

Faculté de génie
Département de génie chimique

PRODUCTION DE FURFURAL PAR
DÉSHYDRATATION DE PENTOSES
HÉMICELLULOSIQUES À L'AIDE D'UN SYSTÈME
BIPHASIQUE RÉACTIF

Thèse de doctorat
Spécialité : génie chimique

Marine GAUTIER

MEMBRES DU JURY

Pr Jean-Michel LAVOIE

Directeur

Pr Nathalie FAUCHEUX

Rapportrice

Pr Jose-Luis SANCHEZ

Évaluateur

Pr Bruna REGO DE VASCONCELOS

Évaluatrice

RÉSUMÉ

Les biocarburants sont une alternative durable et écologique aux énergies fossiles. Les biocarburants de deuxième génération sont produits à partir de biomasse lignocellulosique, biomasse largement répandue sur terre. En comparaison, la production des biocarburants de première génération est basée sur une biomasse riche en sucres ou en huiles aisément disponibles tels que la canne à sucre ou le colza. Cependant, cette production de biocarburants de première génération est en compétition directe avec le secteur agro-alimentaire. Les procédés de production de biocarburants s'orientent donc actuellement vers la deuxième génération plus disponible et versatile que la première. Ce projet s'inscrit dans cet élan en valorisant les pentoses de la biomasse lignocellulosique en furfural, une molécule plateforme et intermédiaire pour la synthèse de différents produits biosourcés et carburants. Par exemple, l'hydrogénation du furfural produit du 2-méthyltétrahydrofurane, un additif oxygéné pouvant être ajouté à hauteur de 14,5% massique dans l'essence, suivant la réglementation de l'United States Department of Energy.

Ce projet vise à optimiser la réaction de déshydratation du xylose en furfural en milieu biphasique à l'aide d'émulsions créées par des ultrasons. En fonction de la nature de la biomasse considérée, le xylane, un polymère d'unité de xylose, peut composer jusqu'à un tiers de la plante. Sa valorisation en furfural contribue à la valorisation globale de la biomasse lignocellulosique. En parallèle, l'objectif de ce projet est de fournir les informations nécessaires à la mise au point d'un procédé industrialisable à des rendements en furfural supérieurs à 60% molaire. En effet, le furfural est une molécule très réactive qui polymérise avec ses intermédiaires de réaction. Bien que les rendements obtenus en laboratoire avoisinent les 100%, ceux de production industrielle côtoient les 50%. Cette différence s'explique par une mise en œuvre difficile des technologies développées au laboratoire comme l'utilisation de catalyseurs ou de solvants coûteux ou encore de temps de résidence démesurément longs.

L'innovation de ce projet se base sur l'utilisation d'un mélange biphasique où la phase aqueuse est le siège de la réaction de déshydratation du xylose en furfural et la phase organique agit comme stabilisateur du furfural produit. De plus, la création d'une émulsion augmente la surface d'échange entre les deux phases, permettant ainsi d'extraire le furfural hors de la phase aqueuse avant qu'il ne polymérise. Un traitement préalable aux ultrasons permettra d'émulsionner le mélange réactionnel. Le second point intéressant de ce projet est l'utilisation d'un mélange de solvants organiques verts que sont le carbonate de diméthyle et le méthanol. Par ailleurs, un catalyseur homogène peu coûteux, l'acide sulfurique, est utilisé et recyclé avec la phase aqueuse.

Ainsi, ce projet s'inscrit dans l'étude de la mise en place d'un procédé de production industriel de carburant de seconde génération valorisant la totalité de la biomasse lignocellulosique. Plus particulièrement, il se focalise sur la valorisation d'un constituant de la biomasse, le xylose, en furfural en optimisant la réaction de déshydratation dans un système biphasique, émulsionné par ultrasons.

Mots-clés : Déshydratation acide, xylose, furfural, catalyse homogène, milieu biphasique, ultrasons.

