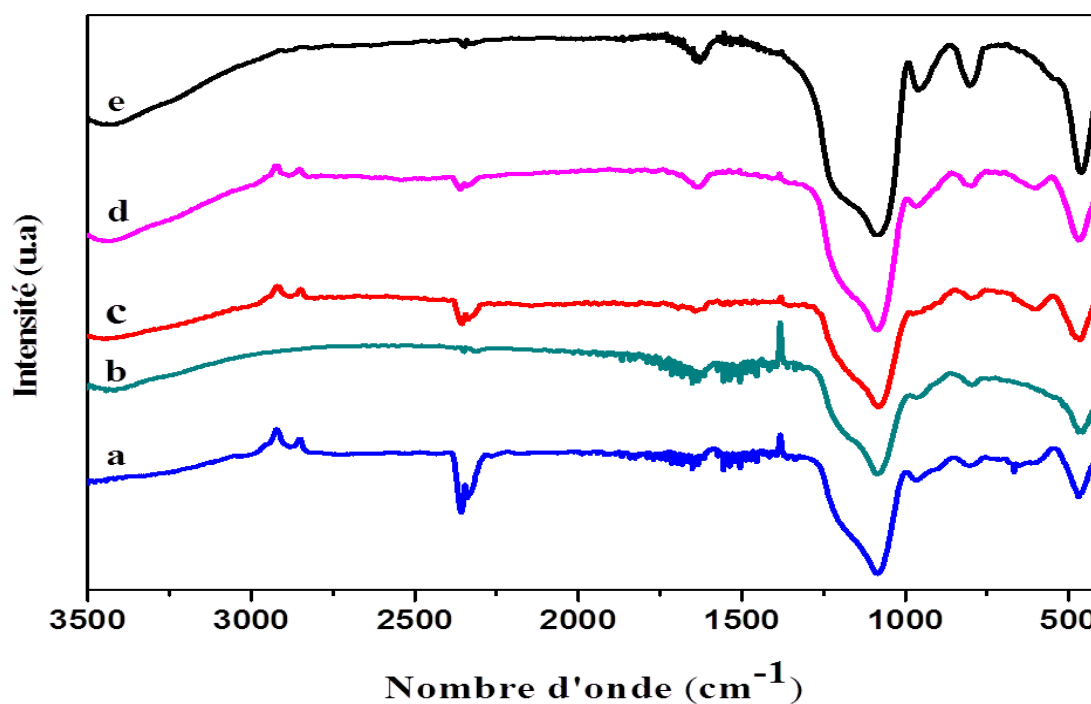


Figure 23 : Les Spectres IR-TF de Sn-SBA-15(x) : a Sn- SBA -15(10); b Sn- SBA -15(40);c Sn-SBA -15(60); d Sn- SBA -15(80). e SBA -15



**IV.2. Caractérisation des matériaux 25 Ni/Sn-sba15(x)****IV.2.a) Analyse chimique**

Les matériaux 25 Ni/Sn-sba15(x) calcinés ont été analysés par SAA afin d'identifier le pourcentage réel du Nickel déposé sur les supports. Ces résultats sont reportés dans le tableau 10; ce tableau

montre pour l'ensemble des solides préparés que les teneurs réelles en Ni sont bien inférieures à celles visées. L'évolution du taux de dépôt de Nickel en fonction du rapport Si/Sn pourrait être corrélée à la nature des phases cristallines présentes.

**Tableau 15** : Dosage par SAA de la teneur en Nickel dans les différents matériaux.

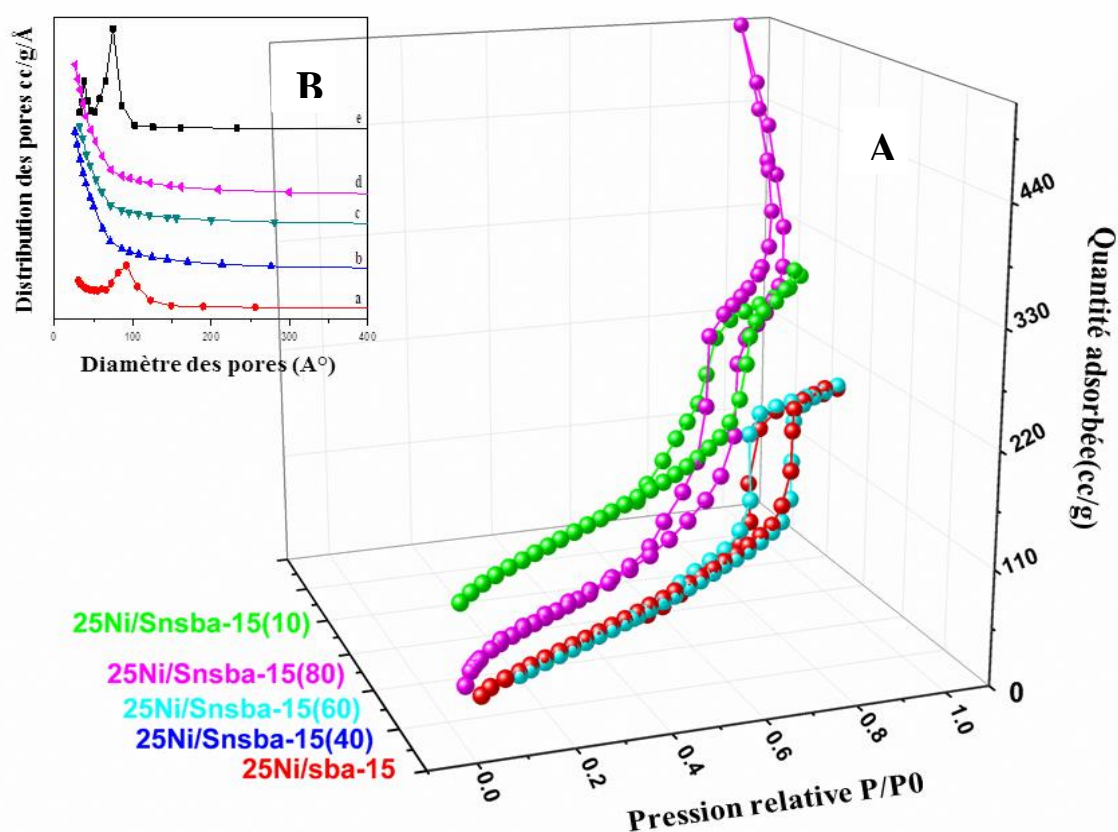
Matériau	% théorique en Ni	% Mesuré en Ni par SAA	Taux de dépôt de Nickel (%)
25 Ni/ SBA -15	25	19	76
25 Ni/Sn-SBA -15 (10)	25	15.65	62.6
25 Ni/Sn- SBA -15 (40)	25	17.37	69.48
25 Ni/Sn- SBA -15 (60)	25	24.7	98.8
25 Ni/Sn- SBA -15 (80)	25	25	100

**IV.2.b) Analyse texturale**

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des catalyseurs 25Ni/Sn- SBA -15 avec différents rapports Si/Sn sont de type IV (figure 24), caractéristiques de la structure mésoporeuse; ceci indique que la structure mésoporeuse des oxydes est maintenue après ajout de Ni. Les surfaces spécifiques des catalyseurs 25 Ni/Sn- SBA -15 sont légèrement plus faibles que celle du support seul (Tableau 11), cette diminution de la surface spécifique peut s'expliquer par l'obstruction partielle des mésopores par les particules de Ni.

**Tableau 16:** Surfaces spécifiques, volumes poreux et diamètres des pores des différents matériaux 25Ni/Sn-sba-15 (x)

Matériau	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>p</sub> (Å)
25Ni/ SBA -15	221	0.34	74
25Ni/Sn- SBA -15 (10)	302	0.43	94
25Ni/Sn- SBA -15 (40)	354	0.84	98
25Ni/Sn- SBA -15 (60)	269	0.71	108
25Ni/Sn- SBA -15 (80)	310	0.82	105



**Figure 24 :** Isothermes d'adsorption de N<sub>2</sub> avec la distribution BJH des tailles des pores pour les différents supports calcinés : a 25 Ni/ Sn-SBA-15(10); b 25 Ni/Sn- SBA -15(40); c 25 Ni/Sn- SBA -15(60); d 25 Ni/Sn- SBA -15(80). e 25 Ni/ SBA -15.

IV.2.c) Analyse structurale

La comparaison des diffractogrammes des matériaux 25 Ni/ Sn- SBA -15(X) ; avec différents rapports Si/Sn montre que le matériaux 25 Ni/ SBA -15 et 25 Ni/Sn-SBA-15(10) ont des pics de diffraction des espèces métalliques Ni à  $2\theta = 44.6^\circ$ ,  $52^\circ$ ,  $76.3^\circ$ . Et des pics supplémentaires à  $2\theta = 37.2^\circ$ ,  $43.5^\circ$ ,  $63^\circ$  qui sont caractéristiques des espèces NiO. Cependant, les autres matériaux présentent des pics à  $76.3^\circ$  correspondent à l'espèce métallique Ni et des pics à  $2\theta = 64.03^\circ$  et  $66^\circ$  qui caractérisent la composition  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  indique que Sn et Ni s'est combiné durant le processus de réduction pour donner cet alliage.

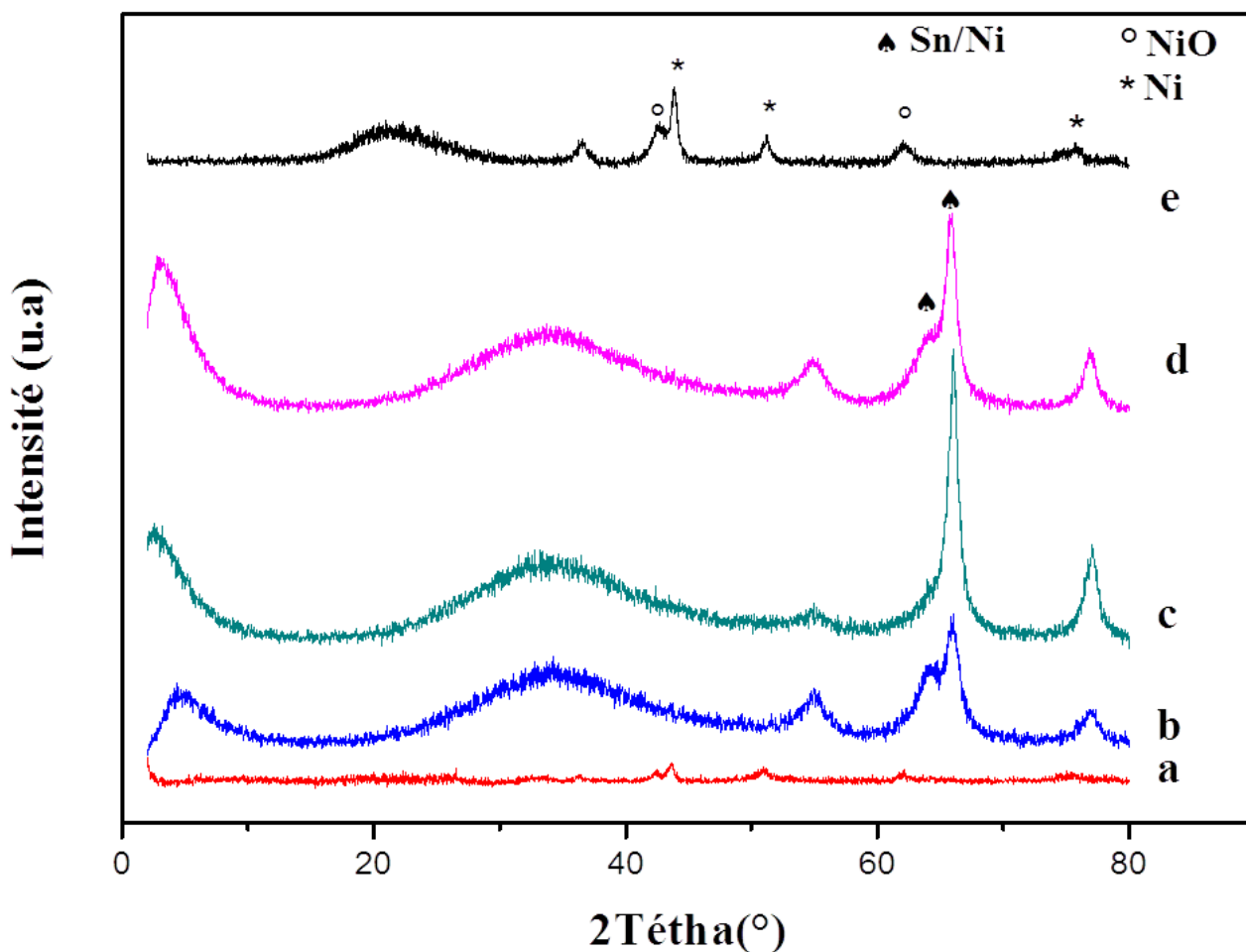


Figure 25: Diffractogrammes des différents supports calcinés : a 25 Ni/ Sn- SBA -15(10); b 25 Ni/Sn-SBA -15(40); c 25 Ni/Sn-SBA -15(60); d 25 Ni/Sn- SBA -15(80). e 25 Ni/ SBA -15.

IV.2.d) Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

La figure 26 représente les différents spectres IR-TF pour les matériaux 25 Ni/Sn-sba-15x. Les résultats révèlent que la structure des matériaux est maintenue même après incorporation du Nickel.

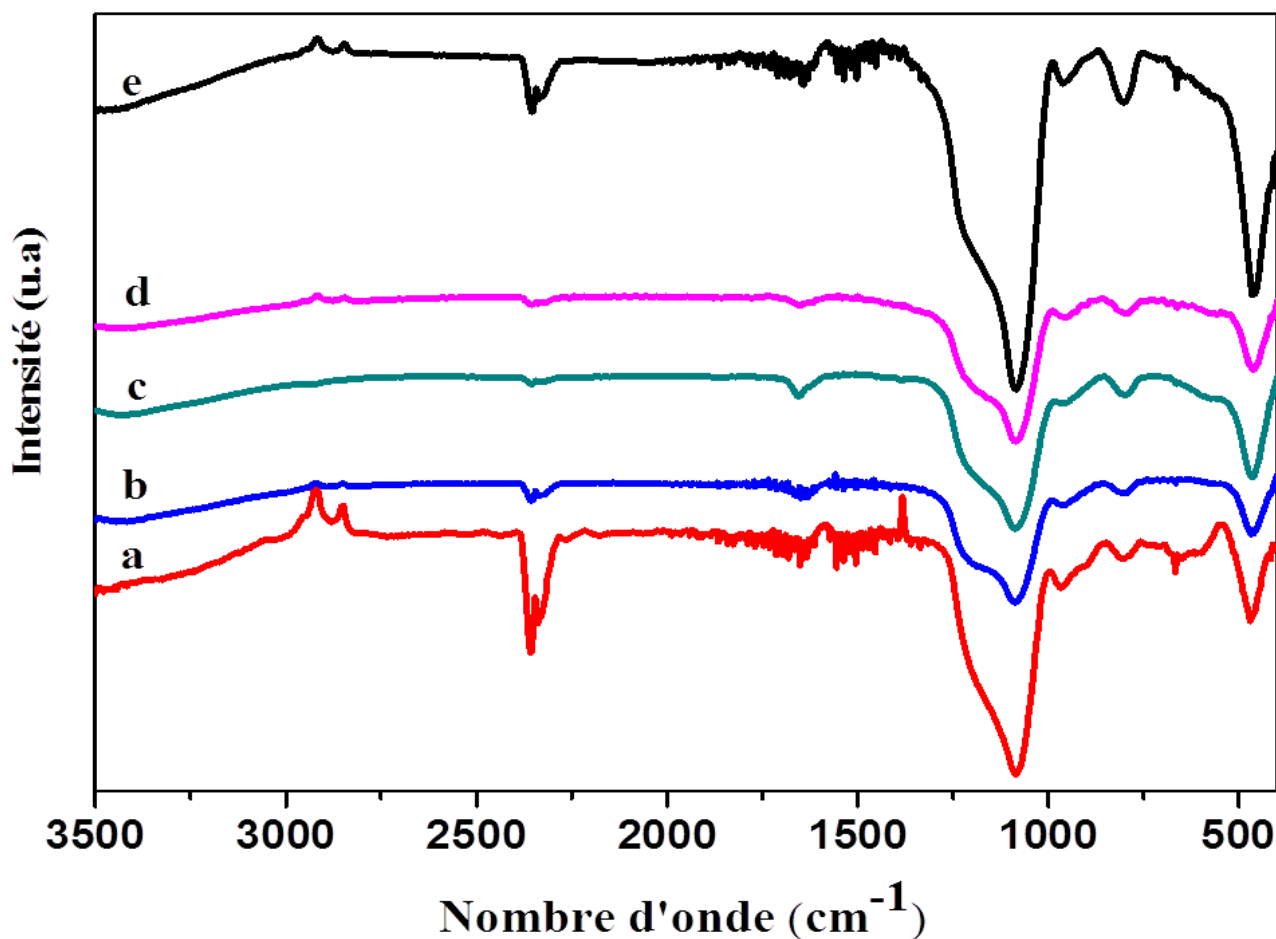


Figure 26 : Les Spectres IRTF de 25 Ni/Sn-SBA-15(x) : a) 25 Ni/Sn-SBA-15(10); b) 25 Ni/Sn-SBA-15(40); c) 25 Ni/Sn-SBA-15(60); d) 25 Ni/Sn-SBA-15(80). e) 25 Ni/SBA-15.

### **Conclusion**

Différents oxydes de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  avec un rapport Si / Zr allant de 1 à 5 ont été synthétisés via une méthode sol-gel. La modification de  $\text{SiO}_2$  par  $\text{ZrO}_2$  induit un effet synergique positif sur l'acidité des matériaux à base de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ . Ainsi, les catalyseurs Ni /  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  ont des acidités Brønsted et Lewis élevées.

Une autre série de matériaux à base de Ni supporté sur Sn- SBA -15 a été préparé. Parmi les catalyseurs à base de Ni Supportés sur Sn-SBA-15 ;25Ni/Sn- SBA -15 (x) montre l'absence des espèces actifs NiO et la présence d'un seul pic de Ni et des pics de l'alliage  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  cela est confirmé par une caractérisation des catalyseurs par diffraction des rayons X

En revanche les caractérisations XRD ont montré la coexistence de sites métalliques Ni et NiO sur le catalyseur Ni /  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  avec Si / Zr = 3.

**Références**

1. Gregg, S. and A. KSW SING, Surface Area and Porosity Academic Press, 1982, London.
2. Lopez, D.E., et al., Esterification and transesterification on tungstated zirconia: Effect of calcination temperature. *Journal of catalysis*, 2007. **247**(1): p. 43-50.
3. Bachir, R., et al., Preparation of bimetallic Pd-Fe / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts by underpotential deposition of iron. *J. Chim. Phys.*, 1997. **94**: p. 1906-1913.
4. Comite, A., et al., Oxidative dehydrogenation of propane using V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts prepared by grafting titanium and vanadium alkoxides on silica. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2003. **198**(1-2): p. 151-165.
5. Iannazzo, V., et al., Oxidative dehydrogenation of isobutane over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-based catalysts prepared by grafting vanadyl alkoxides on TiO<sub>2</sub>□ SiO<sub>2</sub> supports. *Applied Catalysis A: General*, 2003. **246**(1): p. 49-68.
6. Aboelfetoh, E.F. and R. Pietschnig, Preparation and catalytic performance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> supported vanadium based-catalysts for C–H activation. *Catalysis letters*, 2009. **127**(1): p. 83-94.
7. Ameer, N., et al., A green route to produce adipic acid on TiO<sub>2</sub>–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2017. **64**(9): p. 1096-1103.
8. Bachir, R., et al., Preparation of bimetallic Pd-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts by underpotential deposition of iron. *Journal de Chimie Physique*, 1997. **94**: p. 1906-1913.
9. Zhan, Z. and H. Zeng, A catalyst-free approach for sol–gel synthesis of highly mixed ZrO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> oxides. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1999. **243**(1): p. 26-38.
10. Kozo, T., et al., A New Hypothesis Regarding the Surface Acidity of Binary Metal Oxides. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1974. **47**(5): p. 1064-1066.
11. Shen, Y., A new hypothesis of micro-region acid sites regarding the surface acidity of binary oxides. *RSC Advances*, 2012. **2**(14): p. 5957-5960.
12. Foraita, S., et al., Controlling Hydrodeoxygenation of Stearic Acid to n-Heptadecane and n-Octadecane by Adjusting the Chemical Properties of Ni/SiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> Catalyst. *ChemCatChem*, 2017. **9**(1): p. 195-203.
13. Mile, B., et al., The location of nickel oxide and nickel in silica-supported catalysts: Two forms of “NiO” and the assignment of temperature-programmed reduction profiles. *Journal of catalysis*, 1988. **114**(2): p. 217-229.

14. Ermakova, M.A. and D.Y. Ermakov, High-loaded nickel–silica catalysts for hydrogenation, prepared by sol–gel: route: structure and catalytic behavior. *Applied Catalysis A: General*, 2003. **245**(2): p. 277-288.
15. Shah, P., et al., Synthesis and characterization of tin oxide-modified mesoporous SBA-15 molecular sieves and catalytic activity in trans-esterification reaction. *Applied Catalysis A: General*, 2004. **273**(1-2): p. 239-248.
16. Luo, G., et al., RuB/Sn-SBA-15 catalysts: Preparation, characterization, and catalytic performance in ethyl lactate hydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, 2007. **332**(1): p. 79-88.
17. Akti, F., S. Balci, and T. Dogu, Role of synthesis media on properties of tin and copper incorporated SBA-15 catalysts and their activity in selective oxidation of ethanol. *Materials Chemistry and Physics*, 2019. **223**: p. 249-259.
18. Zhu, L., et al., Direct synthesis, characterization and catalytic performance of Al–Fe-SBA-15 materials in selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>. *Catalysis Communications*, 2016. **73**: p. 118-122.
19. Pimprom, S., et al., Synthesis of copper–nickel/SBA-15 from rice husk ash catalyst for dimethyl carbonate production from methanol and carbon dioxide. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015. **31**: p. 156-166.
20. Popova, M., et al., Toluene oxidation on chromium-and copper-modified SiO<sub>2</sub> and SBA-15. *Applied Catalysis A: General*, 2010. **381**(1-2): p. 26-35.

CHAPITRE IV :  
ACTIVITE  
CATALYTIQUE DES  
CATALYSEURS EN  
REACTION  
DHYDRODEOXYGEN  
ATION



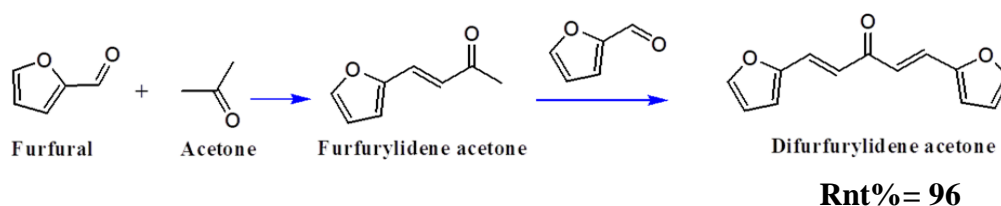
### **Résumé**

Dans ce quatrième chapitre sont présentés dans un premier temps les résultats de condensation de furfural avec l'acétone en milieu alcalin afin de produire le FAF. La deuxième partie est consacrée à la présentation des résultats des essais catalytiques d'hydrodésoxygénation du FAF en présence des différents matériaux synthétisés.

## I. Partie 1 : Résultats de condensation aldolique de furfural

### Introduction

La réaction de condensation de furfural avec l'acétone a été réalisée en phase aqueuse en milieu basique comme indiqué sur le schéma 17 et selon le protocole décrit dans le chapitre II. Après 4 h de réaction aucune trace du furfural de départ n'a été observée. La sélectivité est de 100% vers la formation du produit désiré est aucun autre sous-produit n'a été détecté.



**Schéma 17 :** Réaction de condensation aldolique de furfural.

Le produit obtenu a été purifié et caractérisé par FT-IR, GC-MS et RMN, Les résultats de ces caractérisations sont reportés ci-dessous.

#### I.1. Identification du produit par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IR-TF)

**Figure 27** représente l'analyse du produit de la réaction de condensation aldolique. les résultats révèlent :

- Absence de la bande caractéristique C-H d'aldéhyde ( $2750-2850\text{ cm}^{-1}$ ) ce qui confirme la transformation de furfural.
- Un pic très intense à  $1616\text{ cm}^{-1}$  indique une formation de la liaison C=O ( $1820-1600\text{ cm}^{-1}$ ).
- Une absorption très faible vers  $1650\text{ cm}^{-1}$  confirme la présence de la liaison C=C d'alcène en plus la présence des pic au de la de  $3000\text{ cm}^{-1}$  caractéristique d'une liaison de type =C-H .
- Une absorption d'une intensité moyenne entre ( $1450-1650\text{ cm}^{-1}$ ) est une caractéristique du noyau aromatique.