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|--|----|
| CHAPITRE I : INTRODUCTION | 1 |
| I.1. Mise en contexte et problématique | 1 |
| I.1.1. Présentation du marché mondial des biocarburants..... | 1 |
| I.1.2. Contexte canadien et projet P-fuels | 2 |
| I.2. Questions de recherche | 2 |
| I.3. Objectifs du projet de recherche | 3 |
| I.4. Contributions originales..... | 3 |
| I.5. Plan du document..... | 3 |
| CHAPITRE II : ÉTAT DE L'ART | 5 |
| II.1. De la biomasse lignocellulosique au xylose..... | 5 |
| II.1.1. Biomasse lignocellulosique | 5 |
| II.1.2. Hémicelluloses..... | 6 |
| II.1.3. Xylose | 8 |
| II.2. Du xylose au furfural..... | 9 |
| II.2.1. Réaction de déshydratation..... | 9 |
| II.2.2. Furfural | 10 |
| II.2.3. Réactions secondaires | 11 |
| II.3. Principaux procédés industriels de production de furfural..... | 15 |
| II.3.1. Procédé Quaker Oats | 16 |
| II.3.2. Procédé SupraYield discontinu..... | 17 |
| II.3.3. Procédé Westpro | 17 |
| II.4. Recherches académiques..... | 20 |
| II.4.1. Solvants..... | 20 |
| II.4.2. Catalyseurs..... | 24 |
| II.5. Mélanges | 29 |
| II.5.1. Émulsions..... | 29 |
| II.5.2. Méthodes d'émulsification | 29 |
| II.6. Conclusion..... | 32 |
| CHAPITRE III : MATÉRIEL ET MÉTHODE..... | 34 |

| | | |
|---|--|----|
| III.1. | Matériels..... | 34 |
| III.2. | Réacteurs expérimentaux | 34 |
| III.2.1. | Réacteur batch..... | 34 |
| III.2.2. | Réacteur continu | 38 |
| III.3. | Méthodes d'analyse..... | 41 |
| III.3.1. | Techniques de caractérisation..... | 41 |
| III.3.2. | Méthodes calculatoires | 44 |
| CHAPITRE IV : ÉTUDE DE LA DÉSHYDRATATION DE XYLOSE EN FURFURAL DANS UN MÉLANGE EAU/MÉTHANOL/CARBONATE DE DIMÉTHYLE | | 46 |
| IV.1. | Introduction | 46 |
| IV.2. | Choix du solvant..... | 46 |
| IV.3. | Étude d'émulsification | 47 |
| IV.4. | Étude paramétrique | 48 |
| IV.4.1. | Influence de la température de réaction | 48 |
| IV.4.2. | Influence du temps de résidence | 53 |
| IV.4.3. | Influence du ratio des solvants..... | 54 |
| IV.4.4. | Influence de la concentration d'acide sulfurique | 57 |
| IV.5. | Conclusion..... | 61 |
| CHAPITRE V : ÉTUDE DE LA DÉSHYDRATATION DE XYLOSE EN FURFURAL DANS UN MÉLANGE EAU/1-PENTANOL | | 62 |
| V.1. | Introduction | 62 |
| V.2. | Étude paramétrique dans un réacteur batch..... | 62 |
| V.2.1. | Influence de la température et du temps de résidence | 64 |
| V.2.2. | Influence du ratio des solvants à des concentrations constantes en réactif et catalyseur 67 | |
| V.2.3. | Influence du ratio des solvants à masses constantes en réactif et catalyseur... 70 | |
| V.3. | D'un réacteur batch à un réacteur en continu..... | 72 |
| V.3.1. | Transfert des conditions réactionnelles d'un réacteur batch à continu | 72 |
| V.3.2. | Amélioration de la conversion du xylose en furfural en combinant une diminution du temps de résidence avec une augmentation de la température | 74 |
| V.3.3. | Régime permanent | 78 |
| V.3.4. | Solution hémicellulosique synthétique | 83 |

| | | |
|--|---|----|
| V.3.5. | La biomasse lignocellulosique..... | 85 |
| V.3.6. | Comparaison avec le procédé industriel Westpro..... | 90 |
| V.4. | Conclusion..... | 92 |
| CHAPITRE VI : CONCLUSIONS GÉNÉRALES..... | | 94 |
| LISTE DES RÉFÉRENCES..... | | 98 |

LISTE DES FIGURES

| | |
|--|----|
| II-1: Représentation topologique des principaux hexoses et pentoses présents dans les hémicelluloses sous leur forme α -D-pyranosique. [15]..... | 7 |
| II-2: Diagramme adapté du procédé FIRSST en deux étapes d'extraction de la lignine, de la cellulose, des hémicelluloses et des extractibles, requérant un minimum de purification. [9] ... | 8 |
| II-3: Proposition de mécanisme réactionnel acyclique de déshydratation du xylose en furfural. [20–22] | 9 |
| II-4: Adaptation du mécanisme d'isomérisation du xylose en xylulose et lyxose. [23]..... | 10 |
| II-5: Principales voies de transformation du furfural en additifs aux carburants et résines furaniques. [30]..... | 11 |
| II-6: Propositions adaptées de produits de résinification du furfural. [32–34]..... | 12 |
| II-7: Propositions adaptées de produits de condensation du furfural avec un Intermédiaire de la réaction de déshydratation du xylose en furfural. [33, 34] | 13 |
| II-8: Propositions de produits de décomposition et de fragmentation du furfural du xylose et des Intermédiaires de réaction. [35, 36] | 14 |
| II-9: Représentation simplifiée du procédé Quaker Oats adapté de K. J. Zeitsch (2000). [29]. | 16 |
| II-10: Schéma du procédé Westpro adapté de K. J. Zeitsch (2000). [29]..... | 18 |
| III-1: Réacteur batch en Hastelloy de marque Autoclave Engineers (Parker), modèle de 300mL EZE-Seal® Closure. | 35 |
| III-2: Schéma du protocole opératoire des réactions réalisées dans le réacteur batch en Hastelloy de marque Autoclave Engineers (Parker), modèle de 300mL EZE-Seal® Closure de la composition du mélange aux analyses des produits. | 38 |
| III-3: Schéma opératoire du réacteur tubulaire continu en Monel 400 de diamètre interne 1,09cm muni de 2 bandes chauffantes et de 3 thermocouples J, précédé de 2 pompes isocratiques MX-class de marque Scientific System Inc. (40mL/min) et suivi d'un réfrigérant ainsi que d'une soupape de retenue..... | 39 |
| III-4: Photo du réacteur tubulaire continu en Monel 400. | 40 |
| III-5: Photo de résidus solides séchés..... | 44 |
| IV-1: Suivi de l'émulsification par ultrasons d'un mélange eau/DMC/méthanol. | 48 |
| IV-2: Influence de la température sur la réaction de déshydratation du xylose en furfural. | 49 |
| IV-3: Profils de températures pour des réactions à 160 ou 200°C en fonction du temps..... | 51 |
| IV-4: Analyses HPLC des phases aqueuses des réactions réalisées à des températures de 160 à 200°C..... | 52 |
| IV-5: Influence du temps de résidence sur la conversion du xylose en furfural. | 54 |
| IV-6: Influence du ratio des solvants sur la conversion du xylose en furfural..... | 55 |
| IV-7: Influence de la concentration de H ₂ SO ₄ sur la conversion du xylose en furfural..... | 59 |
| IV-8: Influence de la concentration en acide sulfurique (%m//eau) sur la conversion du xylose en composés secondaires solubles en phase aqueuse. | 60 |