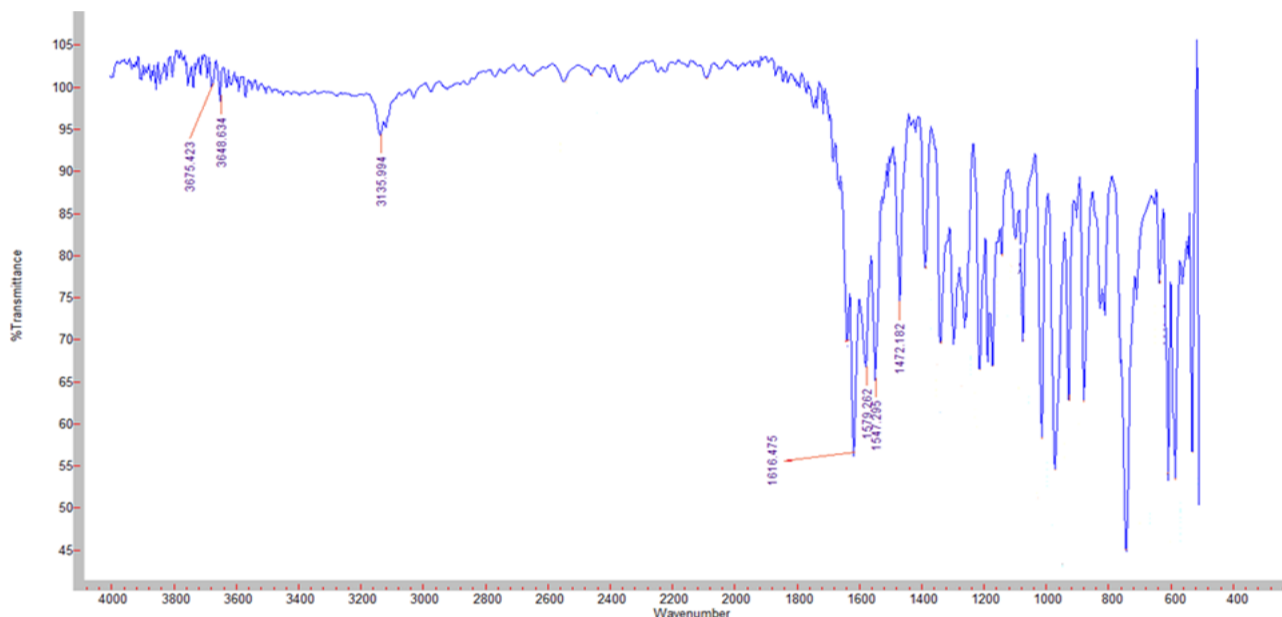


Figure 27 : Spectre de FTIR du difurfurylidene acetone (FAF).

## I.2. Identification du produit par GC-MS

Le produit de la réaction de condensation de furfural a été analysé par Chromatographie couplée avec Spectrométrie de Masse GC-MS. et les résultats sont illustrés dans la figure 27.

Nous remarquons dans le spectre MS l'existence de 4 pics principales :

- Le pic correspondant à l'ion le plus abondant (100) est celui de masse 65 c'est-à-dire celui de l'ion moléculaire  $C_4HO$  (cycle furanique) .
- Le pic de masse 39 c'est-à-dire celui de l'ion  $C_3H_3$  correspond à une abondance relative d'environ 64.
- Le pic de masse 121 c'est-à-dire celui de l'ion  $C_7H_5O_2$  correspond à une abondance relative d'environ 85.
- Le pic de masse 214 ou ion parent (sa masse est pratiquement celle de la molécule FAF ( $C_{13}H_{10}O_3$ ) car la masse de l'électron perdu est négligeable) correspond à une abondance relative d'environ 84.

Cette interprétation est en accord avec le résultat de recherche sur la bibliothèque Nist.

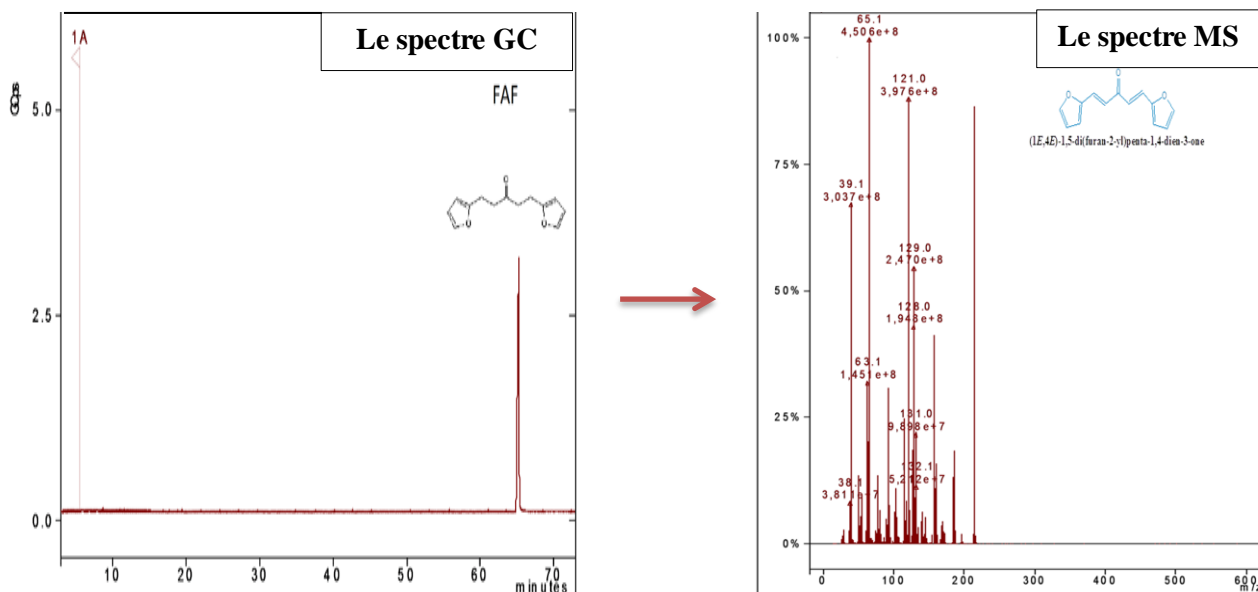


Figure 28: Identification du FAF par GC-MS.

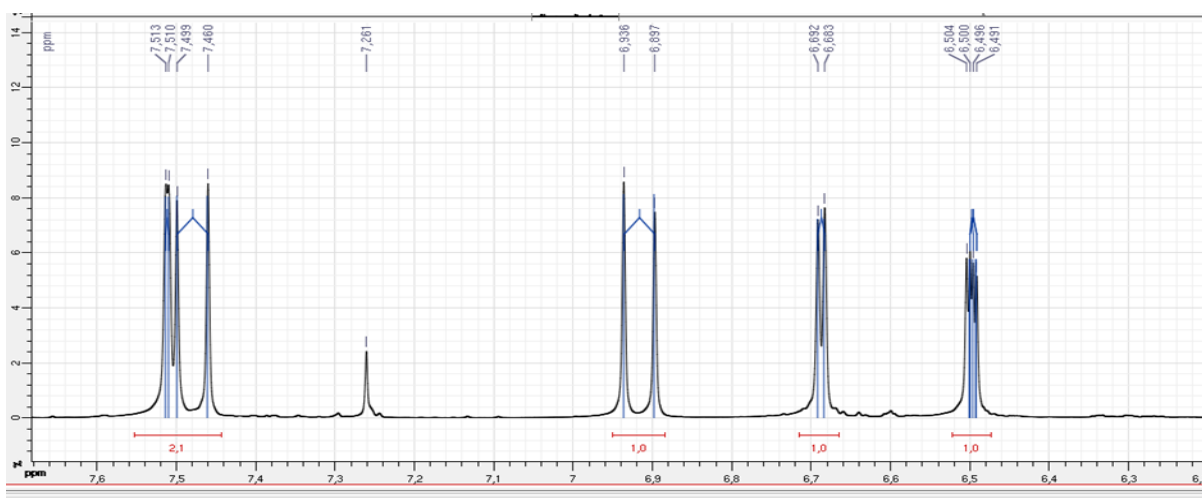


Figure 29 : spectre RMN <sup>1</sup>H de la molécule FAF

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), 400 MHz, δ (ppm) : 7.51 (d, 1H, J= 1.4 Hz, C<sub>Ar</sub>), 7.48 (d, 1H, J= 15.4 Hz, =CH-C=O), 6.92 (d, 1H, J= 15.4 Hz, =CH-C=C), 6.69 (d, 1H, J= 3.4 Hz, C<sub>Ar</sub>), 6.50 (dd, 1H, J= 1.4, 3.4 Hz, C<sub>Ar</sub>).

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), 101 MHz, δ (ppm): 188.10 (C=O), 151.60 (C<sub>Ar</sub>), 144.93(C<sub>Ar</sub>), 129.23(C<sub>Ar</sub>), 123.27(C<sub>Ar</sub>), 115.83 (C=C), 112.63 (C=C).

Les résultats de caractérisations (FTIR, GC-MS, RMN) du produit de condensation révèlent l'obtention de la molécule FAF pure et avec des rendements très élevés. Cette molécule est utilisée par la suite dans la réaction d'hydrodésoxygénation dont le but est La synthèse des biocarburants.

## II. Etudes préliminaires

Avant de commencer l'étude des performances des catalyseurs synthétisés dans la réaction d'hydrodésoxygénation du FAF, une première étude a été réalisée visant à définir les conditions opératoires en collaboration avec Bendeddouche et coll. Un certain nombre de paramètres a été optimisé avant de pouvoir réellement entamer l'étude de la HDO du FAF. En effet, pour pouvoir mener une comparaison pertinente des différents catalyseurs, il est indispensable que la réaction soit étudiée dans des conditions rigoureusement identiques pour permettre une reproductibilité des expériences. Pour cela, le choix du solvant, l'effet du support, l'effet de la température, l'effet du rapport FAF/H<sub>2</sub> ont été étudiés.

La solubilité du FAF a été testé dans plusieurs solvants (Eau, Acétone, Acétate d'ethyl, Méthanol). Le méthanol a été choisis comme solvant grâce à la bonne dissolution du FAF dans ce dernier .

Pour l'effet du support plusieurs oxydes ont été testés dans la HDO (Ni/SiO<sub>2</sub>, Ni/ZrO<sub>2</sub>, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/Charbon actif, Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, Ni/SBA-15, Ni<sub>2</sub>p,) le catalyseur Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> a été sélectionné car il oriente la réaction vers la production des hydrocarbures désirés.

Pour l'effet de la température, la réaction a été réalisée avec deux températures 220 et 280 °C. Les résultats indiquent que la sélectivité en hydrocarbure augmente avec la température. Sous les conditions opératoires de pression (20 bars d'H<sub>2</sub>) et de température (220°C, 280 °C), un test à blanc a été réalisé afin de vérifier le comportement de la molécule FAF.

### III. Partie 3 : Evaluation des performances catalytique des différents matériaux synthétisés

#### III.1) Evaluation des performances catalytique des supports

L'activité catalytique de différents supports a été évaluée dans la réaction HDO du FAF. Les résultats montrent (**figure 30**) que tout le FAF de départ a été hydrogéné et une conversion de 100 % a été obtenue. Cependant, les produits obtenus sont essentiellement du HFAF résultant de l'hydrogénation des deux doubles liaisons de la chaîne linéaire FAF et certains produits où les doubles liaisons du cycle furane ont été hydrogénées sans toutefois atteindre leur ouverture ou désoxygénation. Les quantités de ces produits ont été regroupées et nommées « autres » .

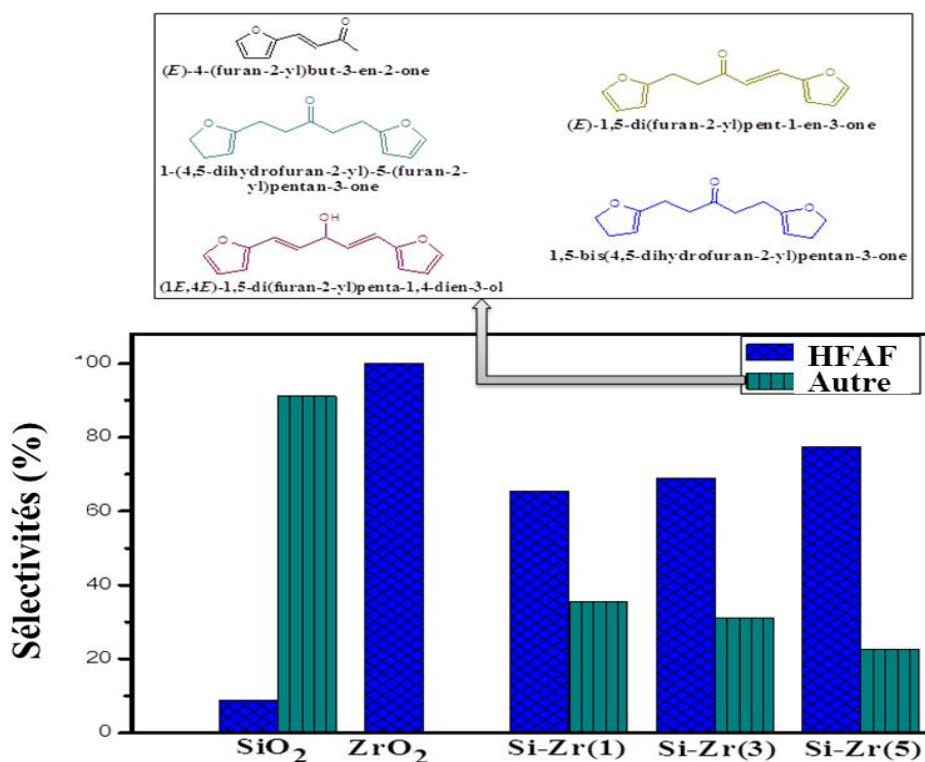


Figure 30 : Evaluation de l'activité catalytique des supports pour la HDO du FAF.

III.2) Evaluation catalytique des matériaux 25Ni/Si-Zr(x)

Les matériaux 25 Ni/Si-Zr avec différents rapports de Si/Zr ont été étudiés dans la HDO du FAF. Les résultats rapportés sur la figure 31 montrent que la nature du support a influencé les activités du catalyseur. En effet, les catalyseurs avec des matériaux Si-Zr comme support sont plus actifs que ceux utilisant seulement le SiO<sub>2</sub> ou ZrO<sub>2</sub> comme support. En particulier, 25 % Ni/Si-Zr (3) a le TOF le plus élevé. En effet, avec ZrO<sub>2</sub> comme support, moins de 5 % du FAF est transformé en hydrocarbures C13-C16, tandis que le reste est constitué de produits HFAF (55 %) et "Ox HC" (40 %). Avec SiO<sub>2</sub> comme support, seulement 30 % du FAF sont transformés en hydrocarbures C13-C16, le reste étant constitué de produits HFAF et « Ox HC». Les « Ox HC» sont des produits obtenus après l'ouverture de cycle furaniques mais contiennent encore de l'oxygène dans leur chaîne HC.

D'autre part, l'utilisation de Si-Zr comme support a augmenté la sélectivité envers les hydrocarbures C13-C16 de manière significative. En particulier, dans le cas de Si-Zr (3), la sélectivité pour C13-C16 a atteint 45 % et le HFAF a été complètement transformé.

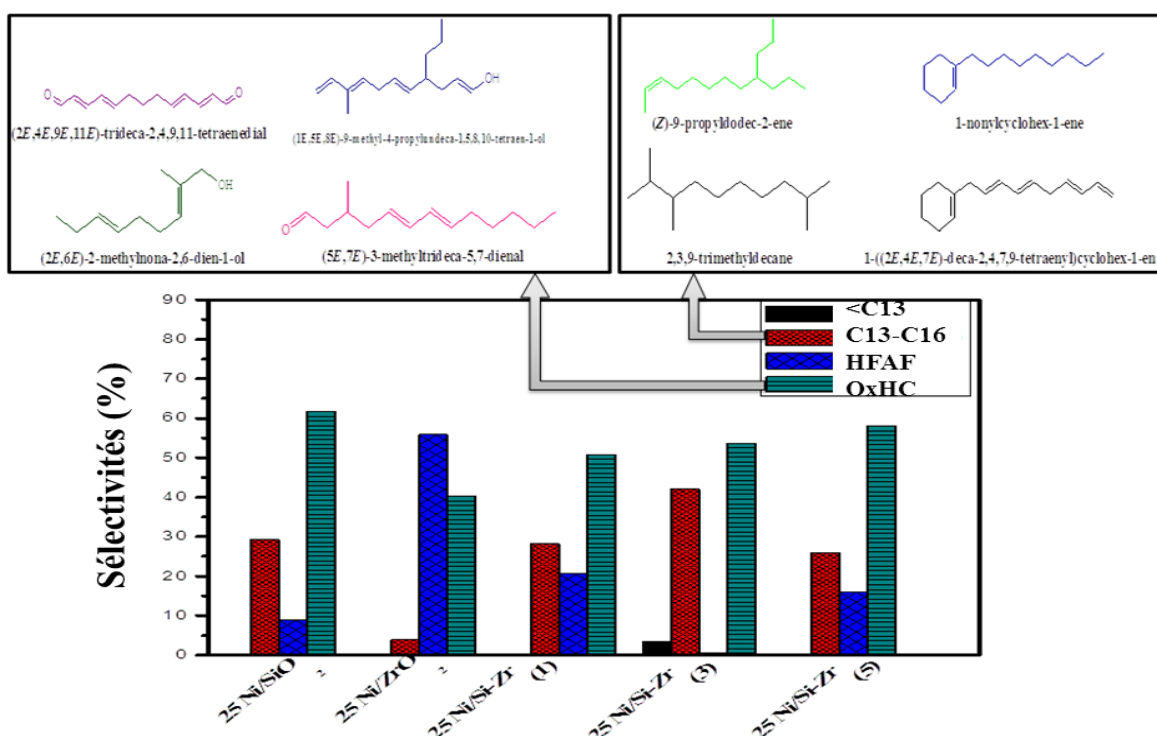
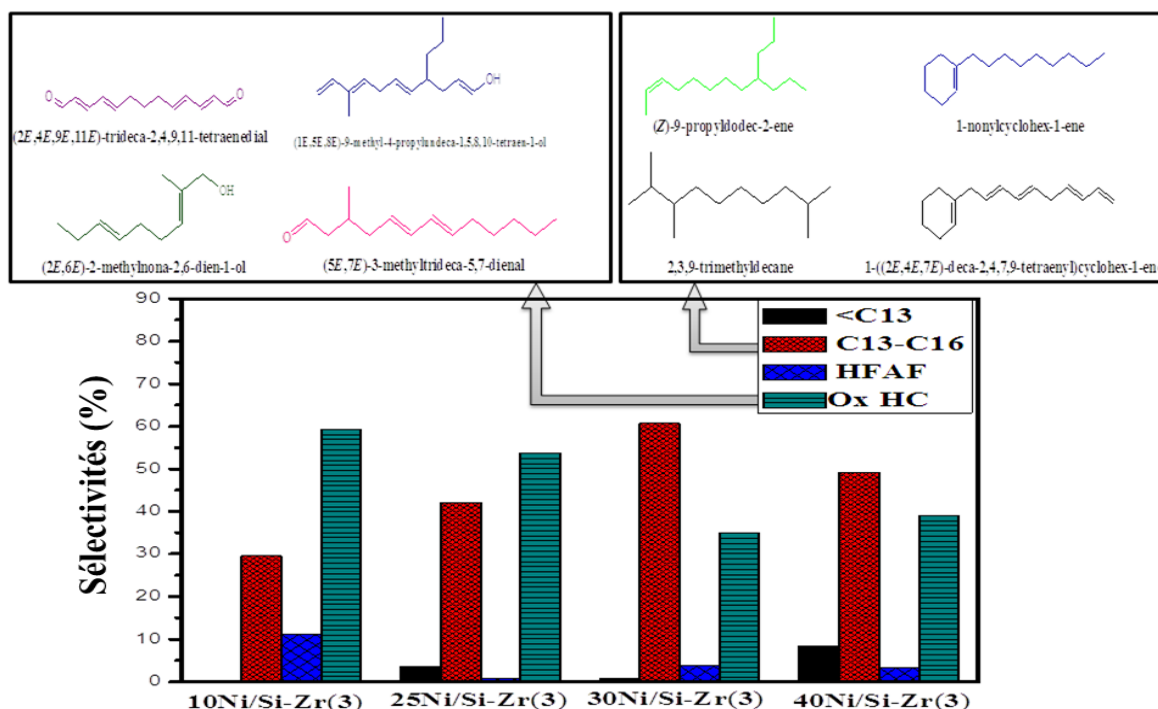


Figure 31: Evaluation de l'activité catalytique des matériaux 25 Ni/Si-Zr(x) pour la HDO du FAF.

### III.3) Evaluation catalytique des matériaux xNi/Si-Zr(3)

L'influence de la teneur en métal a été examinée en sélectionnant le Si-Zr (3) comme support et en faisant varier les charges de Ni. **La figure 32** montre que la sélectivité envers C13-C16 augmente avec la teneur en Ni. 65 % de C13-C16 ont été obtenus avec le catalyseur 30 % Ni / Si-Zr (3) en même temps qu'une consommation totale de HFAF et moins de 35 % de « Ox HC».



**Figure 32:** Evaluation de l'activité catalytique des matériaux x Ni/Si-Zr (3) pour la HDO du FAF.

### III.4) Mécanisme proposé

Les résultats catalytiques peuvent être expliqués par un schéma de mécanisme proposé illustrée dans le **schéma18**. Cette proposition est inspirée des résultats de ces travaux ainsi que de diverses références bibliographiques liées aux réactions HDO pour différentes molécules [1-6]

L'hydrodésoxygénation FAF en C13-C16 se fait probablement à travers quatre réactions principales successives :

- a. Le FAF est transformé en HFAF et certains autres produits plus hydrogénés que le HFAF sur des sites Ni.



- b. Ouverture des cycles furaniques et production de carbonyles: Cette réaction est la plus difficile car elle nécessite la combinaison des sites métalliques de Ni pour activer l'oxygène furanique et des sites acides de Brønsted pour activer le carbone furanique en position  $\alpha$ . [7, 8] Cette étape est certainement favorisée par la proximité de particules de Ni déficientes en électrons et de groupes -OH terminaux.
- c. Hydrogénation de carbonyles en présence de Ni métallique et formation d'alcools.
- d. Déshydratation des alcools : H en position  $\alpha$  est activé par l'adsorption sur un site métallique de Ni tandis que le OH est activé par des sites acides.