| | |
|--|----|
| V-1: Suivi de la stabilité d'une émulsion obtenue après 2min d'ultrasons à 500W (pulses de 5s dont 1s de pause) sur un mélange eau, 1-pentanol, xylose et H ₂ SO ₄ . | 63 |
| V-2: Influence du temps de résidence sur la conversion du xylose en furfural. | 64 |
| V-3: Influence du temps de résidence et de la température sur la conversion du xylose. | 65 |
| V-4: Échantillons prélevés à chaque 2min de 0min (gauche) à 18min (droite). | 66 |
| V-5: Influence du temps de résidence et de la température sur le rendement en furfural présent en phase organique. | 67 |
| V-6: Influence du ratio 1-pentanol/eau sur la conversion du xylose en furfural. | 69 |
| V-7: Influence du ratio volumique 1-pentanol/eau sur la conversion du xylose en furfural. | 71 |
| V-8: Influence de la température de réaction sur la conversion du xylose en furfural dans un réacteur en continu. | 73 |
| V-9: Suivi des températures par 3 thermocouples, placés resp. en fin de préchauffe (T1), au milieu (T2) et aux 3/4 (T3) du réacteur continu, ainsi que de la pression. | 75 |
| V-10: Suivi de la conversion du xylose en furfural dans un réacteur en continu. | 76 |
| V-11: Suivi des températures par 3 thermocouples, placés resp. en fin de préchauffe (T1), au milieu (T2) et au 3/4 (T3) du réacteur en continu garni de billes, ainsi que de la pression. | 76 |
| V-12: Suivi de la conversion du xylose en furfural dans un réacteur en continu garni de billes de verre. | 78 |
| V-13: Suivi des températures par 3 thermocouples, placés resp. en fin de préchauffe (T1), au milieu (T2) et au 3/4 (T3) du réacteur continu garni. | 79 |
| V-14: Suivi de la conversion du xylose en furfural dans les phases aqueuse et organique dans un réacteur continu garni. | 80 |
| V-15: Suivi des températures par 3 thermocouples, placés resp. en fin de préchauffe (T1), au milieu (T2) et au 3/4 (T3) du réacteur continu non-garni. | 81 |
| V-16: Suivi de la conversion du xylose en furfural dans les phases aqueuse et organique dans un réacteur continu non garni. | 82 |
| V-17: Suivi des concentrations des acides glycolique, lactique, formique, acétique et lévulinique en phase aqueuse au cours du temps dans un réacteur continu non-garni. | 83 |
| V-18: Impact de l'acide acétique sur la conversion des pentoses (xylose et/ou arabinose) en furfural, dans les phases aqueuse, organique et totale dans un réacteur continu garni. | 85 |
| V-19: Mélange hémicellulosique acidifié/1-pentanol avant (gauche) et après (droite) traitement aux ultrasons (4min de pulses (4s+1s de pause) à 480W). | 86 |
| V-20: Suivi des concentrations en sucres par analyse Dionex des phases aqueuses d'un mélange 1-pentanol/solution d'hémicelluloses à la sortie d'un réacteur continu garni de billes. | 87 |
| V-21: Suivi des concentrations en sucres, en acides organiques et en solvants organiques par analyse HPLC des phases aqueuses d'un mélange 1-pentanol/solution d'hémicelluloses à la sortie d'un réacteur continu muni de billes en verre. | 88 |
| V-22: Suivi des températures, de la pression et des dépressurisations au cours d'une réaction de conversion de pentoses d'hémicelluloses de feuillus en furfural. | 89 |
| V-23: Suivi de la conversion molaire des pentoses (xylose et arabinose), issus d'hémicelluloses de feuillus, en furfural en phases aqueuse et organique dans un réacteur continu garni. | 90 |

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|---|----|
| II-1: Composition de biomasses lignocellulosiques dédiées à la production d'éthanol compilée par V. Grammont (2006). [2, 11] | 5 |
| II-2: Récapitulatif des principaux procédés industriels mis en œuvre pour produire du furfural. [52] | 19 |
| II-3: Récapitulatif de différents solvants organiques utilisés, en complément de la phase aqueuse, pour la déshydratation du xylose en furfural. | 23 |
| II-4: Récapitulatif des études portant sur la déshydratation du xylose en présence de sels inorganiques ou de liquides ioniques.[15]..... | 26 |
| III-1: Matériels utilisés avec leur fournisseur et pureté associés..... | 34 |
| V-1: Répartition du furfural entre les deux phases en fonction du ratio initial 1-pentanol/eau. | 68 |
| V-2: Composition des solutions synthétiques hémicellulosiques utilisées exprimée en %m par rapport à l'eau. | 84 |
| V-3: Comparatif des procédés Westpro et biphasique 1-pentanol/eau. [29]..... | 91 |

LISTE DES ACRONYMES

| Acronyme | Définition |
|--------------------------------|--|
| AMS | Acide méthylsulfonique |
| CO ₂ | Dioxyde de carbone |
| N ₂ | Diazote |
| CPME | Cyclopentylméthyléther |
| CRIEC-B | Chaire de Recherche Industrielle sur l'Éthanol Cellulosique et les Biocommodités |
| DMC | Carbonate de diméthyle |
| DMSO | Diméthylsulfoxyde |
| FIRSST | Feedstock Impregnation Rapid and Sequential Steam Treatment |
| GC-FID | Chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme _ Gaz Chromatography- Flame Ionization Detector |
| H ₂ SO ₄ | Acide sulfurique |
| HCl | Acide chlorhydrique |
| HPLC | Chromatographie en phase liquide à haute performance _ High Performance Liquid Chromatography |
| MeOH | Méthanol |
| MiBK | Méthylisobutylcétone |
| NaCl | Chlorure de sodium |
| psi | Livre-force par pouce carré _ Pound-force per square inch |
| tep | Tonne équivalent pétrole |
| GVL | γ-valérolactone |
| %m | Pourcentage massique |
| x% | Pourcentage molaire |
| %vol. | Pourcentage volumique |