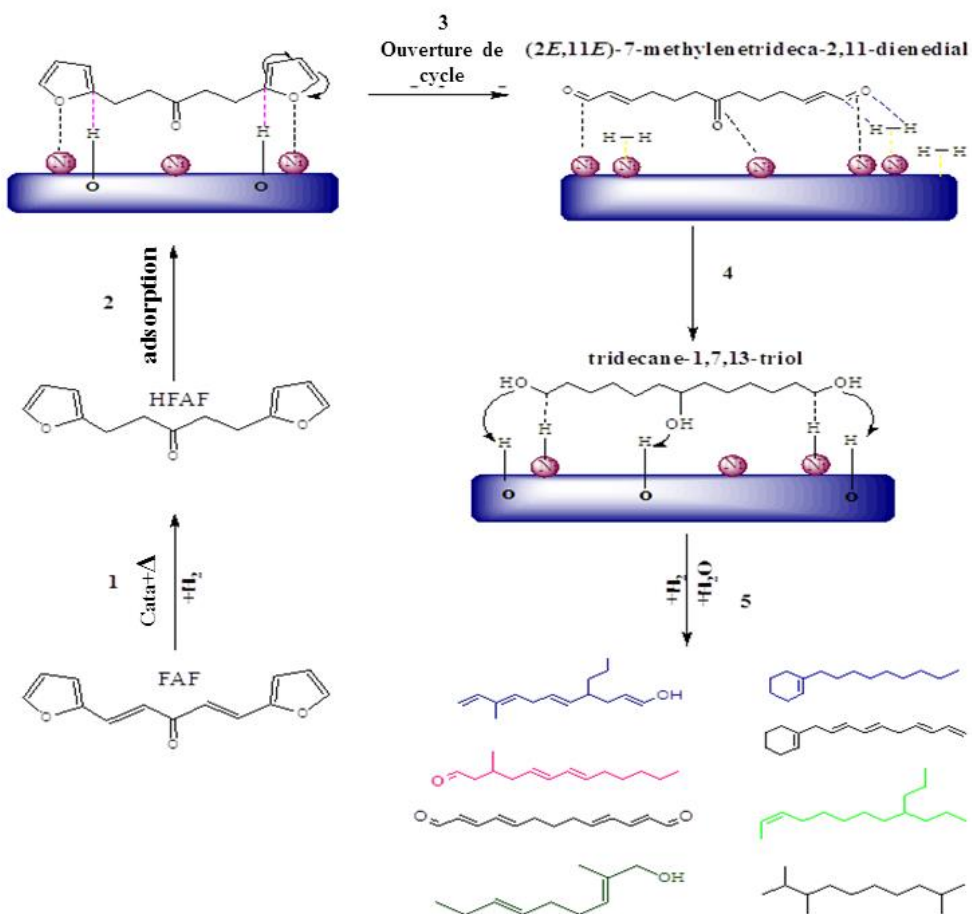


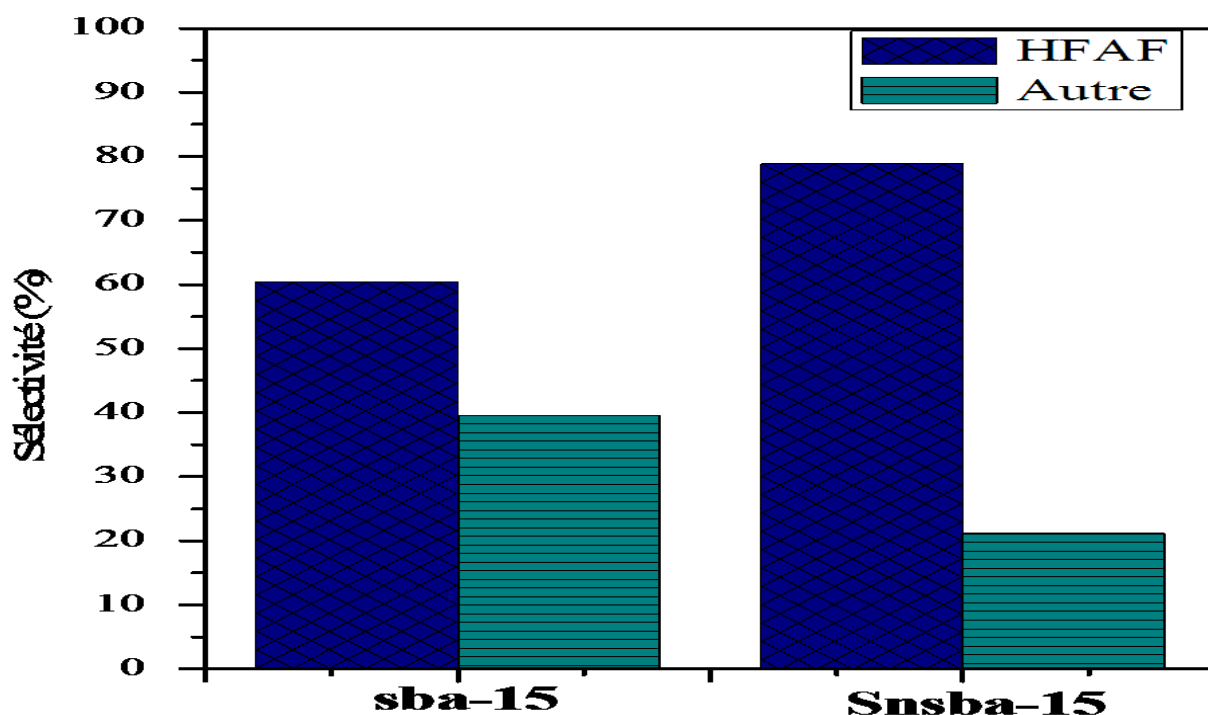
Schéma18 : mécanisme proposé pour la production des hydrocarbures C13-C16 par HDO du FAF.

### III.5) Evaluation des Performances catalytique des matériaux type

#### 25 Ni/Sn-sba-15

Les matériaux **25 Ni/Snsba-15(x)** avec différents rapports de Sn/Si ont été étudiés dans la HDO du FAF. Les résultats rapportés sur la figure 33 montrent que la nature du support a influencé les activités du catalyseur. Les valeurs de sélectivités en HC permettent de classer les activités des catalyseurs par ordre décroissant : **25 Ni/sba-15 > 25 Ni/ Sn-sba-15(10) > 25 Ni/Sn-sba-15(40) > 25 Ni/Sn-sba-15(60) > d 25 Ni/Sn-sba-15(80)**.

Parmi les catalyseurs à base de Ni et Supportés sur Snsba-15, 25 Ni/Snsba-15 est le plus actif des catalyseurs mais il est moins actif que le catalyseur 25 Ni/sba-15. Notons que la caractérisation des catalyseurs 25 Ni/Sn-sba-15 (x) par diffraction des rayons x montre l'absence des espèces actifs NiO et la présence d'un seul pic de Ni et des pics de l'alliage Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> e qui pourrait expliquer sa plus faible activité.



**Figure 33** : Evaluation de l'activité catalytique des deux supports sba-15 et Sn-sba-15 pour la HDO du FAF.

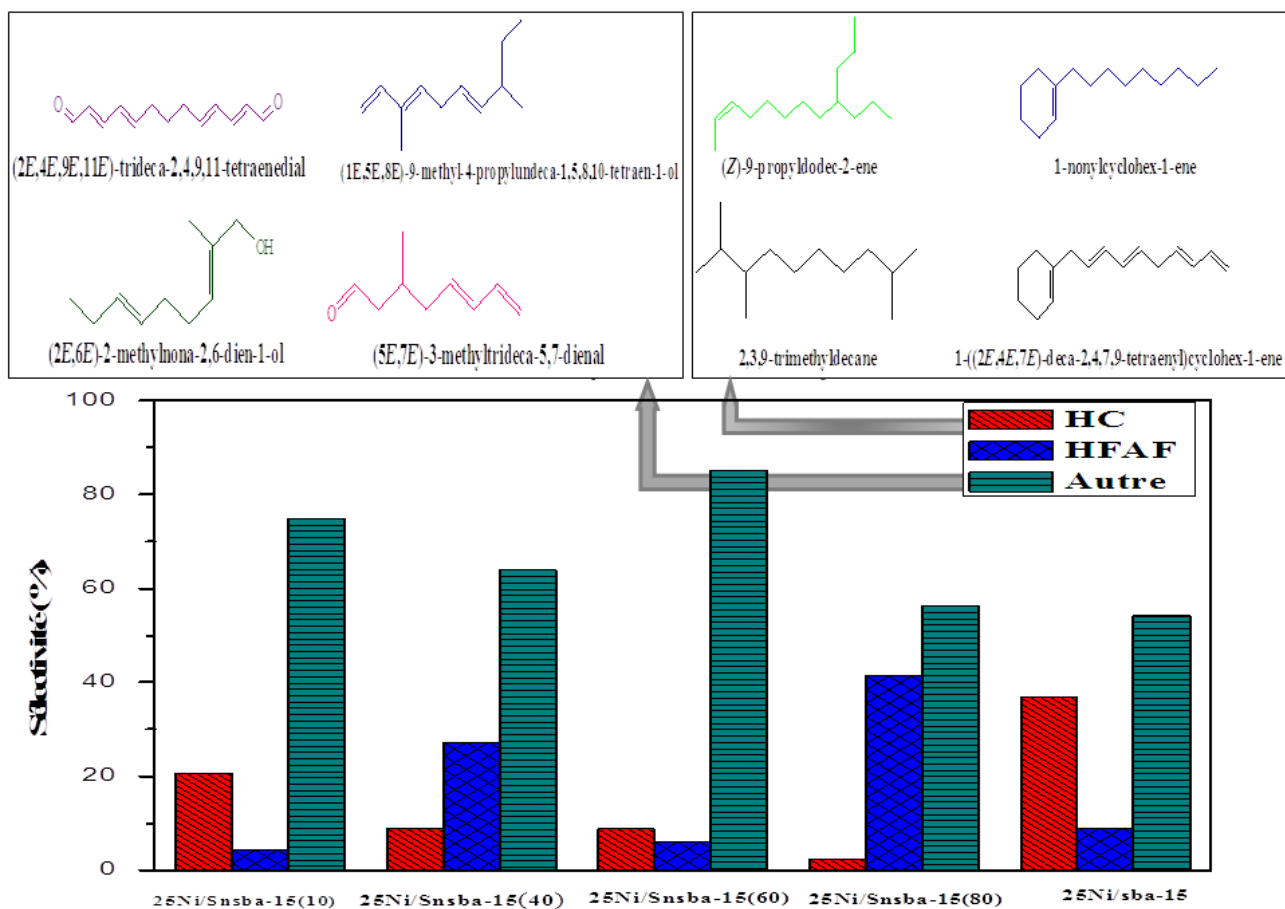
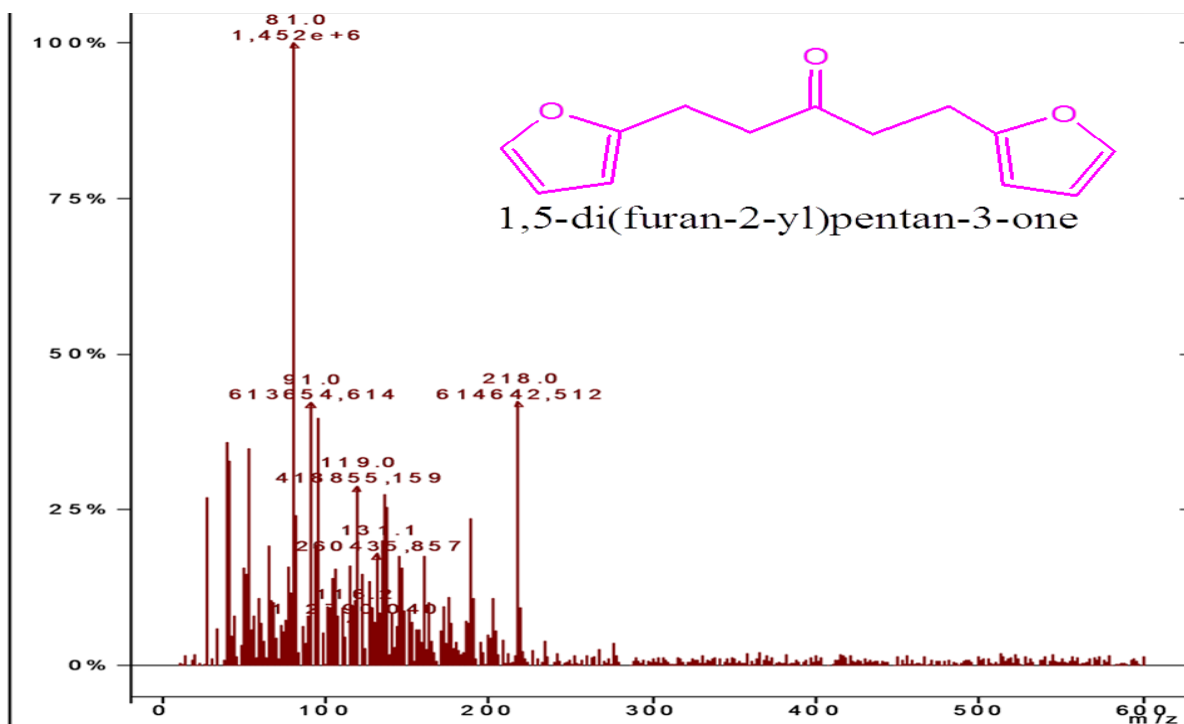
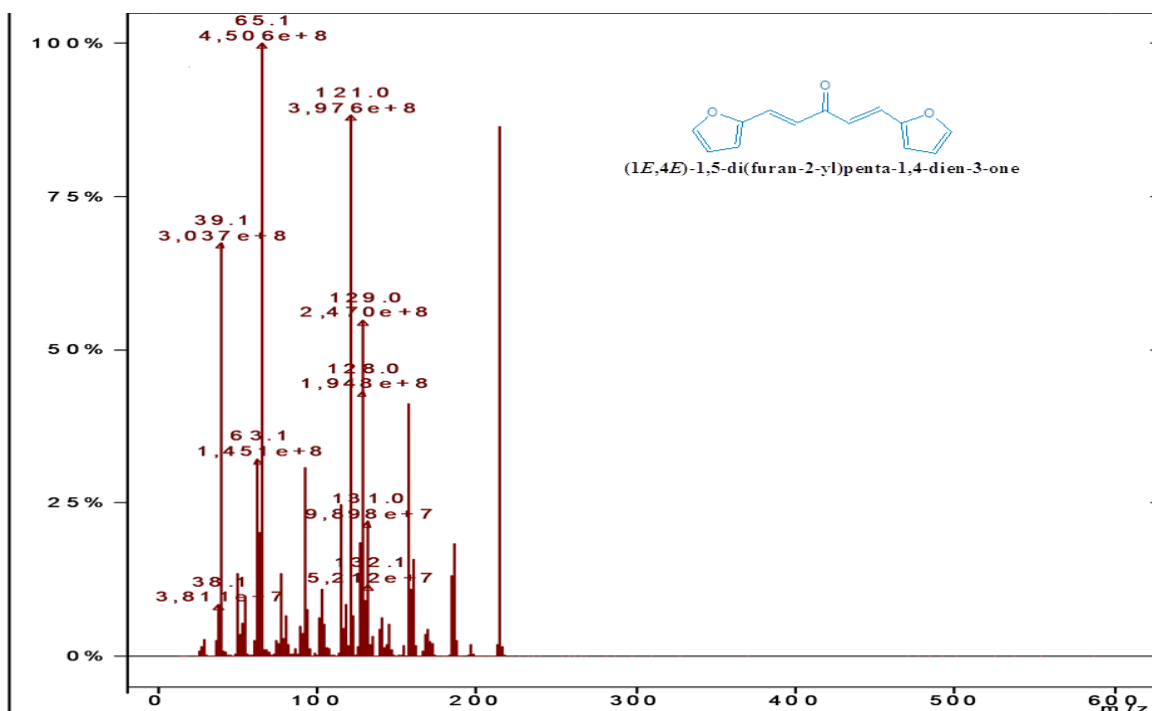
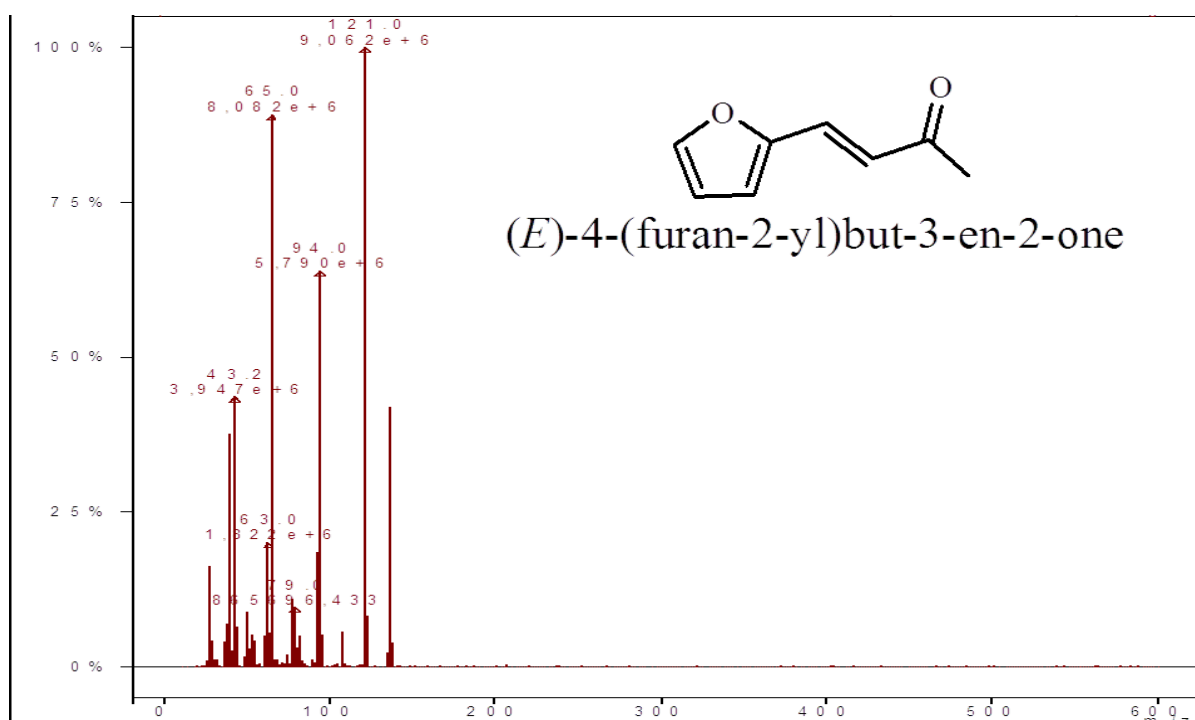
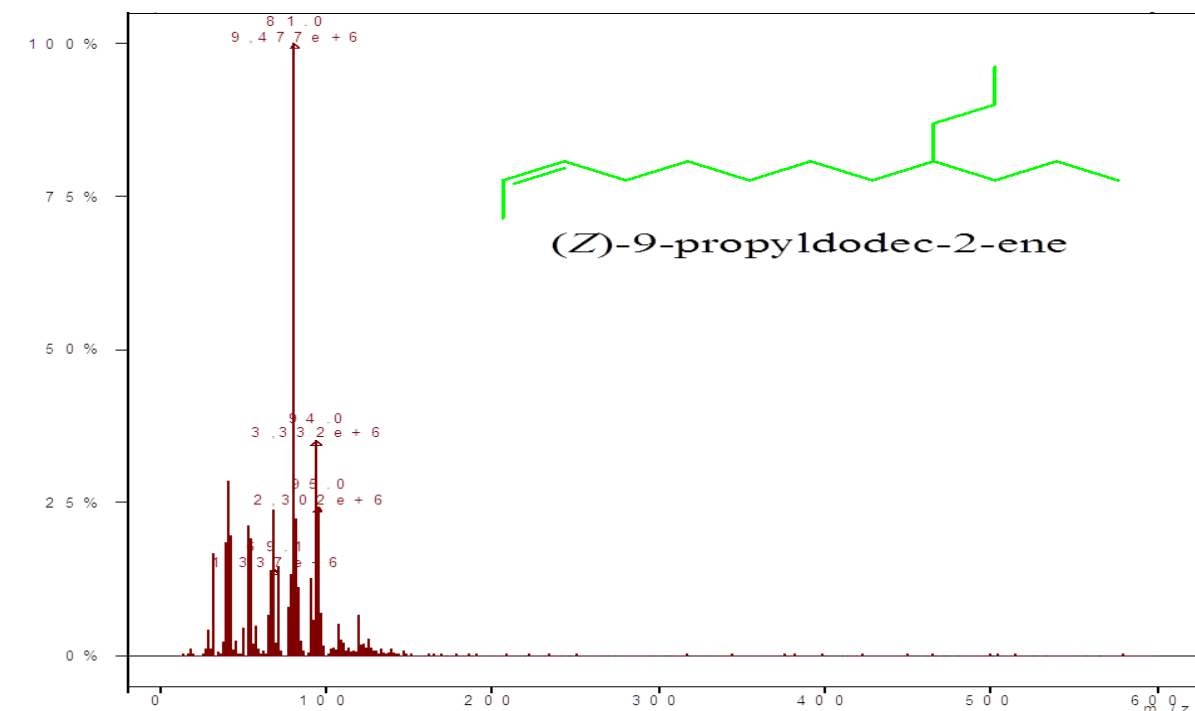
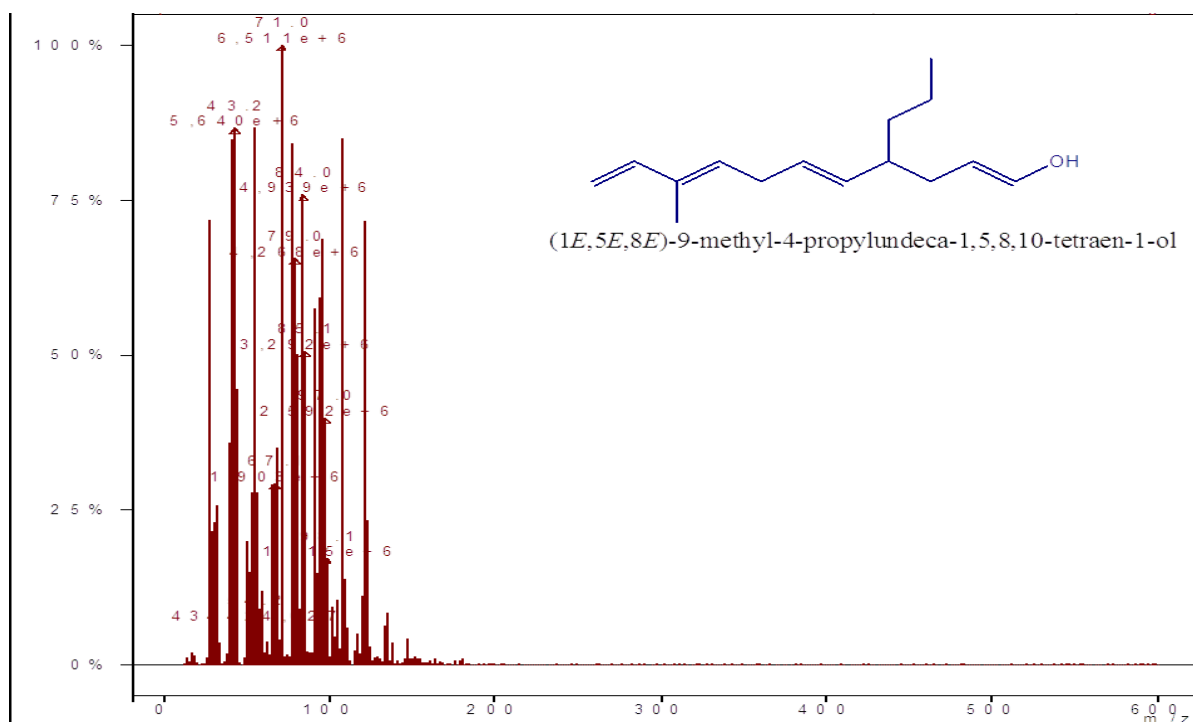
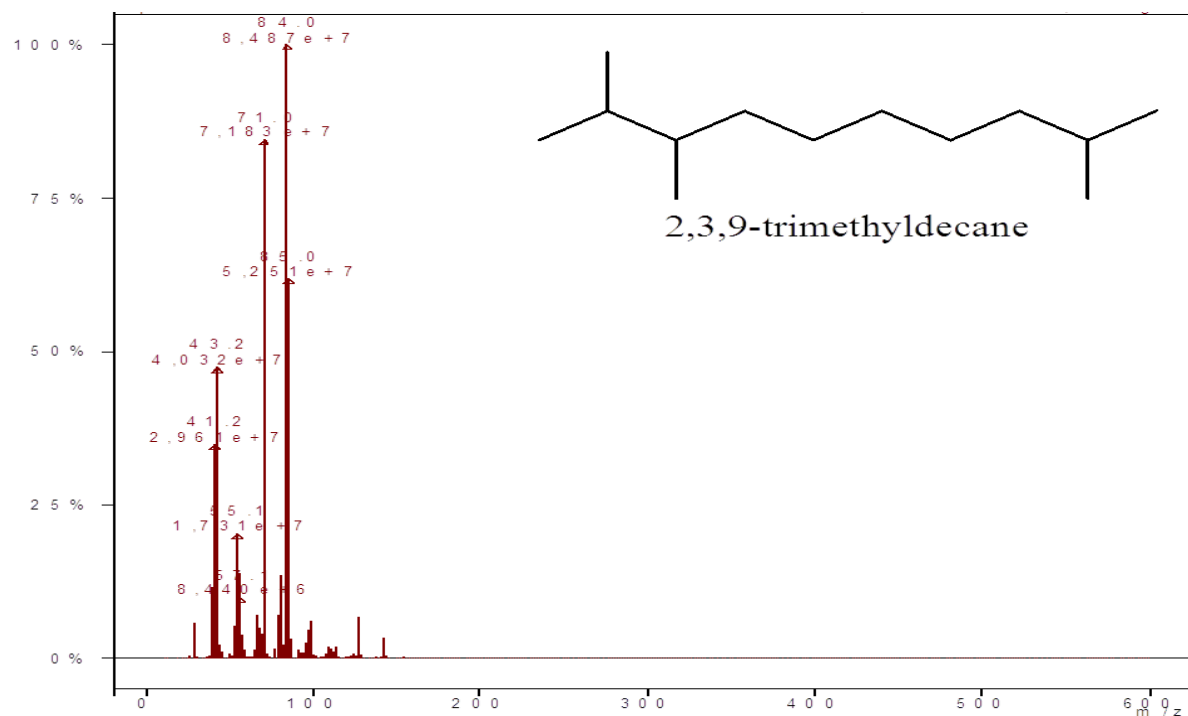


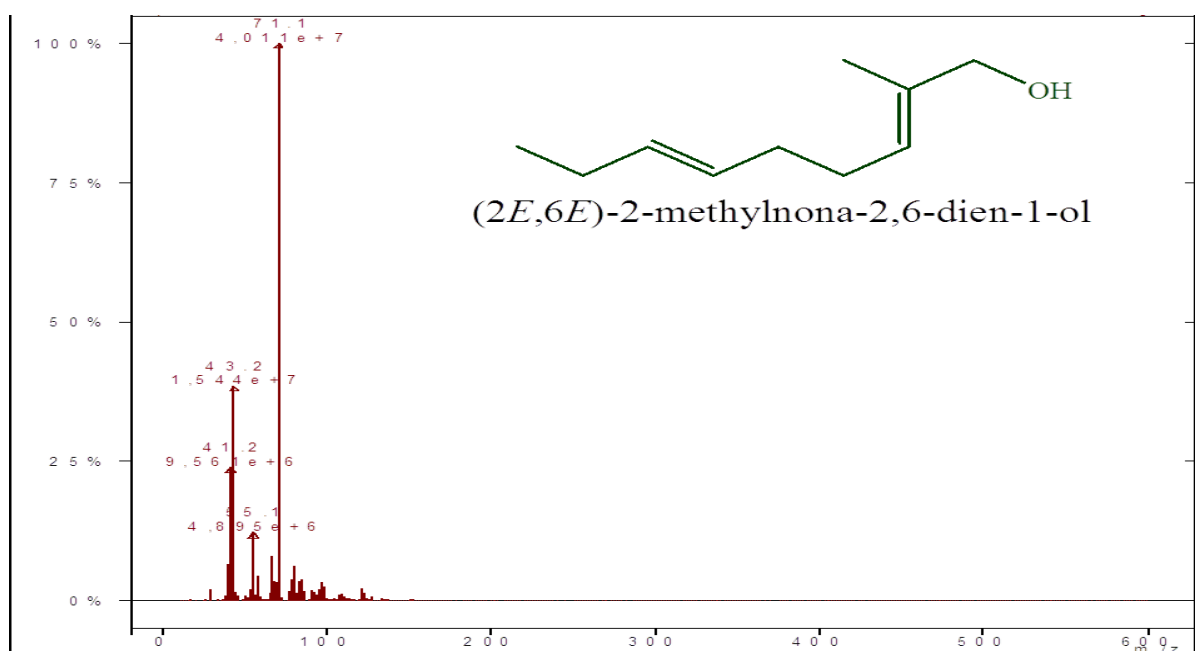
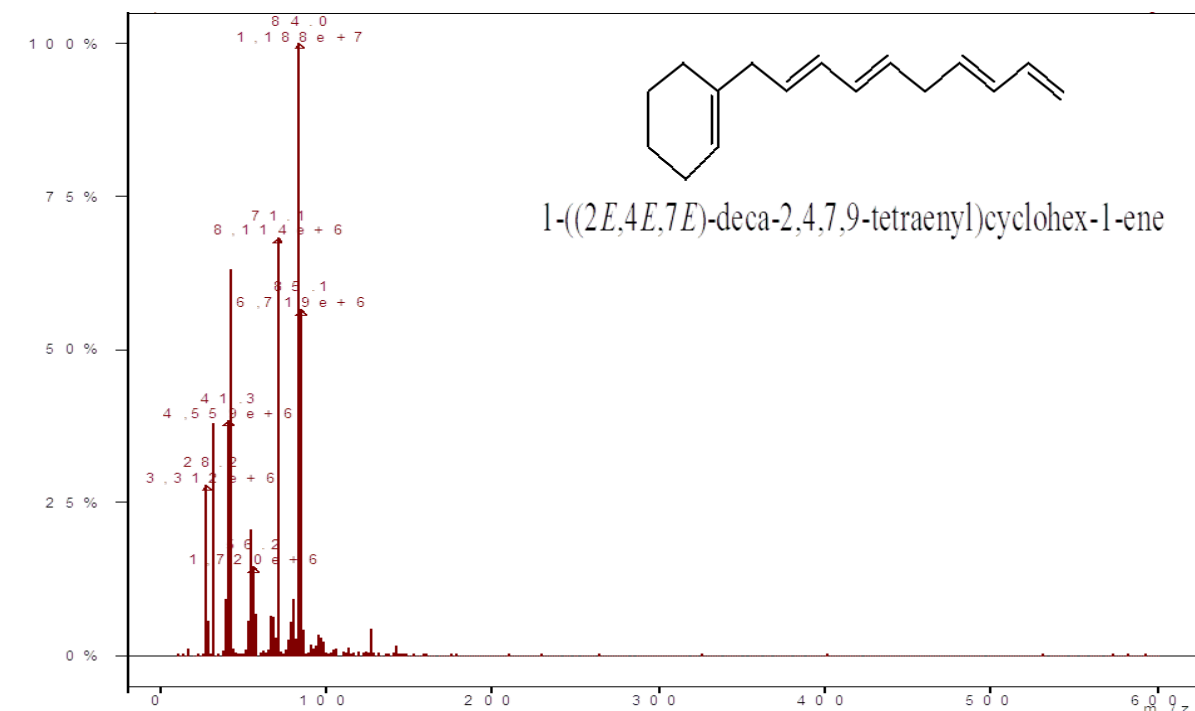
Figure 34 : Evaluation de l'activité catalytique des matériaux 25 Ni/Sn-sba-15(x) pour la HDO du FAF

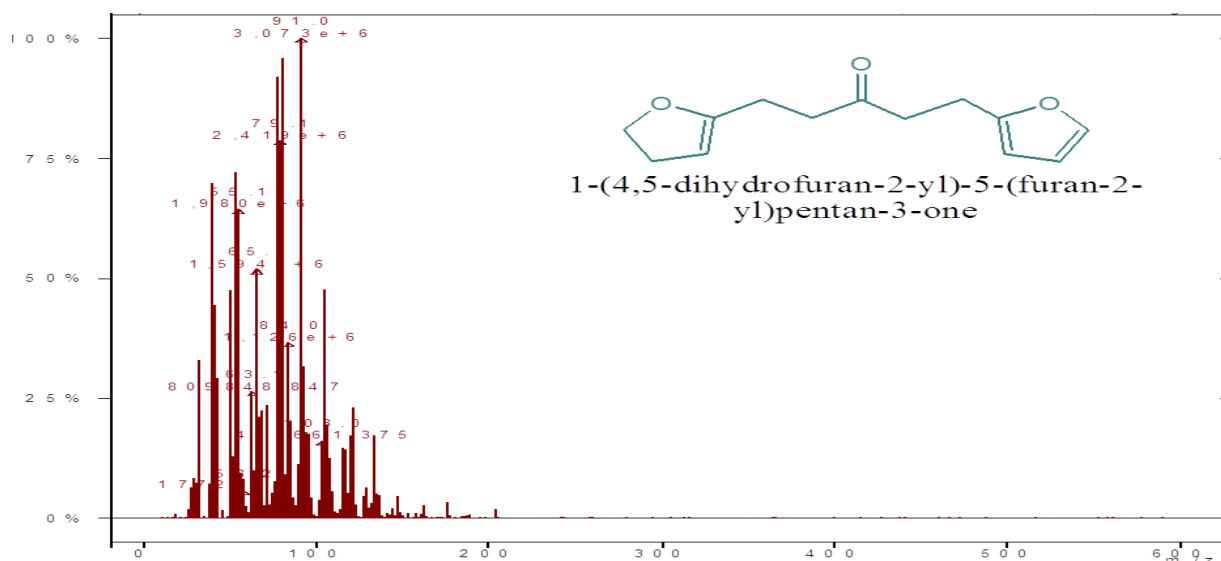
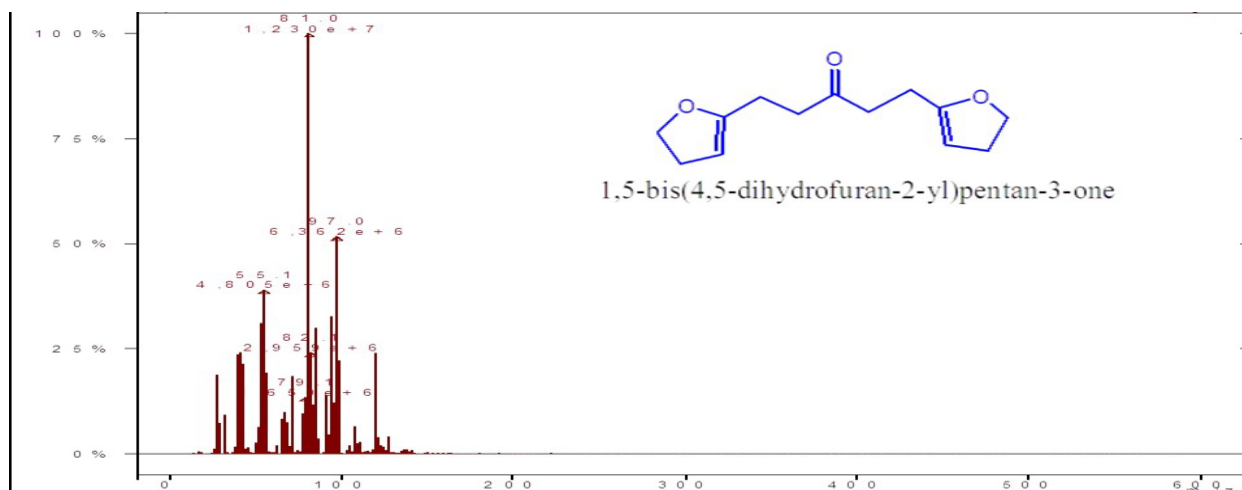
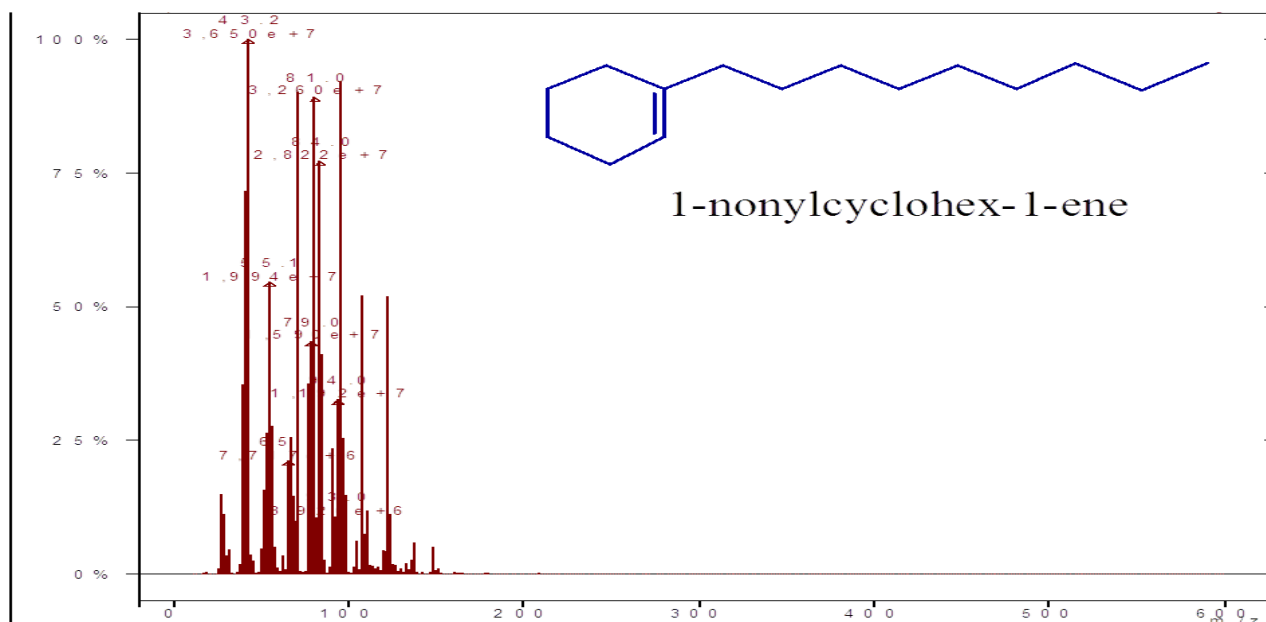
IV. Résultats d'analyse des principaux produits de la réaction HDO du FAF par GC-MS



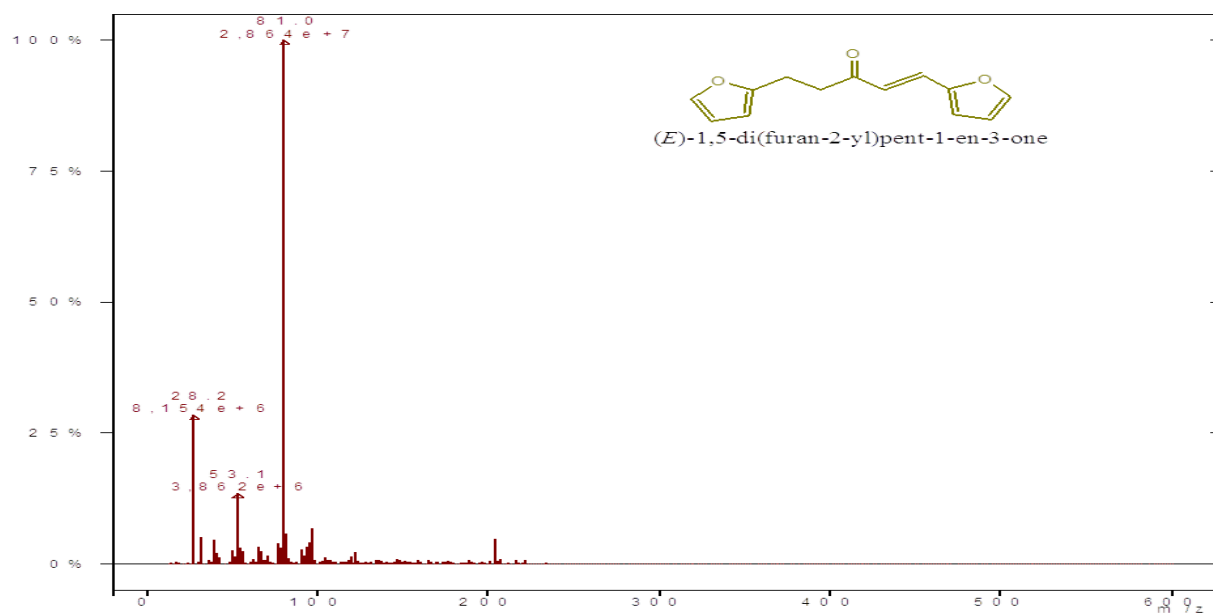
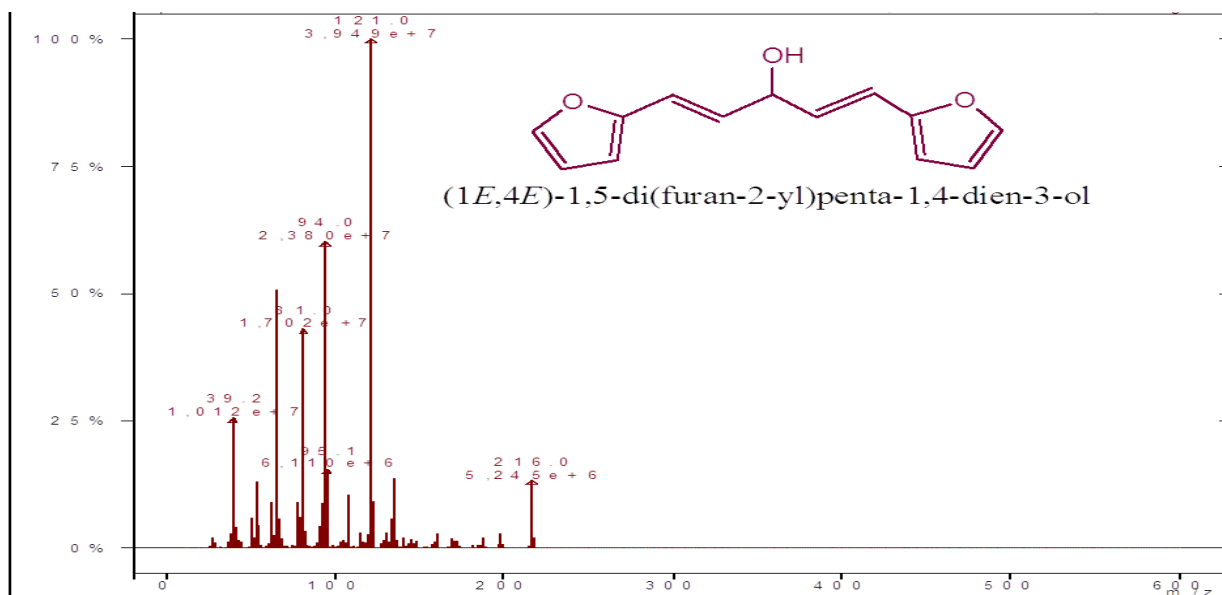


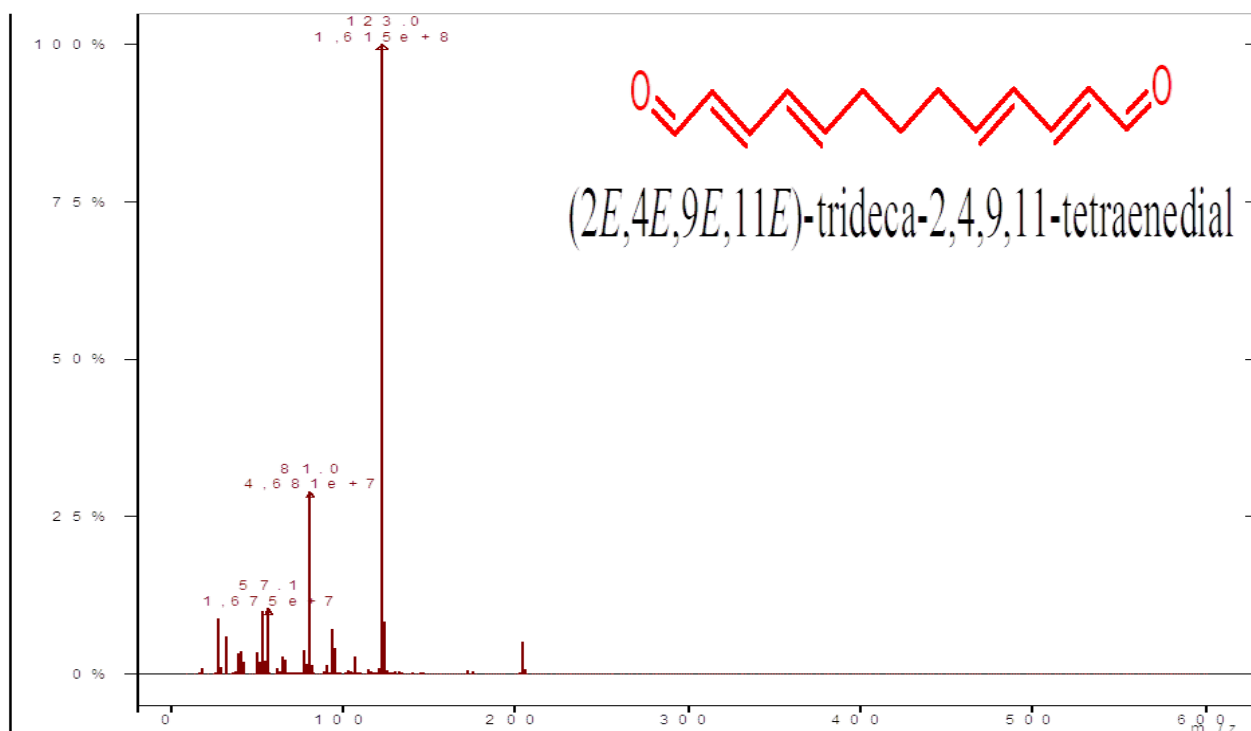
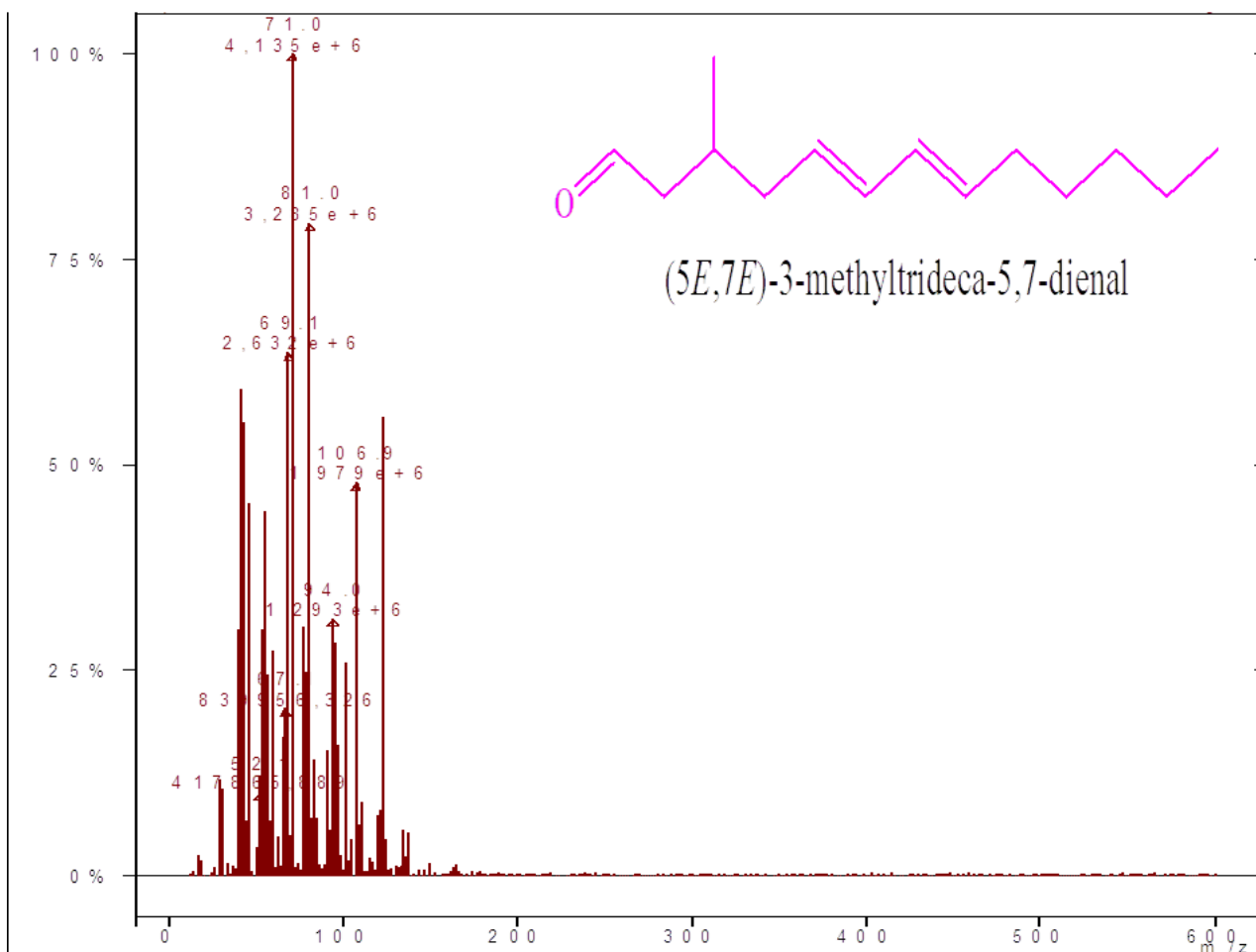












## Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit les résultats obtenus lors de l'étude de la réaction d'hydrodesoxygénation du FAF (produit de condensation de furfural avec l'acétone en milieu basique).

Cette étude confirme certains résultats évoqués dans l'étude bibliographique à savoir les problèmes de sélectivité en produits désirés.

Les hydrocarbures renouvelables de la gamme C13-C16 ont été obtenus en une seule étape par hydrodesoxygénation catalytique du FAF sur des catalyseurs Ni / SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. Différents oxydes de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> avec un rapport Si / Zr allant de 1 à 5 ont été synthétisés via une méthode sol-gel. La modification de SiO<sub>2</sub> par ZrO<sub>2</sub> induit un effet synergique positif sur l'acidité des matériaux à base de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. Ainsi, les catalyseurs Ni / SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> ont des acidités Brønsted et Lewis élevées.

Les caractérisations XRD ont montré la coexistence de sites métalliques Ni et NiO sur le catalyseur Ni / SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> avec Si / Zr = 3. L'association des sites Ni, NiO et des sites acides du support a permis d'augmenter l'hydrodesoxygénation du FAF en activant les réactions d'ouverture des cycles furaniques. 100 % de conversion du FAF et 65 % de sélectivité en hydrocarbures (C13-C16) ont été obtenus.

Parmi les catalyseurs à base de Ni Supportés sur Snsba-15, **25 Ni/ Sn-sba-15(10)** est le plus actif des catalyseurs ; Mais il est moins actif que le catalyseur 25Ni/sba-15. Notons que la caractérisation des catalyseurs 25 Ni/Sn-sba-15 (x) par diffraction des rayons X montre l'absence des espèces actifs NiO et la présence d'un seul pic de Ni et des pics de l'alliage Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> e qui pourrait expliquer sa plus faible activité.

En outre, il a été constaté que l'activité catalytique était proportionnelle à la quantité de sites d'acide et à la quantité de Ni dans la réaction HDO.

**Références**

1. Zeitsch, K.J., *The chemistry and technology of furfural and its many by-products*. Vol. 13. 2000: Elsevier.
2. Xinghua, Z., et al., *Aqueous-phase catalytic process for production of pentane from furfural over nickel-based catalysts*. *Fuel*, 2010. 89(10): p. 2697-2702.
3. Chen, F., et al., *Solvent-free synthesis of C9 and C10 branched alkanes with furfural and 3-pentanone from lignocellulose*. *Catalysis Communications*, 2015. 59: p. 229-232.
4. Zhang, X., et al., *Effect of calcination temperature of Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst on its hydrodeoxygenation of guaiacol*. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014. 35(3): p. 302-309.
5. Liu, S., et al., *Bio-aviation fuel production from hydroprocessing castor oil promoted by the nickel-based bifunctional catalysts*. *Bioresource Technology*, 2015. 183: p. 93-100.
6. Foraita, S., et al., *Controlling Hydrodeoxygenation of Stearic Acid to n-Heptadecane and n-Octadecane by Adjusting the Chemical Properties of Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Catalyst*. *ChemCatChem*, 2017. 9(1): p. 195-203.
7. Bradley, M., J. Robinson, and D. Woodruff, *The structure and bonding of furan on Pd (111)*. *Surface Science*, 2010. 604(11-12): p. 920-925.
8. Zhang, X., et al., *Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds to hydrocarbons over Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts*. *Bioresource Technology*, 2013. 134: p. 73-80.

# CONCLUSION GÉNÉRALE

## Conclusion générale

Le principal objectif de ce travail consiste à développer une voie catalytique de transformation du **1,5-di(furan-2-yl) penta-1,4-diene-3-one** (FAF) qui est un dérivé de la biomasse lignocellulosique, en mélange d'hydrocarbure pouvant servir de base pour la fabrication d'un biocarburant « Jet fuel » destiné aux avions. Pour cela le processus d'hydrodéoxygénation du FAF en One-pot a été adopté et réalisé en présence de nouveaux catalyseurs à base de Nickel supporté développés dans le cadre de cette thèse.

La stratégie de synthèse du mélange d'hydrocarbure « Jet fuel » adoptée est basée sur deux (02) étapes :

- 1) Augmentation de la chaîne hydrocarbonique par une réaction de condensation du furfural pour synthétiser le **1,5-di(furan-2-yl) penta-1,4-diene-3-one** (FAF) qui est une molécule à 13 carbones.
- 2) Hydrodéoxygénation du FAF en présence d'un catalyseur à base de Nickel.

Pour cela, une série de catalyseur supportés à base de Ni a été préparée et caractérisée par différentes méthodes physico-chimiques et spectroscopiques.

L'influence de plusieurs paramètres sur l'activité et la sélectivité en réaction d'HDO du FAF a été examinée. Particulièrement la nature des supports et leur composition ainsi que les teneurs en métal.

L'activité catalytique de différents supports a été évaluée dans la réaction HDO du FAF. Les résultats montrent que tout le FAF de départ a été hydrogéné et une conversion de 100 % a été obtenue. Cependant, les produits obtenus sont essentiellement du HFAP résultant de l'hydrogénation des deux doubles liaisons de la chaîne linéaire FAF et certains produits où les doubles liaisons du cycle furane ont été hydrogénées sans toutefois atteindre leur ouverture ou désoxygénation. Les quantités de ces produits ont été regroupées et nommées « autres ».

Les matériaux 25 Ni/support ont été étudiés dans la HDO du FAF. Les résultats obtenus montrent que la nature du support a influencé les activités du catalyseur. En effet, les catalyseurs avec des matériaux SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> comme support sont plus actifs en particulier, 25 % Ni/Si-Zr (3). En effet, avec ZrO<sub>2</sub> comme support, moins de 5 % du FAF est transformé en hydrocarbures C13-C16, tandis que le reste est constitué de produits HFAP (55 %) et "Ox HC" (40 %). Avec SiO<sub>2</sub> comme support, seulement 30 % du FAF sont transformés en hydrocarbures C13-C16, le reste étant constitué de

produits HFAF et « Ox HC ». Les « Ox HC » sont des produits obtenus après l'ouverture des cycles furaniques mais contiennent encore de l'oxygène dans leur chaîne HC.

Les hydrocarbures renouvelables de la gamme C13-C16 ont été obtenus en une seule étape par hydrodésoxygénation catalytique du FAF sur des catalyseurs Ni / SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. Différents oxydes de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> avec un rapport Si / Zr allant de 1 à 5 ont été synthétisés via une méthode sol-gel. La modification de SiO<sub>2</sub> par ZrO<sub>2</sub> induit un effet synergique positif sur l'acidité des matériaux à base de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. Ainsi, les catalyseurs Ni / SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> ont des acidités Brønsted et Lewis élevées.

Les caractérisations XRD ont montré la coexistence de sites métalliques Ni et NiO sur le catalyseur Ni / SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> avec Si / Zr = 3. L'association des sites Ni, NiO et des sites acides du support a permis d'augmenter l'hydrodésoxygénation du FAF en activant les réactions d'ouverture des cycles furaniques. 100 % de conversion du FAF et 65 % de sélectivité en hydrocarbures (C13-C16) ont été obtenus.

L'influence de la teneur en métal a été examinée en sélectionnant le Si-Zr (3) comme support et en faisant varier les charges de Ni. La sélectivité envers C13-C16 augmente avec la teneur en Ni. 65 % de C13-C16 ont été obtenus avec le catalyseur 30 % Ni / Si-Zr (3) en même temps qu'une consommation totale de HFAF et moins de 35 % de « Ox HC ».

Les matériaux 25 Ni/Sn-SBA-15(x) avec différents rapports de Si/Sn ont été étudiés dans la HDO du FAF. Les résultats obtenus montrent que la nature du support a influencé les activités du catalyseur. Les valeurs de sélectivités en HC permettent de classer les activités des catalyseurs par ordre décroissant : 25 Ni/SBA-15 > 25 Ni/ Sn-SBA-15(10) > 25 Ni/Sn-SBA-15(40) > 25 Ni/Sn-SBA-15(60) > d 25 Ni/Sn-SBA-15(80).

L'hydrodésoxygénation du FAF en C13-C16 se fait probablement à travers quatre réactions principales successives :

- a. Le FAF est transformé en premier lieu en HFAF ; cela est confirmé même avec le test à blanc, ce qui confirme que le processus est initié par le H-FAF (le FAF hydrogéné partiellement au niveau des liaisons insaturées). Ce produit est obtenu sous les conditions thermiques.
- b. Ouverture des cycles furaniques et production de carbonyles: cette réaction est la plus difficile car elle nécessite la combinaison des sites métalliques de Ni pour activer

l'oxygène furanique et des sites acides de Brønsted pour activer le carbone furanique en position  $\alpha$ . [5] Cette étape est certainement favorisée par la proximité de particules de Ni déficientes en électrons et de groupes -OH terminaux.

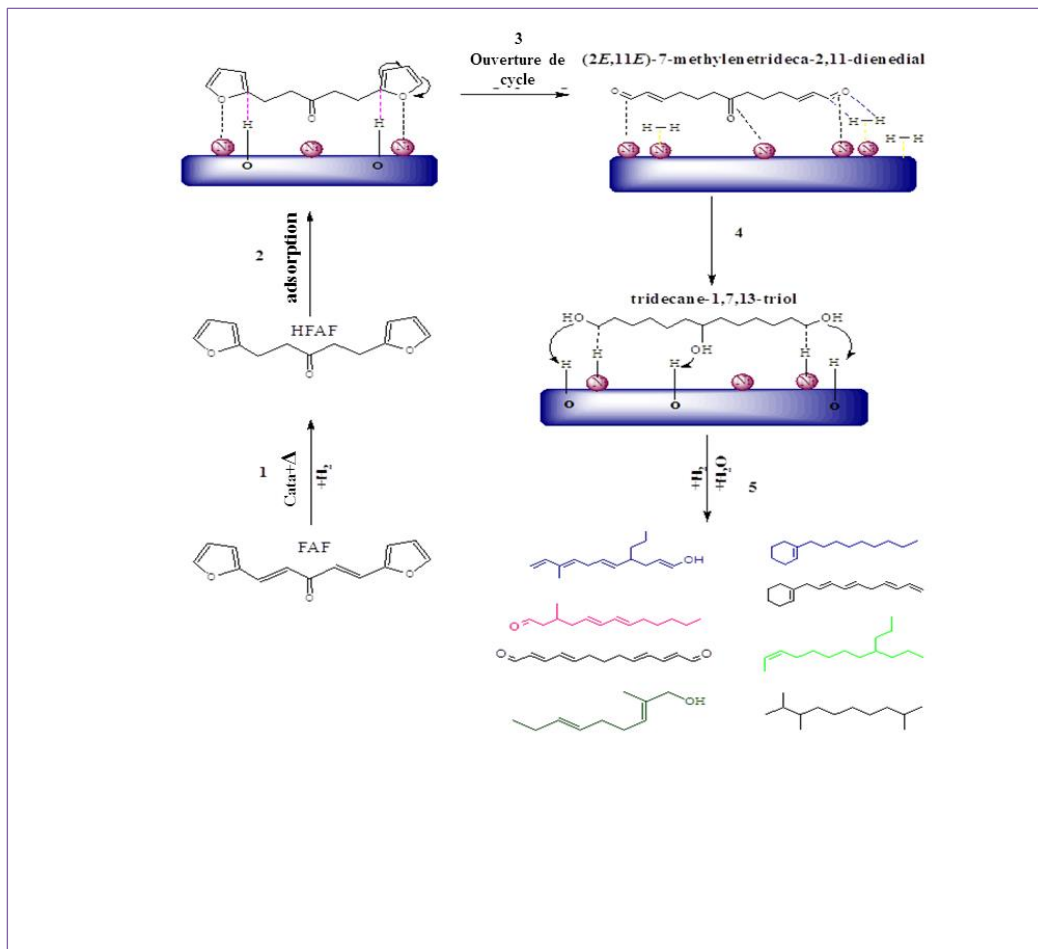
c. Hydrogénation de carbonyles en présence de Ni métallique et formation d'alcools.

Déshydratation des alcools : H en position  $\alpha$  est activé par l'adsorption sur un site métallique de Ni tandis que le OH est activé par des sites acides.

Par ailleurs, la présence d'un catalyseur acide, et les conditions thermodynamiques conduisent aussi à l'hydrocraquage catalytique [6, 7] et des réactions de couplage ainsi que des réactions de cyclo-addition peuvent aussi avoir lieu via des réactions de Diels Alder [8]. Par conséquent, sous les conditions opératoires de la réaction de l'HDO, la formation de produits plus légers et plus lourds que le réactif de départ peut avoir lieu.

En outre, Nous avons montré que les catalyseurs Ni/Si-Zr(x) présentent une activité catalytique prometteuse par rapport aux catalyseurs Ni/Sn-SBA-15. L'étude de l'influence de la méthode de préparation a montré que les performances catalytiques sont directement influencées par la nature du support et la dispersion métallique. En plus il a été constaté que l'activité catalytique était proportionnelle à la quantité de sites d'acide et à la quantité de Ni dans la réaction HDO.





Mécanisme proposé pour la production des hydrocarbures C13-C16 par HDO du FAF.

## Références

1. Faba, L., et al., Hydrodeoxygenation of furfural-acetone condensation adducts to tridecane over platinum catalysts. *Catalysis Today*, 2016. **269**: p. 132-139.
2. Bendeddouche, W., et al., Highly efficient catalytic one-pot biofuel production from lignocellulosic biomass derivatives. *International Journal of Energy Research*, 2021. **45**(2): p. 2148-2159.
3. Wang, H., et al., One-pot process for hydrodeoxygenation of lignin to alkanes using Ru-based bimetallic and bifunctional catalysts supported on Zeolite Y. *ChemSusChem*, 2017. **10**(8): p. 1846-1856.
4. Keskiaväli, J., et al., One-step Pd/C and Eu (OTf)<sub>3</sub> catalyzed hydrodeoxygenation of branched C<sub>11</sub> and C<sub>12</sub> biomass-based furans to the corresponding alkanes. *Applied Catalysis A: General*, 2017. **534**: p. 40-45.
5. Newman, C., et al., Effects of support identity and metal dispersion in supported ruthenium hydrodeoxygenation catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2014. **477**: p. 64-74.
6. Li, Y., et al., Hydrogenation and hydrodeoxygenation of difurfurylidene acetone to liquid alkanes over Raney Ni and the supported Pt catalysts. *Applied Energy*, 2015. **160**: p. 990-998.
7. Phung, T.K. and G. Busca, Ethanol dehydration on silica-aluminas: active sites and ethylene/diethyl ether selectivities. *Catalysis Communications*, 2015. **68**: p. 110-115.
8. Olcay, H., et al., *Energy Environ*, 2013, Sci.

## ملخص

تركز هذه الأطروحة على التحويل التحفيزي غير المتجانس للفورفورال (منتج حيوي ينتج عن تجفيف الكزِيلوز) إلى وقود حيوي. تم تفاعل الفورفورال مع الاستيرون في وسط قاعدي لإنتاج تصور هذا التحول إلى مرحلتين (1) FAF (تفاعل الأكسجة الهيدروجينية ل 2

FAF في مفاعل مغلق تحت ضغط الهيدروجين (20 بار) وتحت حراره 280 درجة مئوية باستخدام الميثانول كمذيب وبوجود محفز. ركزت الدراسات الأولى على تحديد الدعم الأكثر نشاطاً وكذا ظروف التفاعل المثلى. لتحقيق هذا الهدف اختبرنا المحفزات القائمة على النيكل والمدعومه بمواد مساميه مثل (sba-15-(25Ni/Sn-sba-15)، واعتمدنا محفزات اخرى مثل Ni/Si-Zr(Si/Zr=1,2,3). وقد تم فحص تأثير نسبة Si/Zr بالإضافة إلى كمية النيكل المودعه (10,25,30,40). أدى ارتباط المواقع النشطه مع مواقع الدعم الحمضيه إلى الأكسجة الهيدروجينية لFAF وفتح حلقة الفوران. في الأخير تحصلنا على التفاعل الكلي لFAF (100%) وإنتاج 65% من الهيدوكربونات بمعايير الوقود الحيوي في مجال وقود الطائرات. (C13-C16).

## Résumé

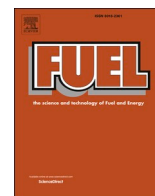
Ces travaux de thèse portent sur la conversion par catalyse hétérogène du furfural (produit biosourcé produit, par déshydratation du xylose issu de l'hydrolyse acide de l'hémicellulose) en biocarburant. Cette transformation a été envisagée en deux étapes : 1) une condensation aldolique de Furfural avec l'acétone en milieu alcalin afin d'obtenir le 1,5-di(furan-2-yl)penta-1,4-diene-3-one (FAF). 2) une réaction d'hydrodésoxygénation du FAF (synthétisé en amont) dans un réacteur fermé sous pression d'hydrogène (20 bars) et une température de 280°C en utilisant le méthanol comme solvant en présence d'un catalyseur synthétisé. Les premières études se sont concentrées sur la détermination du support le plus actif et les conditions de réaction optimales. Pour atteindre cet objectif, Nous avons testé des catalyseurs à base de Nickel supporté sur des matériaux mésoporeux de type SBA-15 (Ni/Sn-sba-15(x)) ; et d'autres matériaux comme Ni/Si-Zr (Si/Zr = 1,3,5) aussi ont été testé. L'influence du rapport Si/Zr et la quantité de Nickel déposée ont été examinées. L'association des sites actifs du Ni et les sites acides de support conduit à la hydrodésoxygénation du FAF par activation de l'ouverture du cycle furanique ; 100% de conversion du FAF et 65% de sélectivité en hydrocarbures (C13-C16) ayant des caractéristiques des bio-jet fuel ont été obtenues en présence de 30Ni/Si-Zr3

Mots clés : furfural, biocarburant, hydrodésoxygénation, Nickel, Si-Zr,

## Abstract

This thesis reports a study of heterogeneously catalyzed conversion of furfural (biobased product formed from the acid-catalyzed dehydration of xylose) into biofuel. This transformation was envisaged in two stages: 1) an aldol condensation of Furfural with acetone in an alkaline medium in order to obtain 1,5-di(furan-2-yl) penta-1,4-diene-3-one (FAF). 2) a hydrodeoxygenation reaction of FAF (synthesized upstream) in a batch reactor under hydrogen pressure (20 bars) and a temperature of 280 ° C. using methanol as solvent. The first studies focused on determining the most active support and the optimal reaction conditions. To achieve this goal, We tested Nickel-based catalysts supported on mesoporous materials such as SBA-15 (Ni / Sn-sba-15 (x)); and other materials like Ni / Si-Zr (Si / Zr = 1,3,5) have also been tested. The influence of the Si / Zr ratio and the amount of nickel deposited were examined. The association of the active sites of Ni and the acid support sites leads to the hydrodeoxygenation of FAF by activating the furan ring opening ; 100% of FAF conversion and 65% of selectivity towards (C13-C16) hydrocarbons were obtained in the presence of 30Ni / Si-Zr3 in the range of jet fuel.

# PUBLICATIONS



## Full Length Article

# Production of bio-jet fuel range hydrocarbons from catalytic HDO of biobased difurfurylidene acetone over Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts

Asma Zitouni, Redouane Bachir<sup>\*</sup>, Wahiba Bendedouche, Sumeya Bedrane

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



## ARTICLE INFO

## Keywords:

Biobased difurfurylidene  
Bio-jet fuel  
Hydrodeoxygenation (HDO)  
Ni catalyst  
Support acidity

## ABSTRACT

Biobased difurfurylidene acetone produced by aldol condensation of furfural was used as a renewable feedstock for production of jet fuel range hydrocarbons via the hydrodeoxygenation (HDO) process. The reaction was carried out in a single step at 280° C using Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (Si/Zr = 1, 3, 5) as catalysts. The influences of Si/Zr ratio as well as Ni content were examined. Excellent results in terms of activity and selectivity towards the formation of bio-jet fuel range hydrocarbons C13-C16 have been obtained. The catalyst's performances were related to the nature and the strength of the support acidity as well as to the metal-support interaction.

## 1. Introduction

Globally, air traffic accounts for a significant part of fuel consumption and CO<sub>2</sub> emissions. Fossil kerosene, currently used as fuel for the majority of aircraft, represents the highest operating cost for airlines. The quest for a reduction in consumption has been a goal for several years. At the same time, the development of alternative, sustainable and more environmentally friendly renewable energy sources is becoming increasingly important for scientific and industrial communities [1]. Biomass, as a source of energy, represents a very interesting track from the point of view of renewal of the raw material and its environmental impact [2]. This will help to significantly improve the environmental balance while ensuring the sustainability of air transport.

Efficient conversion of lignocellulosic biomass derived compounds into liquid fuels and value-added chemicals could be an economically viable solution [3–5]. Currently, there are very competitive processes for the transformation of lignocellulosic biomass into platform chemicals such as furfural, HMF... These chemicals are inputs for different chemical industries [6,7]. Furfural (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>) is one of the most important lignocellulosic biomass-derived platform molecules in the world [8]. It is an oxygenated compound obtained through dehydration of the hemicellulose building blocks [9].

Kerosene is a mixture of C10-C14 hydrocarbons for which C16 could be added to improve its cetane number and thus improve its self-ignition capacity [10]. The production of bio-kerosene from furfural can be considered. This requires transforming furfural into a larger molecule that could be a precursor of C10-C14 hydrocarbons upon elimination of

oxygens [11].

In this respect, aldol condensation of furfural with small ketones (acetone) affords larger organic molecules (C13) such as Difurfurylidene acetone (FAF) (Scheme 1). It is important to note that acetone is also available from renewable biomass through fermentation or ketonization strategies [12,13].

FAF (C13) could be transformed into a liquid mixture of hydrocarbons with a carbon number greater than 13 by hydrodeoxygenation (HDO). This requires carrying out various reactions such as the hydrogenation of FAF into saturated oxygenated products (HFAF), opening the furan rings, dehydration reactions and even isomerization reactions.

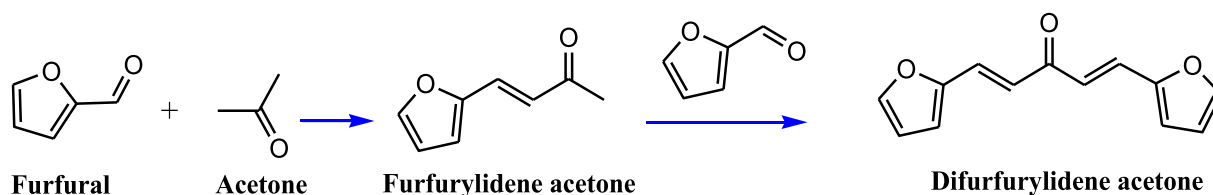
It is well known that hydrogenation and dehydration reactions require metal sites and moderately acidic sites respectively without interactions between the two reactions and can be performed at relatively low temperatures. However, ring opening requires harsh conditions.

Most researchers have adopted a multi-steps process to transform FAF into a C10-C16 hydrocarbons mix. In the first step, FAF is hydrogenated at low temperature using a hydrogenation catalyst while other catalysts are used for rings opening and dehydration reactions of HFAF at high pressure and high temperature in further steps. Thus, H. Olcay et al. used Ru/Ac as catalyst to transform FAF into HFAF in the first step and then HFAF was transformed into a hydrocarbon mixture using Pt based supported catalyst in a second step [14].

Obviously, a one-step process would be much more interesting than the multi-steps process. It could be economically more viable. This method has been used for small molecules such as gaiacol and furfural-aldehyde using Pt/HBeta [15], Pd/TiO<sub>2</sub> [16] Ru/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> [17] Rh/

<sup>\*</sup> Corresponding author.

E-mail address: [redouane.bachir@univ-tlemcen.dz](mailto:redouane.bachir@univ-tlemcen.dz) (R. Bachir).



Scheme 1. Reaction pathway for the aldol condensation reaction of Furfural to Difurfurylidene acetone (FAF).

MCM-22 [18] Ni/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [19] as catalysts. However, few works related the one step HDO of molecules with a large number of carbons are reported. In this context, L. Faba et al. used a Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst to convert the FAF into hydrocarbons in a single step. Nevertheless, they reported a low yield of 21% in HC and a large part of the products obtained were oxygen compounds with furanic rings [20]. Unfortunately, yields of such a process can be low due to side reactions like cracking that result in lighter molecules. This is why the catalyst should be sufficiently selective towards the HDO reactions.

Ni based catalysts has been used for HDO of some small molecules [11,19,21–24]. However, as far as we know, there is no publication using Ni for a single step FAF's HDO.

In this work a one-step HDO reaction of FAF in order to obtain a bio-kerozene with a high cetane number is reported. Ni supported on a SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> homemade oxide is used as a catalyst. The effects of Si/Zr ratios and therefore the acidity of the support as well as the amount of Ni were studied.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials preparation

A series of SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> oxides with molar ratio of Si/Zr = 1, 3 or 5 were synthesized according a method described elsewhere [25–27]. In a typical procedure, a solution of zirconium n-propoxide (70 wt% in n-propanol solvent) and tetraethylortosilicate (TEOS) was added to deionized water and n-butanol mixture. All components were heated up to 60 °C under vigorous stirring for 1 h. The solution was cooled down to room temperature and then after the complexing agent 2,4-pentanedione (H-acac) was added. Finally, the alcoholates were hydrolysed by water and after 15 h of reaction, a transparent gel was obtained. This gel was dried at 110 °C for 15 h and then calcined at 500 °C for 3 h.

The molar ratio of the complexing agent to alkoxide = 0.5. The molar

ratio of hydrolyzing water to alkoxides = 11.

In the rest of this article, the SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> oxides are denoted Si-Zr(x), x refers to Si/Zr value.

Ni/Si-Zr(x) catalysts were prepared by impregnation of Ni (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Sigma Aldrich 97%) dissolved in water. After drying for 15 h in air at 120 °C, catalysts were calcined at 400 °C for 4 h and stored. The catalysts were reduced under H<sub>2</sub> at 400 °C for 4 h before catalytic tests.

### 2.2. Material characterizations

The effective metal loadings of Ni in the catalysts were determined by atomic absorption spectroscopy using a Perkin Elmer Instrument Analyst 300 with flame apparatus. The specific surface area and pore volumes were determined from N<sub>2</sub> adsorption isotherms at 77 K using a Quantachrome Nova 1000e instrument. The surface area was calculated using Brunauer-Emmett-Teller (BET) method, and the porosity distribution was determined by Barrett-Joyner-Halenda (BJH) analysis. Prior to physisorption measurements, samples were outgassed at 300 °C for 2 h under vacuum. X-ray powder diffractograms (XRD) were recorded on a Rigaku Miniflex 600 diffractometer with Ni-filtered Cu K $\alpha$  radiation ( $\lambda$  = 1.541874 Å), in the range of  $2\theta$  = 10–80°, at a scanning speed of 1 step per second and a step of 0.015°.

FT-IR spectra were recorded at room temperature on an Agilent Technologies Cary 640 series FT-IR spectrometer equipped with ATR accessories. Spectra were recorded in the spectral range 400 to 4000 cm<sup>-1</sup> using KBr background. Pyridine adsorption followed by FTIR spectroscopy was carried out on an Agilent Technologie Cary 600 series FTIR spectrometer with a 4 cm<sup>-1</sup> resolution and a 4000–400 cm<sup>-1</sup> scanning range. A quantity of a catalyst sample was pressed into a self-supported wafer of approximately 2 cm<sup>2</sup> in surface, then evacuated at 350 °C for 4 h, and finally cooled down to 50 °C. A known amount of pyridine was then introduced in the cell at room temperature and the wafer was degassed at 150 °C for 15 min to remove the physisorbed fraction. Finally, pyridine adsorption was followed by evacuation for 15

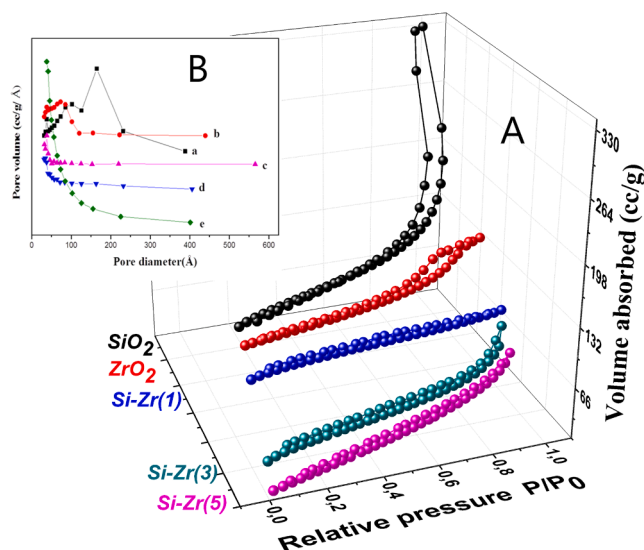


Fig. 1. (A) N<sub>2</sub> adsorption–desorption isotherms. (B) Pore size distribution curves of different samples determined by BJH method.

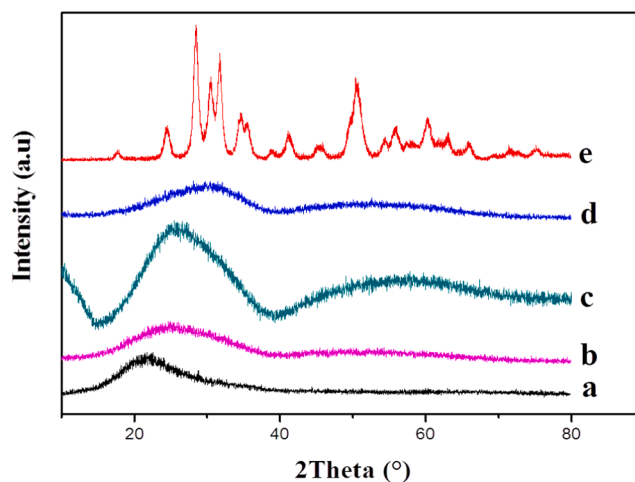


Fig. 2. XRD patterns of different oxides: a SiO<sub>2</sub>; b Si-Zr(5); c Si-Zr(3); d Si-Zr(1); e ZrO<sub>2</sub>.

min at different temperatures. The IR spectra thus obtained were used to calculate the amount of Lewis (LAS) and Brønsted (BAS) acid sites on the sample by measuring the peak area of pyridine adsorbed at 1455 and 1540  $\text{cm}^{-1}$ , respectively according to the following formula [28,29].

$$C_{\text{acid sites}} = \frac{IA \times s \times 1000}{\epsilon \times W}$$

where C is the acid site number on a per-gram-catalyst basis ( $\mu\text{mol. gcat}^{-1}$ ), IA (LAS or BAS) the integrated absorbance of the band (1455 or 1540  $\text{cm}^{-1}$ ) ascribed to Lewis or Brønsted acid sites, S the surface of the catalyst disk ( $\text{cm}^2$ ), and W the weight of the disk (mg).

$\epsilon$  (integrated molar extinction coefficients = 0.73 and 0.96  $\text{cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$  for the Lewis and Brønsted acid sites, respectively) [30].

### 2.3. Catalytic tests

HDO catalytic reactions of FAF were carried out in a 160 mL stainless steel autoclave equipped with an electromagnetic driven stirrer and a PID temperature controller. For each run, catalyst (0.2 g), FAF (2.33 mmol) and solvent (methanol 99% 40 mL) were loaded in the autoclave. The reactor was purged several times with nitrogen to remove air. The reactor was then pressurized with  $\text{H}_2$  to 2.0 MPa. The autoclave was heated to 280 °C, while the reagents were vigorously stirred at a rate of 800 rpm. After 24 h of reaction, the samples were filtered and analyzed by Bruker scion GC-MS equipped with a DB-5 capillary column. (see supplementary information) FAF conversion and products selectivity were calculated based on the formulas:

$$\text{FAFCONVERSION} = \frac{n(\text{FAF})_i - n(\text{FAF})_f}{n(\text{FAF})_i} * 100$$

$$\text{CpSelectivity} = \frac{nC_p}{\sum nC_p} * 100$$

$C_p$  represents the content of products obtained from the HDO reaction.

Before the catalytic tests, the reactant FAF was home-made by aldol condensation of furfural with acetone following the method described earlier [20,31]. 2 mol of furfural (Sigma-Aldrich) with 1 mol of acetone (Sigma-Aldrich) were mixed in a round bottom glass boiling flask. Then an NaOH solution was added dropwise. After 4 h of reaction at room temperature, the organic and aqueous phases were separated. Before each catalytic test, the FAF reactant was analyzed by GPC in order to check that no polymerization occurred during the FAF storage.

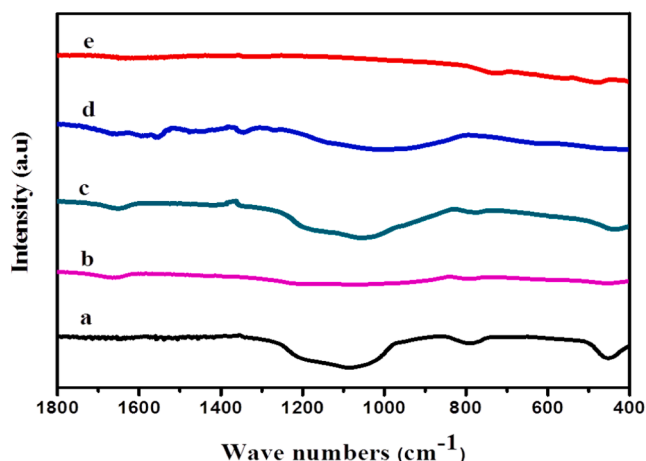


Fig. 3. FTIR spectra of supports: a  $\text{SiO}_2$ ; b Si-Zr(5); c Si-Zr(3); d Si-Zr(1); e  $\text{ZrO}_2$ .

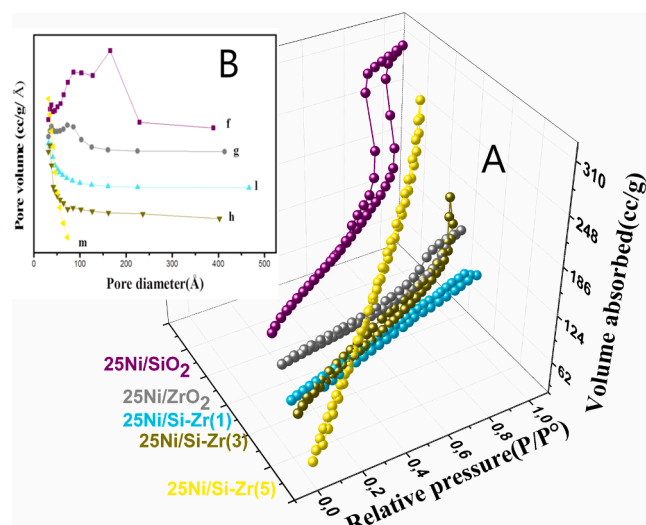


Fig. 4. (A)  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms (B) Pore size distribution of different 25Ni/support samples determined by BJH method.

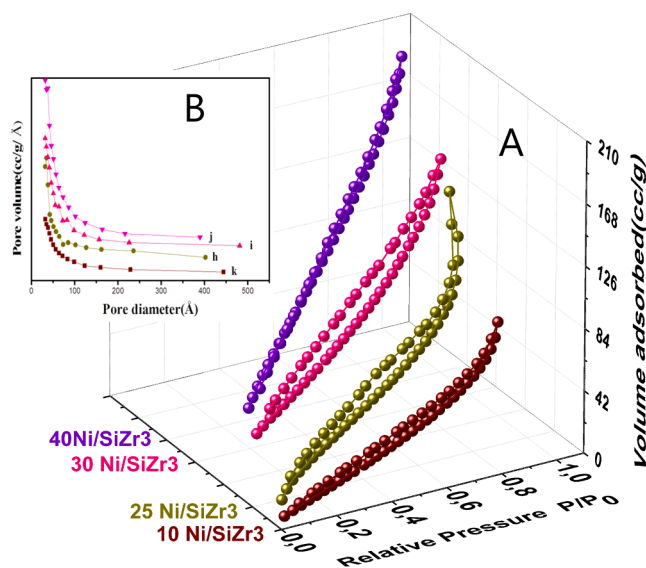


Fig. 5. (A)  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms (B) Pore size distribution determined by BJH method of different Ni/SiZr (3) samples with increasing Ni loading from 10 to 40%.

## 3. Results and discussion

### 3.1. $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ oxides characterization

A series of  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  oxides (Si-Zr) with a molar ratio of Si/Zr = 1, 3 or 5 were prepared by a sol-gel method.

The surface area, pore diameters and volumes of Si-Zr oxides were measured and compared to  $\text{SiO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$  (Fig. 1A). The  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms of all materials are of type IV according to IUPAC nomenclature with hysteresis loops [32]. These isotherms are characteristic of mesoporous materials. This is confirmed by the pore size distributions (Fig. 1B) where the pore sizes are higher than 30 Å and range up to 70 Å for Si-Zr materials and 120 Å for  $\text{SiO}_2$ . Nevertheless, Si-Zr oxides have smaller pores than  $\text{SiO}_2$ . Elsewhere, the hysteresis loop of  $\text{SiO}_2$  is of type H3 indicating the presence of platelike aggregates particles forming slit-like pores whereas the hysteresis loops of Si-Zr are of type H4 indicating the presence of narrow slit-like pores, particles with

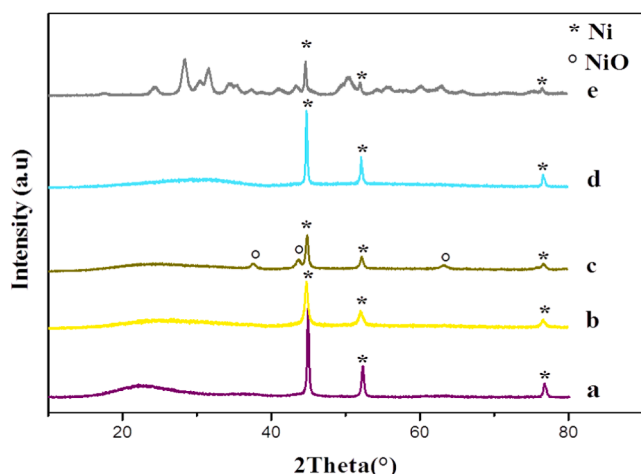


Fig. 6. XRD patterns of: a) 25%Ni/SiO<sub>2</sub>; b) 25%Ni/Si-Zr(5); c) 25%Ni/Si-Zr(3); d) 25%Ni/Si-Zr(1); e) 25%Ni/ZrO<sub>2</sub>.

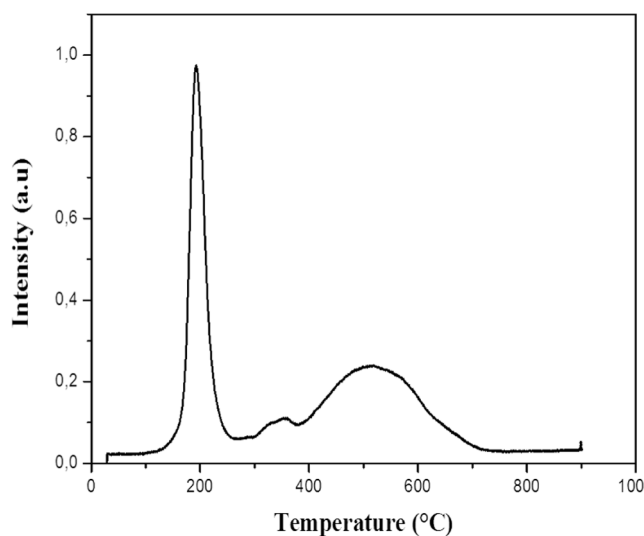


Fig. 7. H<sub>2</sub>-TPR profile of 25%Ni/Si-Zr(3).

internal voids of irregular shape and broad size distribution, hollow spheres with walls composed of ordered mesoporous silica.

Fig. 2 shows that SiO<sub>2</sub> has an X-ray diffractogram characteristic of amorphous silica with a wide peak with a maximum around  $2\theta = 23^\circ$  (Fig. 2a). On the opposite, the X-ray diffractogram of ZrO<sub>2</sub> (Fig. 2e) has diffraction peaks at  $2\theta = 24.1^\circ, 28.2^\circ, 31.4^\circ, 35.2^\circ, 50.2^\circ$  and  $60.3^\circ$  indicating a crystalline structure corresponding to monoclinic zirconia (m-ZrO<sub>2</sub>) [33,34]. All the mixed oxides showed only broad weak peaks from  $2\theta = 15$  to  $30^\circ$  corresponding to amorphous silica and no ZrO<sub>2</sub> peaks were observed. This result indicates that all the mixed oxides are homogeneous and amorphous (even if a very low crystallinity is present in the case of Si-Zr(3)). Several authors reported that when an adequate synthesis way is adopted, SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> obtained materials are structurally homogeneous and amorphous [35–37]. B. Tyagi [38] and Y Zhang et al. [39,40] showed that these mixed oxides remained amorphous until calcination at 900 °C. However, pure ZrO<sub>2</sub> is known to crystallize around 400 °C [38,41]. Our mixed oxides were calcined at 500 °C and are still amorphous, which clearly indicates that silica restrains the crystallization of zirconia. This strong retarding effect has been ascribed to a good chemical homogeneity resulting from a high mixing degree of Si and Zr [38–40]. Inhibiting crystallite growth of minor oxide component by the major oxide was also observed by Manriquez et al. in the case of TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides [42]

Table 1  
Porous structure characterization of different catalysts.

Sample	S <sub>BET</sub> <sup>1</sup> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> <sup>2</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>p</sub> <sup>2</sup> (nm)	Ni size <sup>3</sup> (nm)	Ni loading <sup>4</sup> (%)
SiO <sub>2</sub>	97	0.34	16.5	/	/
ZrO <sub>2</sub>	45	0.08	7.3	/	/
Si-Zr(1)	78	0.06	3.8	/	/
Si-Zr(3)	228	0.09	3.0	/	/
Si-Zr(5)	305	0.04	3.8	/	/
25Ni/ SiO <sub>2</sub>	110	0.39	16.5	30	24
25Ni/ ZrO <sub>2</sub>	40	0.08	7.8	30	25
25/Si-Zr (1)	80	0.07	3.2	32	20
25/Si-Zr (3)	196	0.17	3.5	21	20
25/Si-Zr (5)	323	0.37	3.2	18	25
10/Si-Zr (3)	60	0.10	3.2	–	10
30/Si-Zr (3)	220	0.15	3.2	22	29
40/Si-Zr (3)	200	0.21	3.2	33	35

<sup>1</sup> Specific surface area determined from BET method

<sup>2</sup> Pores volume V<sub>p</sub> and pores diameter D<sub>p</sub> determined from BJH method

<sup>3</sup> Ni average particles size estimated from XRD data

<sup>4</sup> Ni metal loading determined from atomic absorption spectroscopy.

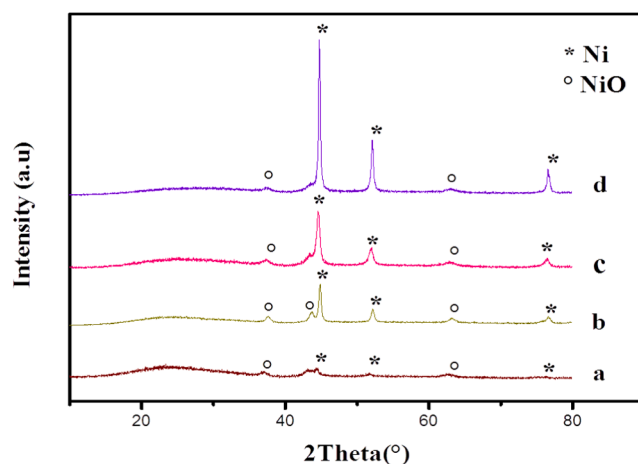


Fig. 8. XRD patterns of a) 10%Ni/Si-Zr(3); b) 25%Ni/Si-Zr(3); c) 30%Ni/Si-Zr(3); d) 40%Ni/Si-Zr(3).

Moreover, it is worth noting that the main diffraction peak around  $2\theta = 15$  to  $30^\circ$  is gradually shifted towards higher  $2\theta$  with the increase of Zr content (the peak maximum shifts from  $2\theta = 23^\circ$  in the case of SiO<sub>2</sub> up to  $2\theta = 31^\circ$  for Si-Zr(1)). As the lattice parameter is inversely proportional to the peak position, this shift is thus revealing a narrowing of the silica lattice upon substitution of some Si atoms by Zr atoms [28,43], which proves that our mixed oxides are highly homogeneous in a molecular scale.

FTIR spectra of Si-Zr materials are compared to those of ZrO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> in Fig. 3 where only the most relevant zone between 400 and 1800 cm<sup>-1</sup> is shown. A small band around 1650 cm<sup>-1</sup> barely visible on the ZrO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> spectra increases in intensity in the case of Si-Zr oxides. This band is attributed to scissor bending vibration of the H–O–H bond in physisorbed molecular water [36,44]. The weak bands on ZrO<sub>2</sub> spectrum around 484 and 736 cm<sup>-1</sup> could be attributed to crystalline monoclinic zirconia [38], which is in agreement with XRD characterization.

The main large band at 1092 cm<sup>-1</sup> in the silica spectrum with a



**Table 2**

Catalysts Acidity measured by FTIR analysis of pyridine adsorption (LAS: Lewis Acid Sites; BAS: Brønsted Acid Sites).

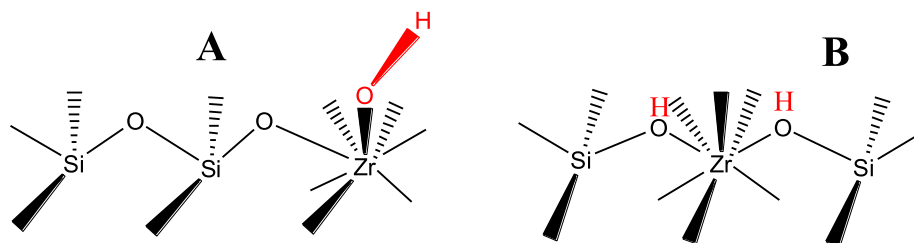
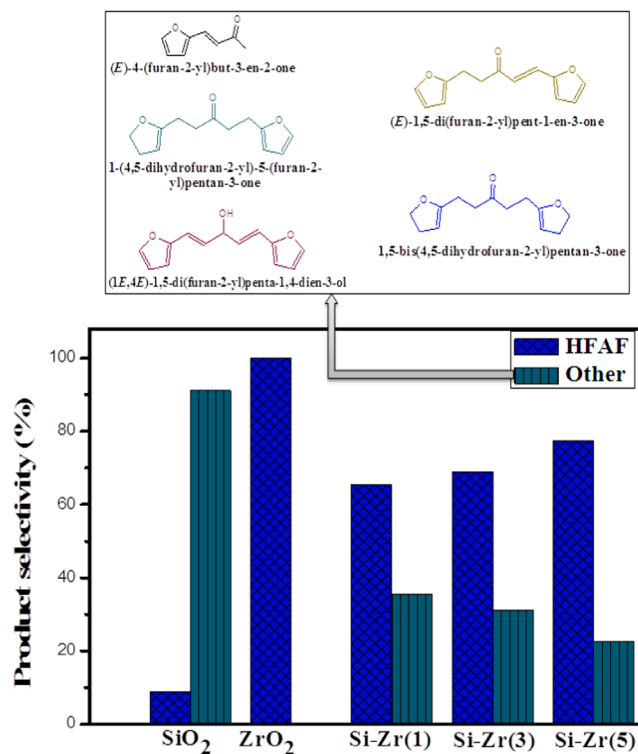
		Degassing temperature (°C)				
			150	200	250	300
25%Ni/ SiO <sub>2</sub>	Sites quantification ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )	LAS	118.0	3.0	0.0	0.0
		BAS	3.0	3.0	0.0	0.0
	LAS + BAS	LAS + BAS	121.0	6.0	2.0	0.0
		(%)	97.5	50.0	100.0	100.0
	BAS	LAS	2.5	50.0	0.0	0.0
		(%)				
25%Ni/ ZrO <sub>2</sub>	Sites quantification ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )	LAS	4.0	0.0	0.0	0.0
		BAS	11.0	9.0	9.0	7.0
	LAS + BAS	LAS + BAS	15.0	9.0	9.0	7.0
		(%)	26.7	0.0	0.0	0.0
	BAS	LAS	73.3	100.0	100.0	100.0
		(%)				
25%Ni/ Si-Zr (1)	Sites quantification ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )	LAS	17.0	14.0	9.0	7.0
		BAS	44.0	42.0	29.0	29.0
	LAS + BAS	LAS + BAS	61.0	56.0	38.0	36.0
		(%)	27.9	25.0	23.7	19.5
	BAS	LAS	72.1	75.0	76.3	80.5
		(%)				
25%Ni/ Si-Zr (3)	Sites quantification ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )	LAS	56.0	13.0	12.0	13.0
		BAS	44.0	43.0	42.0	38.0
	LAS + BAS	LAS + BAS	100.0	56.0	54.0	51.0
		(%)	56.0	23.2	22.2	25.5
	BAS	LAS	44.0	76.8	77.8	74.5
		(%)				
25%Ni/ Si-Zr (5)	Sites quantification ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )	LAS	48.0	9.0	11.0	14.0
		BAS	70.0	37.0	39.0	39.0
	LAS + BAS	LAS + BAS	118.0	46.0	50.0	53.0
		(%)	40.7	19.6	22.0	26.4
	BAS	LAS	59.3	80.4	78.0	73.6
		(%)				

LAS : Lewis acid sites, BAS : Brønsted acid sites

shoulder around  $1200\text{ cm}^{-1}$  is attributed to

Si–O–Si asymmetric stretching vibration. The weak band around  $980\text{ cm}^{-1}$  is assigned to terminal silanol groups Si–OH stretching. The maximum at  $794\text{ cm}^{-1}$  is assigned to the ring structure of Si–O–Si bridges while the one at  $454\text{ cm}^{-1}$  is correlated to the deformation of these Si–O–Si bridges [38–40]. For the mixed oxides, as Zr content increases (Si/Zr ratio decreases), the main band initially at  $1092\text{ cm}^{-1}$  shifts gradually towards lower wave numbers, reaching  $1027\text{ cm}^{-1}$  for the sample with Si-Zr(1). At the same time, the intensities of the bands at  $980$ ,  $794$ , and  $454\text{ cm}^{-1}$  gradually decrease, to become negligible for the sample Si-Zr(1) with a high Zr content.

The red shift of the Si–O–Si asymmetric stretching vibration peak position has been documented in the literature to be related and

**Scheme 2.** representation of terminal OH and bridging OH groups in mixed oxide SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>.

**Fig. 9.** Product selectivity for HDO reaction of FAF over different Si-Zr materials.  $m_{\text{catalyst}}$ : 0.2 g, FAF: 2.33 mmol, solvent (methanol 99%): 40 mL  $P_{\text{H}_2}$ : 2.0 MPa, T:  $280\text{ }^\circ\text{C}$ .

proportional to the amount of Zr–O–Si hetero-linkages in ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> mixed oxides [37–39]. In this regard, the shift of peak position from  $1092$  to  $1027\text{ cm}^{-1}$  clearly indicates an increase of the Zr–O–Si population in our mixed oxides which evidences the incorporation of zirconium in the silica lattice. The same phenomenon was also reported when other metallic oxides, such as VO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [28,45–47] were introduced to SiO<sub>2</sub> matrix due to the formation of Si–O–M hetero-linkages (M = V, Ti or Al).

Moreover, the intensity of Si–O–Si bridges bands at  $794$  and  $454\text{ cm}^{-1}$  has been used to determine relative homogeneity (phase segregation) in the ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> system [37]. Indeed, as the zirconium content increases, bulk Si atoms would be involved in Zr–O–Si linkages to the detriment of Si–O–Si ones. If the number of Zr–O–Si linkages increases, the number of the Si–O–Si ones would decrease, which corresponds to an increase in the mixed oxide homogeneity. In our case, this band decreases before disappearing when the Zr content reaches 50% (Si-Zr(1) sample) which confirms first the homogeneity of all mixed oxides under study and secondly indicates that at as high Zr content as 50%, most Si–O–Si ring structures were destroyed and replaced by Zr–O–Si hetero-linkages. A similar conclusion was also reported by Z. Zhan [37] and Y. Zhang [39,40].

All these modifications of the IR bands suggest that the amount of

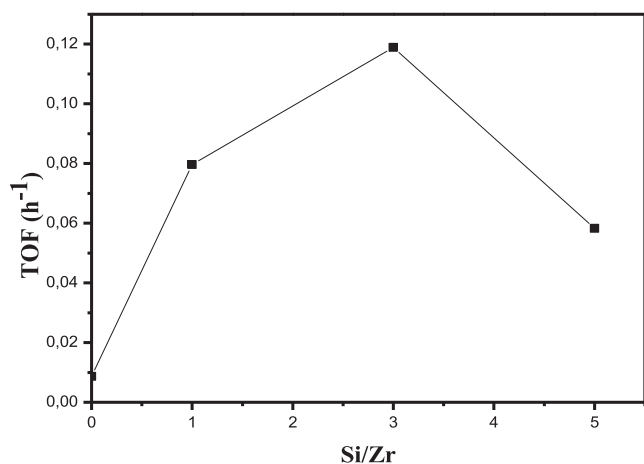


Fig. 10. TOF evolution for HDO reaction of FAF over different 25% Ni/Si-Zr catalysts.

Zr–O–Si hetero-linkages increased with the increase of ZrO<sub>2</sub> content, which evidences the incorporation of zirconium in the silica lattice, which is in

### 3.2. Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> characterization

The adsorption isotherms and pore distributions of Ni/Si-Zr materials (Fig. 4 and Fig. 5) show that Si-Zr structural aspect is not modified after Ni introduction, whatever the Si/Zr ratio or Ni loading.

Fig. 6 shows that all samples have Ni metallic species diffraction peaks at  $2\theta = 44.6^\circ, 52^\circ, 76.3^\circ$ . However, 25% Ni/Si-Zr (3) has additional peaks at  $2\theta = 37.2^\circ, 43.5^\circ, 63^\circ$  which are characteristic of NiO species. The NiO peaks are very small compared to those of Ni which suggests that the proportion of NiO in the catalyst remains very small compared to Ni. These results rather indicate the presence of a strong metal-support interaction which would lead to an electronic depletion of Ni, particularly the d band. In order to confirm this result, an H<sub>2</sub>-TPR was carried out on the 25% Ni/Si-Zr (3) catalyst.

TPR profile of the 25%Ni/Si-Zr(3) sample (Fig. 7) shows three successive peaks with maxima at 200, 380 and 530 °C. The two first peaks may be attributed respectively to the reduction of NiO species in weak and moderate interaction with the support, into Ni. The last peak from 400 to above 600 °C corresponds to the reduction into metallic nickel of NiO species with strong metal/support interaction [48]. This TPR characterization confirms that for our materials reduced at 400 °C, most nickel is reduced as metallic Ni<sup>0</sup> particles, but a part of the nickel phase is still present as NiO in strong interaction with the support. The purpose of this reduction temperature choice is to provide both Ni<sup>0</sup> and Ni<sup>2+</sup> active sites for the catalytic process.

In addition, the Ni average particles sizes range from 18 to 33 nm. For the mixed oxides, a decrease of the nickel particles size is observed with the decreasing Zr content (from 32 nm for Ni/Si-Zr (1) to 18 nm for Ni/Si-Zr (5) Table 1). It seems that the strong metal-support interaction increases the dispersion of Ni on the Si-Zr supports.

Different Ni loadings (from 10 to 40%) were deposited on Si-Zr(3) support and characterized by XRD. The results confirm that whatever the Ni loading is, the catalysts have both metallic Ni sites and NiO species (Fig. 8).

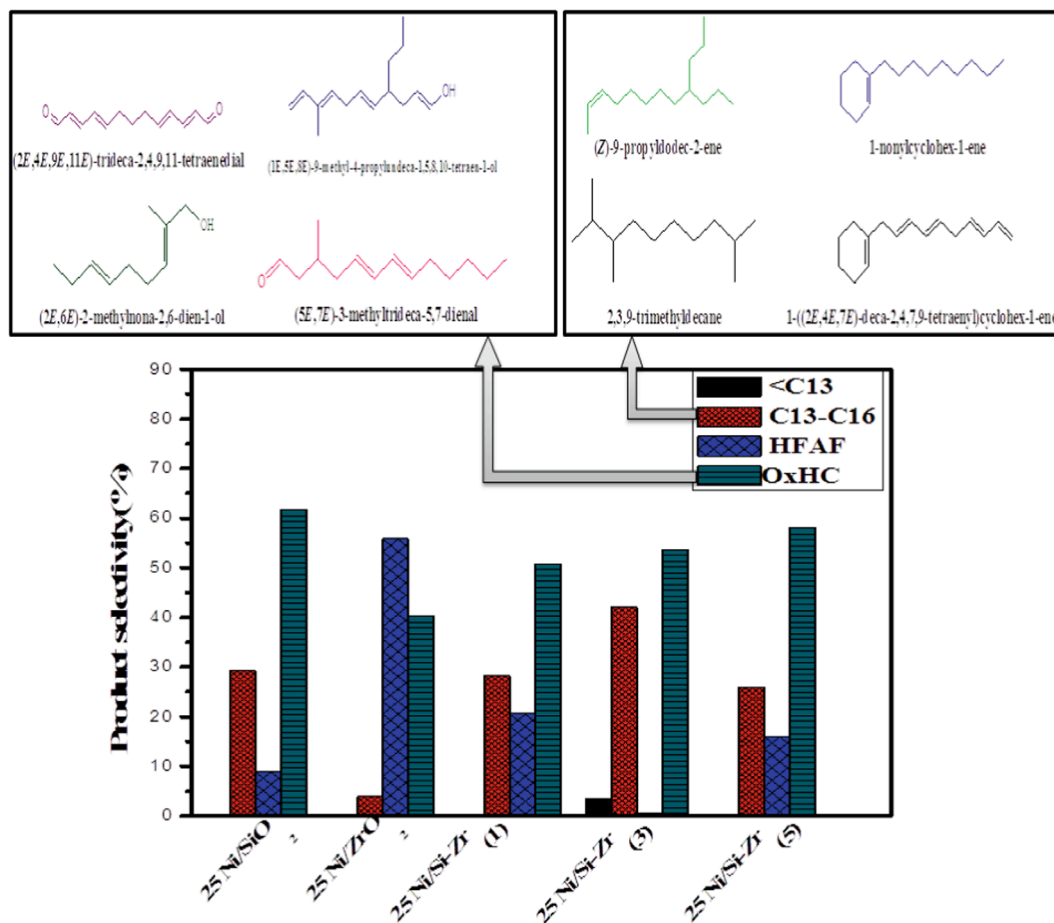


Fig. 11. Selectivity distribution for HDO reaction of FAF over different 25% Ni/Si-Zr catalysts.  $m_{\text{catalyst}}$ : 0,2 g, FAF: 2.33 mmol, solvent (methanol 99%): 40 mL, P<sub>H<sub>2</sub></sub>: 2.0 MPa, T: 280 °C.

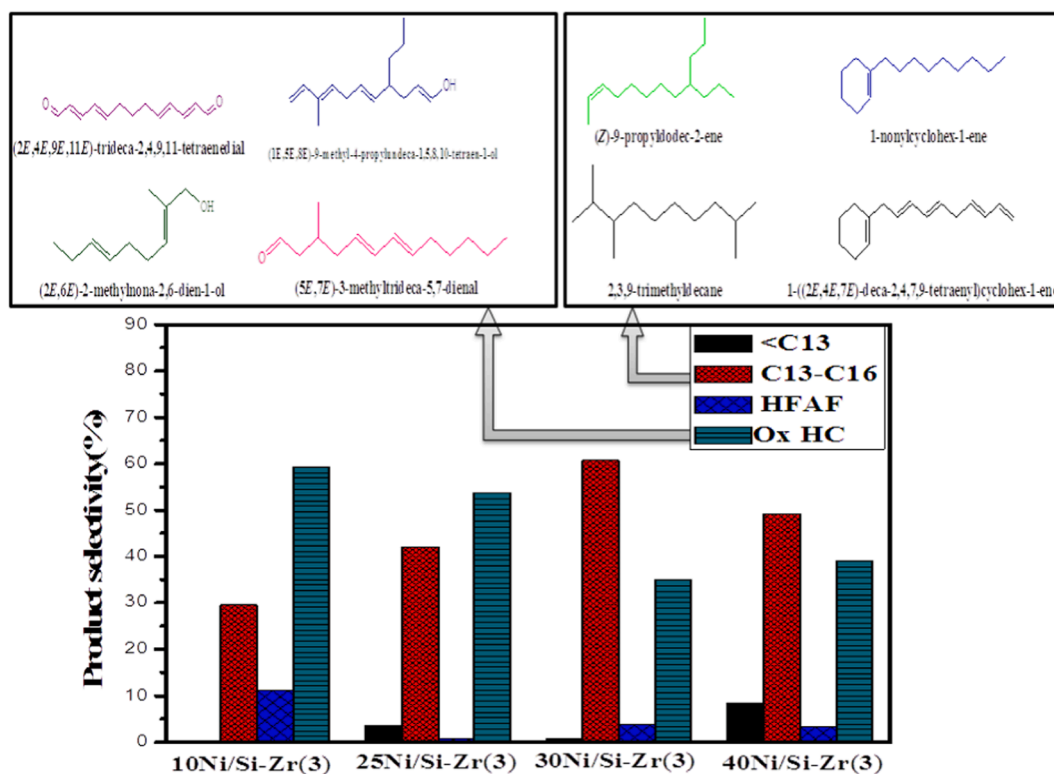


Fig. 12. Selectivity distribution for HDO reaction of FAF over X%Ni/Si-Zr (3) catalysts (X = 10 to 40%).  $m_{\text{catalyst}}$ : 0,2 g, FAF: 2.33 mmol, solvent (methanol 99%): 40 mL  $P_{\text{H}_2}$ : 2.0 MPa, T: 280 °C.

As an important feature of heterogeneous catalysts, acidity was evaluated for the catalysts under study, in particular for the samples 25%Ni supported on  $\text{SiO}_2$ , on  $\text{ZrO}_2$  and on the three mixed oxides Si-Zr. Table 2 shows that 25%Ni/ $\text{SiO}_2$  has an appreciable number of Lewis acid sites (LAS) in contrast to the Brønsted acid sites (BAS) that have not been detected even at low degassing temperatures. However, these (LAS) are weak since they do not retain pyridine after 200 °C. The 25%Ni/ $\text{ZrO}_2$  catalyst has a very low overall acidity and can be described as non-acidic.

The Ni/Si-Zr samples with low Zr contents, in this case 25%Ni/Si-Zr (3) and 25%Ni/Si-Zr(5), have total acid sites numbers comparable to that of 25%Ni/ $\text{SiO}_2$ . However, the nature and the strength of these acid sites is largely modified since the two catalysts have Brønsted acid sites (BAS) and Lewis acid sites (LAS) with almost equal proportions. On the other hand, the (LAS) are almost not detected after degassing at 200 °C, while the number of (BAS) remains significant even after a degassing at 300 °C. This shows that weak (LAS) and strong (BAS) coexist on these catalysts.

For the 25%Ni/Si-Zr catalyst (1) where  $n_{\text{Si}} = n_{\text{Zr}}$ , the total amount of acid sites has drastically decreased compared to the 25%Ni/ $\text{SiO}_2$  one and are mainly of Brønsted type (BAS).

Overall, these results confirm those obtained with XRD and FTIR which indicated that  $\text{ZrO}_2$  is definitely incorporated in the  $\text{SiO}_2$  matrix. In addition, they provide information on a different behaviour depending on the Zr/Si ratio. Thus, there is coexistence of (LAS) and (BAS) for lower Zr contents, whereas the (BAS) prevail widely when  $n_{\text{Si}} = n_{\text{Zr}}$ .

Indeed, according to Kozo et al. [49], in mixed oxides, metal cations keep the coordination numbers of their metal oxides while oxygen anions are assumed to maintain the coordination number of the main component oxide in this case Si. This leads to an excess in charge of the model structure. If the excess is negative, it must be balanced by a proton generating a (BAS), whereas if the excess charge is positive, oxygen vacancies compensate this excess, generating (LAS). The coexistence of

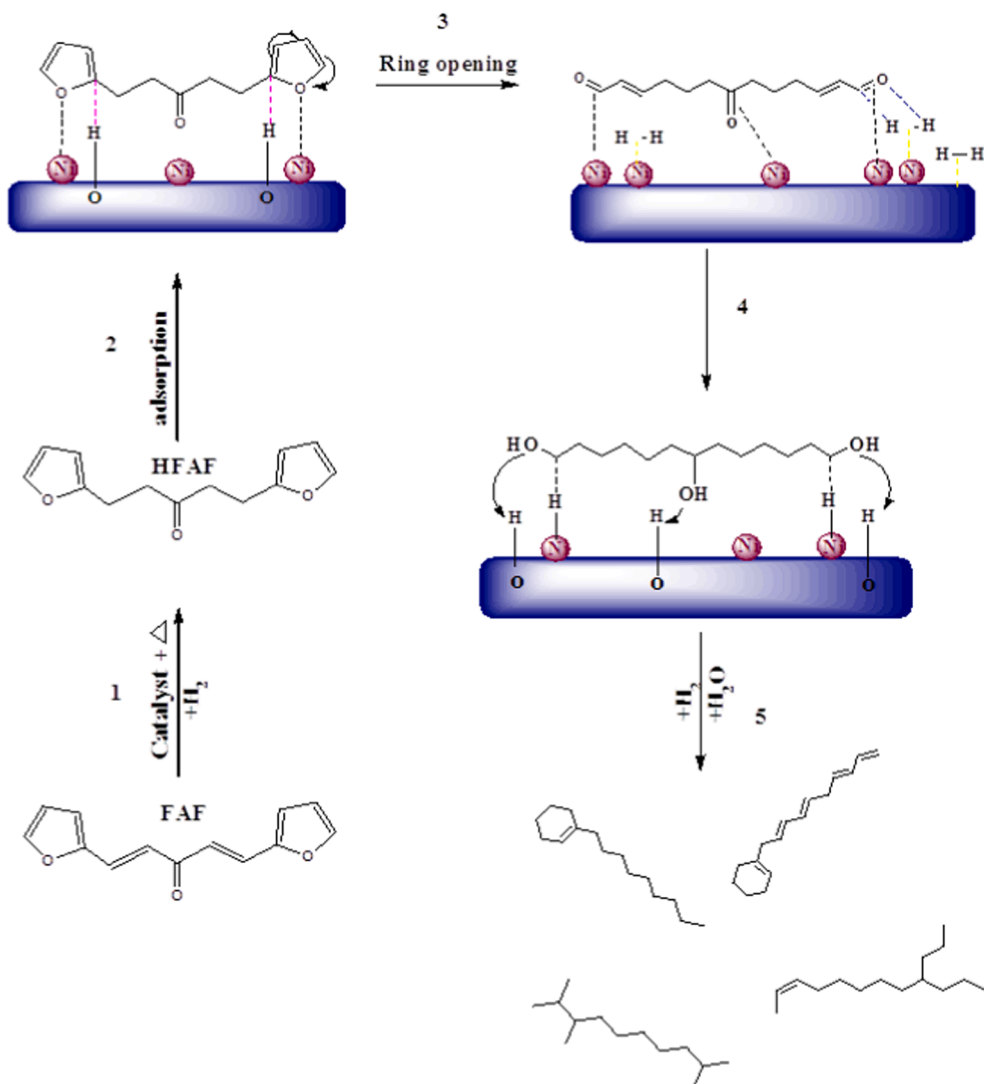
(BAS) and (LAS) may indicate the presence of micro regions with varying concentrations of the constituents [50]. This suggests that for the catalysts Si-Zr (3) and Si-Zr (5) that have two kinds of acid sites have rather a non-uniform surface structure with an under-coordination of the surface oxygen for  $\text{ZrO}_2$  rich samples with generation of (BAS) related to the formation of terminal Zr-OH and (LAS) related to oxygen vacancies existing in the  $\text{SiO}_2$  matrix (Scheme 2A). Whereas for the Si-Zr (1) catalyst which mainly exhibits a single kind of acid sites, it would have a more uniform structure in which Si is substituted by Zr in the  $\text{SiO}_2$  matrix generating bridging  $\text{SiO(H)Zr}$  as shown in Scheme 2B. This model is in agreement with that proposed by S. Foraita et al. for the mixed oxide  $\text{ZrO}_2$ - $\text{SiO}_2$  with low  $\text{SiO}_2$  content [24].

### 3.3. FAF's HDO reaction

First, the catalytic activity of different supports has been evaluated in FAF's HDO reaction. The results show that all of the starting FAF was hydrogenated and 100% conversion was achieved. However, products obtained are essentially HFAF resulting from the hydrogenation of the two double bonds of the FAF linear chain, sometimes with a partial hydrogenation of the furan ring double bonds however without reaching the ring opening or deoxygenation. The amounts of these products have been grouped and named "other" (Fig. 9).

25%Ni/ $\text{SiO}_2$ , 25%Ni/ $\text{ZrO}_2$ , 25%Ni/Si-Zr(1), 25%Ni/Si-Zr(3) and 25%Ni/Si-Zr(5) performances were investigated in FAF's HDO. Results reported on Fig. 10 show that the support's nature influenced the catalyst activities. Indeed, a positive synergetic effect is observed when Ni/Si-Zr catalysts are more active than Ni/ $\text{SiO}_2$  and Ni/ $\text{ZrO}_2$ . Particularly, 25%Ni/Si-Zr(3) shows the highest TOF of 0,12  $\text{h}^{-1}$ .

Furthermore, the selectivity also depends on the nature of the support (Fig. 11). Indeed, with Ni/ $\text{ZrO}_2$  less than 5% of the FAF is transformed into C13-C16 hydrocarbons, while the rest consists of HFAF (55%) and "Ox HC" products (40%). With Ni/ $\text{SiO}_2$  only 30% of the FAF is transformed into C13-C16 hydrocarbons, while the rest consists of



Scheme 3. Plausible pathway for production of C13-C16 hydrocarbons via FAF's HDO.

HFAF and “Ox HC” products. “Ox HC” products are obtained after the opening of the furan rings but still contain oxygen in their HC chain. However, by using Si-Zr as a support the selectivity towards C13-C16 hydrocarbons increased significantly. Particularly, in the case of Ni/Si-Zr (3) the selectivity for C13-C16 reached 45% and HFAF has been completely transformed.

The metal content was then examined by selecting the Si-Zr (3) as support and varying the Ni loadings. Fig. 12 shows that the selectivity towards C13-C16 increases with the Ni content up to 30% of Ni. 65% of C13-C16 was obtained with the catalyst 30% Ni/Si-Zr (3) at the same time as a total consumption of HFAF and less than 35% of “Ox HC”. For the 40% Ni/Si-Zr (3), a small decrease of the selectivity towards C13-C16 hydrocarbons is noticed.

#### 4. Discussion

SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> oxides were prepared by a sol-gel method. XRD characterization showed that Zr was introduced into the amorphous silica matrix. This made it possible to increase the surface areas in a remarkable way by increasing this surface from 97 m<sup>2</sup>/g for SiO<sub>2</sub> to 228 m<sup>2</sup>/g for Si-Zr (3) and 305 m<sup>2</sup>/g for Si-Zr (5). The combination of Si and Zr in Si-Zr materials has a very significant effect on the nature and strength of acid sites. Thus, the acid sites on SiO<sub>2</sub> are 98% weak Lewis acid sites (LAS) whereas for Si-Zr there is a balance between the quantities of

Lewis acid sites and strong Brønsted acid sites generated probably by the formation of terminal Zr-OH group.

On the other hand, XRD characterization revealed the presence of metallic Ni species on the various supports with a strong metal-support interaction in the case of Si-Zr, which would generate electron-deficient Ni particles on the surface and promote their electrophilic character.

Thus, the different characterizations (XRD, FTIR, H<sub>2</sub>-TPR and Acidity measurement) have highlighted the coexistence of both Ni and electron-deficient NiO particles, Lewis acid sites and Brønsted acid sites on Ni/Si-Zr catalysts.

Finally, these materials were used as catalysts for HDO reaction of FAF. A conversion of 100% and a selectivity of 65% towards C13-C16 was reached with 30%Ni/Si-Zr (3) catalyst. Catalytic results can be explained through a proposal for a plausible reaction pathway illustrated in scheme 3.

This proposal is inspired by this work results as well as various bibliographic references related to HDO reactions for different molecules [11,19,21–24]. The FAF Hydrodeoxygenation into C13-C16 is probably made through four main successive reactions:

- 1) FAF is transformed into HFAF and some other products more hydrogenated than HFAF over Ni sites.
- 2) Opening of the furan rings and production of carbonyls: This reaction is the most difficult because it requires the combination of the metal

sites of Ni to activate the furanic oxygen and the Brønsted acid sites to activate the furanic carbon in  $\alpha$ -position [51–54]. This step is certainly favoured by the proximity of electron-deficient Ni particles and of terminal –OH groups.

- 3) Hydrogenation of carbonyls in the presence of metallic Ni and formation of alcohols.
- 4) Dehydration of alcohols: the  $\alpha$ -position H is activated by adsorption on a metallic site of Ni whereas the OH is activated by acid sites.
- 5) Given the molecules obtained, other isomerization reactions, which are perfectly feasible on acid sites, should be carried out.

## 5. Conclusion

Renewable Jet fuel range hydrocarbons were obtained by a one-step catalytic hydrodeoxygenation conversion of large molecule biobased difurfurylidene acetone over Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts. Different SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> oxides with Si/Zr ratio ranging from 1 to 5 were synthesized via a sol gel method. The modification of SiO<sub>2</sub> by ZrO<sub>2</sub> induces a positive synergistic effect on the acidity of the SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> based materials. Thus, Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts have high Brønsted and Lewis acidities. The XRD characterizations showed both metallic Ni and NiO sites on the Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst. The association of Ni sites and acid sites of the support made it possible to increase the FAF's hydrodeoxygenation by activating the furan rings opening reactions. 100% of FAF conversion and 65% of selectivity towards C13-C16 hydrocarbons were obtained. These results suggest an economically viable one step process for the production of bio-jet range fuel using a non-noble metal catalyst.

## CRediT authorship contribution statement

**Asma Zitouni:** Investigation, Writing - original draft, Visualization.  
**Redouane Bachir:** Conceptualization, Methodology, Writing - original draft, Supervision, Project administration. **Wahiba Bendedouche:** Resources, Investigation. **Sumeya Bedrane:** Conceptualization, Methodology, Writing - review & editing.

## Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

## Acknowledgements

We thank DGRSDT and the University of Tlemcen for funding this work.

## References

- [1] Berghthorson JM, Thomson MJ. A review of the combustion and emissions properties of advanced transportation biofuels and their impact on existing and future engines. *Renew Sust EnergRev*. 2015;42:1393–417.
- [2] Corma A, de la Torre O, Renz M, Villandier N. Production of High-Quality Diesel from Biomass Waste Products. *Angew Chem Int Ed*. 2011;50:2375–8.
- [3] Cherubini F. GHG balances of bioenergy systems – Overview of key steps in the production chain and methodological concerns. *Renew Energ*. 2010;35:1565–73.
- [4] Corma A, de la Torre O, Renz M. High-Quality Diesel from Hexose- and Pentose-Derived Biomass Platform Molecules. *ChemSusChem* 2011;4:1574–7.
- [5] Oh Y-K, Hwang K-R, Kim C, Kim JR, Lee J-S. Recent developments and key barriers to advanced biofuels: A short review. *Bioresour Technol*. 2018;257:320–33.
- [6] Zheng H-Y, Zhu Y-L, Teng B-T, Bai Z-Q, Zhang C-H, Xiang H-W, et al. Towards understanding the reaction pathway in vapour phase hydrogenation of furfural to 2-methylfuran. *J Mol Catal A: Chem*. 2006;246:18–23.
- [7] Siddiqui N, Roy AS, Goyal R, Khatun R, Pendem C, Chokkapu AN, et al. Hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5 dimethylfuran over nickel supported tungsten oxide nanostructured catalyst. *Sustain Energy Fuels*. 2018;2: 191–8.
- [8] Mariscal R, Mairesles-Torres P, Ojeda M, Sádaba I, Granados ML. Furfural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels. *Energy Environ Sci*. 2016;9:1144–89.
- [9] Zeitsch KJ. The chemistry and technology of furfural and its many by-products. Elsevier; 2000.
- [10] Lois E, Keating EL, Gupta AK. Fuels. In: Meyers RA, editor. *Encyclopedia of Physical Science and Technology*. Third Edition. New York: Academic Press; 2003. p. 275–314.
- [11] Li G, Li N, Yang J, Wang A, Wang X, Cong Y, et al. Synthesis of renewable diesel with the 2-methylfuran, butanol and acetone derived from lignocellulose. *Bioresour Technol*. 2013;134:66–72.
- [12] Jones DT, Woods DR. Acetone-butanol fermentation revisited. *Microbiol Rev*. 1986;50:484–524.
- [13] Amiri H, Karimi K, Zilouei H. Organosolv pretreatment of rice straw for efficient acetone, butanol, and ethanol production. *Bioresour Technol*. 2014;152:450–6.
- [14] Xing R, Subrahmanyam AV, Olcay H, Qi W, van Walsum GP, Pendse H, et al. Production of jet and diesel fuel range alkanes from waste hemicellulose-derived aqueous solutions. *Green Chem*. 2010;12:1933–46.
- [15] Lee EH, Park R-s, Kim H, Park SH, Jung S-C, Jeon J-K, et al. Hydrodeoxygenation of guaiacol over Pt loaded zeolitic materials. *J Ind Eng Chem* 2016;37:18–21.
- [16] Lu M, Du H, Wei B, Zhu J, Li M, Shan Y, et al. Catalytic Hydrodeoxygenation of Guaiacol over Palladium Catalyst on Different Titania Supports. *Energy Fuels* 2017; 31:10858–65.
- [17] Lu M, Du H, Wei B, Zhu J, Li M, Shan Y, et al. Hydrodeoxygenation of Guaiacol on Ru Catalysts: Influence of TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Composite Oxide Supports. *Ind Eng Chem Res* 2017;56:12070–9.
- [18] Yoon JS, Lee T, Choi J-W, Suh DJ, Lee K, Ha J-M, et al. Layered MWW zeolite-supported Rh catalysts for the hydrodeoxygenation of lignin model compounds. *Catal Today* 2017;293–294:142–50.
- [19] Xinghua Z, Tiejun W, Longlong M, Chuangzhi W. Aqueous-phase catalytic process for production of pentane from furfural over nickel-based catalysts. *Fuel* 2010;89: 2697–702.
- [20] Faba L, Díaz E, Vega A, Ordóñez S. Hydrodeoxygenation of furfural-acetone condensation adducts to tridecane over platinum catalysts. *Catal Today* 2016;269: 132–9.
- [21] Chen F, Li N, Li S, Yang J, Liu F, Wang W, et al. Solvent-free synthesis of C9 and C10 branched alkanes with furfural and 3-pentanone from lignocellulose. *Catal Commun*. 2015;59:229–32.
- [22] Zhang X, Zhang Q, Chen L, Xu Y, Wang T, Ma L. Effect of calcination temperature of Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst on its hydrodeoxygenation of guaiacol. *Chinese J Catal*. 2014;35:302–9.
- [23] Liu S, Zhu Q, Guan Q, He L, Li W. Bio-aviation fuel production from hydroprocessing castor oil promoted by the nickel-based bifunctional catalysts. *Bioresour Technol*. 2015;183:93–100.
- [24] Foraita S, Liu Y, Haller GL, Baráth E, Zhao C, Lercher JA. Controlling Hydrodeoxygenation of Stearic Acid to n-Heptadecane and n-Octadecane by Adjusting the Chemical Properties of Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Catalyst. *ChemCatChem* 2017; 9:195–203.
- [25] Miller JM, Lakshmi LJ. Spectroscopic characterization of sol–gel-derived mixed oxides. *J Phys Chem B*. 1998;102:6465–70.
- [26] Miller JM, Wails D, Hartman JS, Belelie JL. Friedel-Crafts catalysis using sol-gel derived supported reagents Metal diketonate modified mesoporous aluminosilicates. *J Chem Soc, Faraday Trans*. 1998;94:789–95.
- [27] Ameur N, Bachir R, Bedrane S, Choukchou-Braham A. A Green Route to Produce Adipic Acid on TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposites. *J Chin Chem Soc*. 2017;64: 1096–103.
- [28] El-Korso S, Bedrane S, Choukchou-Braham A, Bachir R. Investigation of the effect of VO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> structure on the catalytic activity in cyclohexene epoxidation. *RSC Adv* 2016;6:110375–82.
- [29] El-Korso S, Khaldi I, Bedrane S, Choukchou-Braham A, Thibault-Starzyk F, Bachir R. Liquid phase cyclohexene oxidation over vanadia based catalysts with tert-butyl hydroperoxide: Epoxidation versus allylic oxidation. *J Mol Catal A: Chem* 2014;394:89–96.
- [30] Maier SM, Jentys A, Lercher JA. Steaming of Zeolite BEA and Its Effect on Acidity: A Comparative NMR and IR Spectroscopic Study. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2011;115:8005–13.
- [31] Bendeddouche W, Bedrane S, Zitouni A, Bachir R. Highly efficient catalytic one-pot biofuel production from lignocellulosic biomass derivatives. *Int J Energy Res* 2021; 45:2148–59.
- [32] Gregg S. KSW SING A. London: Surface Area and Porosity Academic Press; 1982.
- [33] Lopez DE, Suwannakarn K, Bruce DA, Goodwin Jr JG. Esterification and transesterification on tungstated zirconia: Effect of calcination temperature. *J Catal*. 2007;247:43–50.
- [34] Bachir R, Lafitte E, Marécot P, Didillon B, Barbier J. Preparation of bimetallic Pd-Fe / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts by underpotential deposition of iron. *J Chim Phys*. 1997;94: 1906–13.
- [35] R.G.R. Avendaño Reyes JAdl, Montoya JA, Viveros T. Effect of Synthesis Parameters on Sol-Gel Silica Modified by Zirconia *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 33 2005 133 138.
- [36] Santos MAFé, Lôbo IP, Cruz Rsd. Synthesis and characterization of novel ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> mixed oxides *Materials Research*. 17 2014 700 7.
- [37] Zhan Z, Zeng HC. A catalyst-free approach for sol-gel synthesis of highly mixed ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> oxides. *J Non-Cryst Solids* 1999;243:26–38.
- [38] Tyagi B, Sidhpuria KB, Shaik B, Jasra RV. Effect of Zr/Si molar ratio and sulfation on structural and catalytic properties of ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> mixed oxides. *J Porous Mater* 2010;17:699–709.
- [39] Zhang Y, Pan L, Gao C, Zhao Y. Synthesis of ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> mixed oxide by alcohol-aqueous heating method. *J Sol-Gel Sci Technol* 2011;58:572.

- [40] Zhang Y, Pan L, Gao C, Wang Y, Zhao Y. Preparation of ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> mixed oxide by combination of sol-gel and alcohol-aqueous heating method and its application in tetrahydrofuran polymerization. *J Sol-Gel Sci Technol* 2010;56:27-32.
- [41] Mishra MK, Tyagi B, Jasra RV. Effect of Synthetic Parameters on Structural, Textural, and Catalytic Properties of Nanocrystalline Sulfated Zirconia Prepared by Sol-Gel Technique. *Ind Eng Chem Res* 2003;42:5727-36.
- [42] Manriquez ME, López T, Gómez R, Navarrete J. Preparation of TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides with controlled acid-basic properties *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 220 2004 229 37.
- [43] Bédrane S, Descorme C, Duprez D. Étude du stockage de l'oxygène sur catalyseurs modèles de post-combustion automobile. *J Phys IV France*. 2002;12:15-24.
- [44] Murgia V, Torres EMF, Gottifredi JC, Sham EL. Sol-gel synthesis of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> catalyst in the oxidative dehydrogenation of n-butane. *Appl Catal A* 2006;312: 134-43.
- [45] Comite A, Sorrentino A, Capannelli G, Di Serio M, Tesser R, Santacesaria E. Oxidative dehydrogenation of propane using V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts prepared by grafting titanium and vanadium alkoxides on silica. *J Mol Catal A: Chem* 2003; 198:151-65.
- [46] Iannazzo V, Neri G, Galvagno S, Di Serio M, Tesser R, Santacesaria E. Oxidative dehydrogenation of isobutane over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-based catalysts prepared by grafting vanadyl alkoxides on TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> supports. *Appl Catal A* 2003;246:49-68.
- [47] Aboelfetoh EF, Pietschnig R. Preparation and Catalytic Performance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> Supported Vanadium Based-Catalysts for C-H Activation. *Catal Lett* 2009;127:83-94.
- [48] Deshmane VG, Owen SL, Abrokwah RY, Kuila D. Mesoporous nanocrystalline TiO<sub>2</sub> supported metal (Cu Co, Ni, Pd, Zn, and Sn) catalysts: Effect of metal-support interactions on steam reforming of methanol. *J Mol Catal A: Chem* 2015;408: 202-13.
- [49] Kozo T, Takashi S, Katsue S, Tadimitsu K, Jun K. A New Hypothesis Regarding the Surface Acidity of Binary Metal Oxides. *Bull Chem Soc Jpn*. 1974;47:1064-6.
- [50] Shen Y. A new hypothesis of micro-region acid sites regarding the surface acidity of binary oxides. *RSC Adv* 2012;2:5957-60.
- [51] Bradley M, Robinson J, Woodruff D. The structure and bonding of furan on Pd (111). *Surf Sci*. 2010;604:920-5.
- [52] Sitthisa S, Resasco DE. Hydrodeoxygenation of furfural over supported metal catalysts: a comparative study of Cu, Pd and Ni. *Catal Lett*. 2011;141:784-91.
- [53] Fogassy G, Thegarid N, Schuurman Y, Mirodatos C. From biomass to bio-gasoline by FCC co-processing: effect of feed composition and catalyst structure on product quality. *Energy Environ Sci*. 2011;4:5068-76.
- [54] Zhang X, Zhang Q, Wang T, Ma L, Yu Y, Chen L. Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds to hydrocarbons over Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts. *Bioresour Technol*. 2013;134:73-80.

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

Wahiba Bendeddouche | Sumeya Bedrane  | Asma Zitouni | Redouane Bachir

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

## Correspondence

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

## Funding information

Direction Générale de la Recherche Scientifique et du Développement Technologique

## Summary

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

## 1 | INTRODUCTION

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## 2 | EXPERIMENTAL

### 2.1 | Materials

Ruthenium acetylacetonate ( $[\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2]_3\text{Ru}$ ), aluminum tri-sec butoxide ( $[\text{C}_4\text{H}_9\text{O}]_3\text{Al}$ ) and tetraethylorthosilicate ( $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}]_4\text{Si}$ ) were purchased from Aldrich.

### 2.2 | Catalysts synthesis

#### 2.2.1 | Supports preparation

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

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

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

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



## 2.2.2 | Ru/SiAl preparation

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

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

## 2.3 | Catalysts characterization

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

## 2.4 | Aldol condensation

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

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

## 2.5 | Catalysts performances

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

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

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

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

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

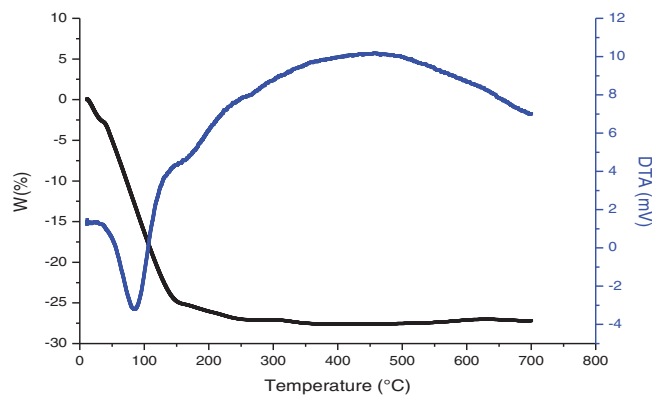
*P<sub>i</sub>* indicates the amount of product *i* (mol).

## 3 | RESULTS

### 3.1 | Characterizations

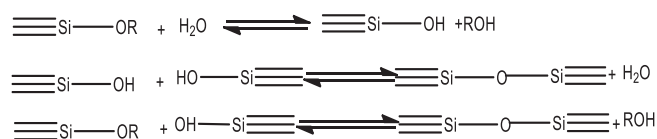
#### 3.1.1 | Thermogravimetric analysis

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

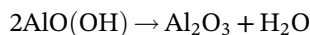


**FIGURE 1** TGA-DTA profiles of SiAl-7 oxide [Colour figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

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



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



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

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

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

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

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

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

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

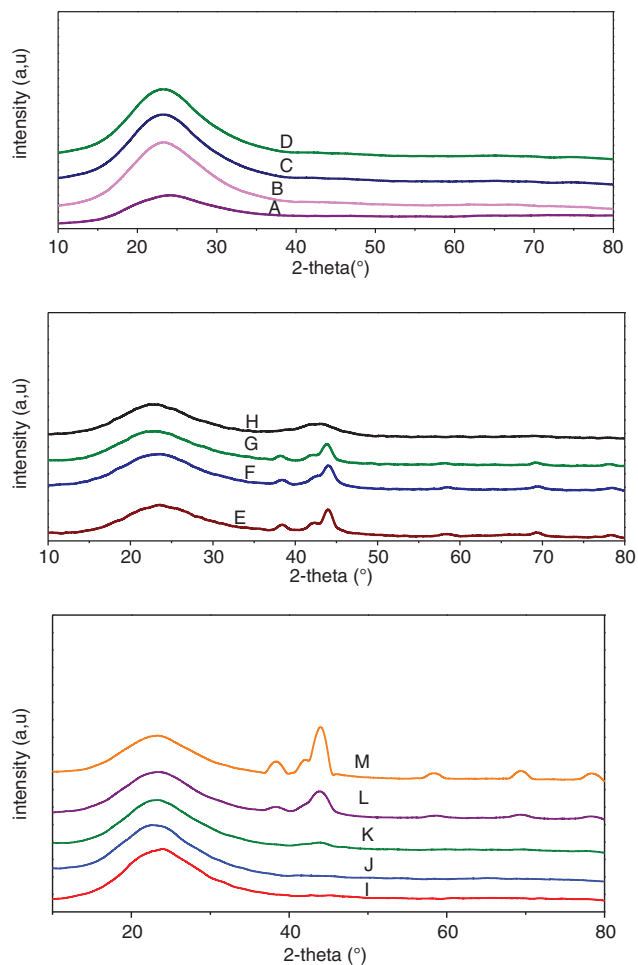
### 3.1.3 | X-ray diffraction

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

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

### 3.1.4 | IR characterization

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

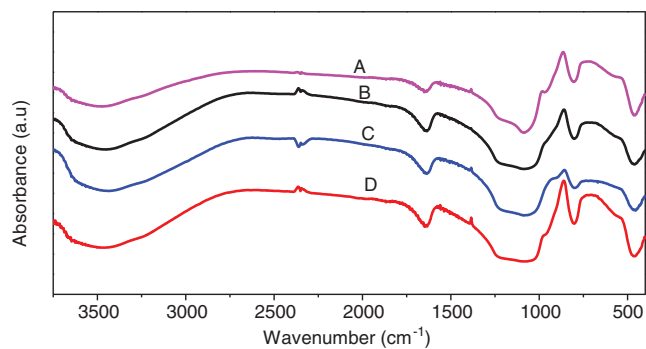


**FIGURE 2** X-ray diffractograms of the materials under study. A, Si, B, SiAl-15, C, SiAl-7, D, SiAl-2.5, E, 5%Ru/Si, F, 5%Ru/SiAl-15, G, 5%Ru/SiAl-7, H, 5%Ru/SiAl-2.5, I, SiAl-7, J, 0.5%Ru/SiAl-7, K, 2%Ru/SiAl-7, L, 5%Ru/SiAl-7, M, 7%Ru/SiAl-7 [Colour figure can be viewed at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com)]

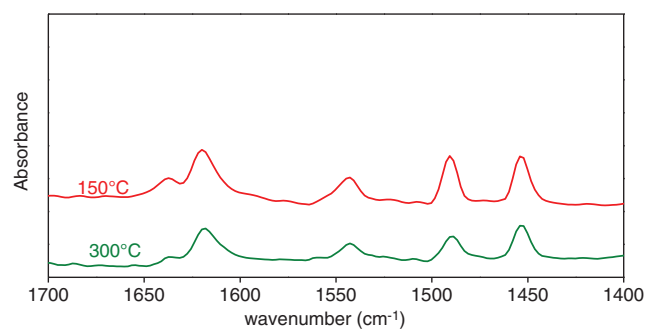
silica-based materials: plane deformation of Si-O-Si at  $804\text{ cm}^{-1}$ , Si-O-Si rocking at  $460\text{ cm}^{-1}$ , and Si-O stretching band at the region  $1239\text{ to }980\text{ cm}^{-1}$ . In the case of  $\text{SiO}_2$  the spectrum showed a stretching band at  $980\text{ cm}^{-1}$  associated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

### 3.1.5 | Acidity measurement

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



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



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

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

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

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

## 3.2 | FAF synthesis

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

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

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

### 3.3 | Hydrodeoxygenation process

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

#### 3.3.1 | Bare oxides

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

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

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

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

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

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

<sup>a</sup>Hydrocarbons selectivity.

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

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

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

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

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

#### 3.3.2 | Metal effect

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## 4 | DISCUSSION

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

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

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

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

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

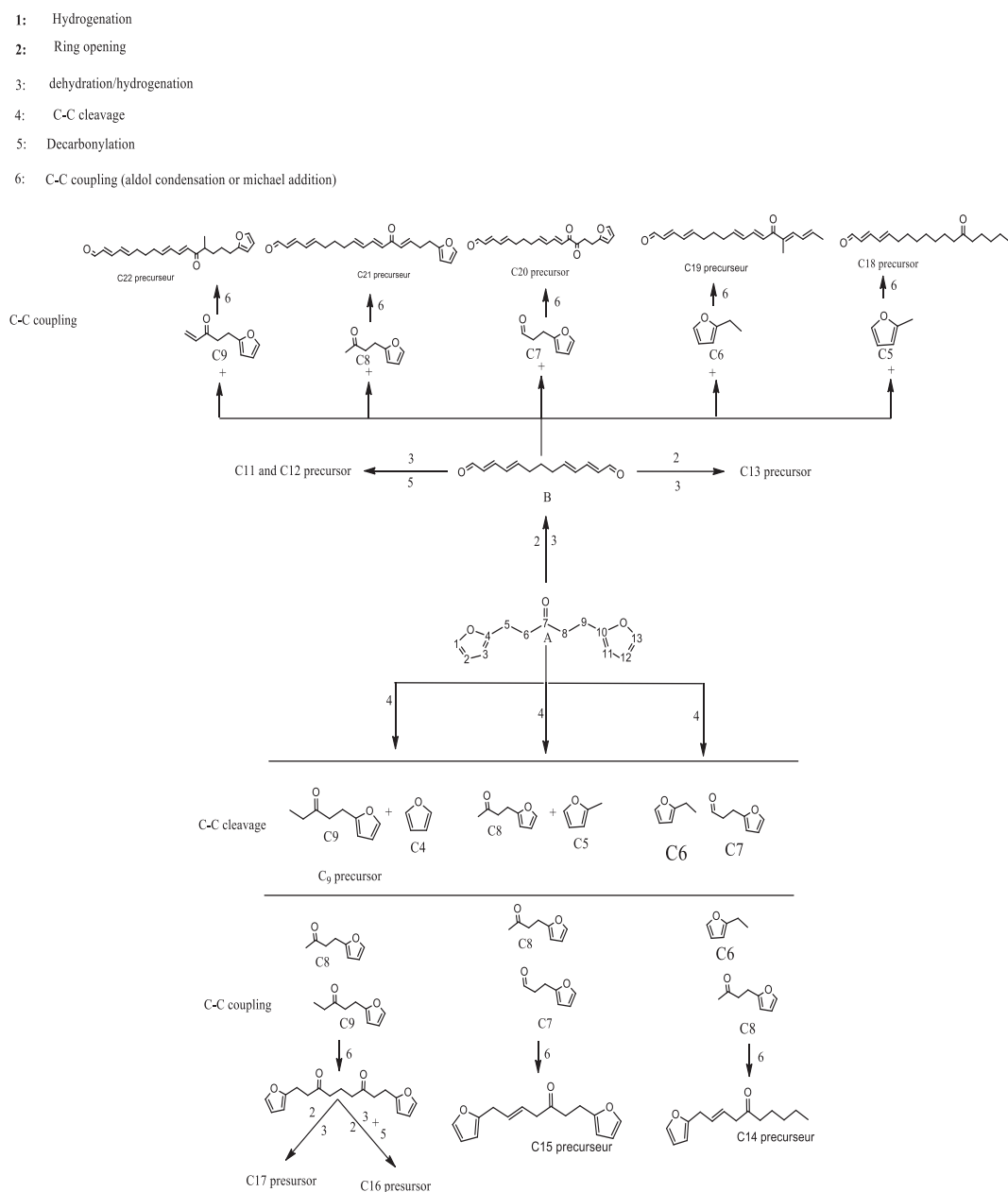
Lightweight hydrocarbons ( $<\text{C}_{13}$ ) were also obtained. They may be produced by hydrocracking reactions in the presence of acid sites and at high temperatures.<sup>11</sup> The hydrocracking reaction may occur before and/or after the formation of alkanes that is, light alkanes can be produced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

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

#### 4.1 | Proposal of reaction pathway

According to the obtained results and literature, we propose a general reaction pathway. The aim of our work is to produce diesel and jet fuel range alkanes from a C<sub>13</sub> precursor named in the paper FAF. The goal was achieved with up to 80% of hydrocarbons produced from which 75% are diesel and jet fuel range hydrocarbons (C<sub>9</sub>–C<sub>16</sub>).

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



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

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

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

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

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

## 5 | CONCLUSION

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

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

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

## ACKNOWLEDGMENT

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

## ORCID

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

## REFERENCES

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



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

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

### SUPPORTING INFORMATION

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

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