CHAPITRE I : INTRODUCTION

I.1. Mise en contexte et problématique

I.1.1. Présentation du marché mondial des biocarburants

La valorisation de la biomasse est une tendance mondiale, motivée par une volonté de diminution de l'impact environnemental des pays suite à la mise en place des crédits-carbone notamment, d'indépendance énergétique face aux fluctuations du cours du pétrole et de sécurisation de l'approvisionnement.

En effet, la biomasse lignocellulosique s'avère être la source renouvelable de carbone la plus abondante. Elle est composée principalement de cellulose (25-55%*m*), d'hémicelluloses (22-50%*m*) et de lignine (10-35%*m*) ainsi que des extractibles [1, 2]. La cellulose, un polymère de glucose, est déjà largement valorisée par l'industrie papetière. La production de bioéthanol est aussi bien développée à partir de la fermentation des hexoses, les sucres à 6 carbones, qui composent la cellulose (glucose) et une partie des hémicelluloses (mannose, glucose et galactose). Les hexoses sont plus aisément fermentescibles avec des levures classiques que les pentoses, les sucres à 5 carbones, qui constituent la majorité des hémicelluloses. Ainsi, les pentoses sont moins exploités. Leur valorisation s'envisage généralement par des procédés thermochimiques telle la réaction de déshydratation menant au furfural, une molécule plateforme pour l'industrie chimique. Bien que le procédé Quaker Oats pour la conversion industrielle de la biomasse lignocellulosique en furfural ait été développé dès 1921, le rendement en furfural des procédés industriels est généralement inférieur à 60%. L'intérêt est cependant bien réel car le furfural est le précurseur d'un additif homologué à l'essence : le méthyl-tétrahydrofurane (Me-THF) [3]. D'après Yuanchun (2013) [4], la production de Me-THF à partir d'hémicelluloses est financièrement et écologiquement plus concurrentielle que la production pétrolière et la tendance s'accroît logiquement avec la montée du prix du pétrole. La production mondiale de biocarburants a quasiment quadruplé de 2005 à 2015 pour atteindre 74,8 millions de tonnes d'équivalent pétrole (mtep). Les pays d'Amérique du Nord sont les principaux producteurs de biocarburant avec 28mtep de bioéthanol et 4mtep de biodiesel produits en 2015 [5]. Ces biocarburants sont actuellement essentiellement des biocarburants dits de première génération, c'est-à-dire qu'ils sont produits à partir d'une biomasse riche en sucres

libres ou facilement accessibles tels que la canne à sucre ou le maïs-grain ou encore en huile tel que le canola. La surface limitée des terres arables et la limitation de production d'effluents en valorisant la biomasse au complet motive la recherche d'une production de biocarburant de 2^{ème} génération afin de pouvoir sécuriser l'approvisionnement en biomasse et subvenir à la demande croissante en biocarburants et autres composés biosourcés. [6]

I.1.2. Contexte canadien et projet P-fuels

Au niveau national, le Canada applique une politique similaire aux engagements internationaux, c'est-à-dire une obligation d'ajouter au minimum 5%(v/v) d'éthanol à l'essence et respectivement 2%(v/v) de biodiesel au carburant diesel à la pompe [7]. Or, les statistiques gouvernementales canadiennes (StatCan) reportent des ventes nationales nettes de carburant en 2015 de 42,5 milliards de litres d'essence et 18 milliards de carburant diesel [8]. Depuis la mise en place de cette loi, 2 milliards de litres d'éthanol sont consommés par an. L'éthanol étant essentiellement issu des grains de maïs, il s'en suit une production importante d'épi et de paille. Ainsi, la production des biocarburants de première génération, issus de céréales, tend à évoluer vers une production de biocarburants de deuxième génération, issus de la biomasse lignocellulosique, une ressource plus variée pas uniquement agroalimentaire. Une ressource naturelle, disponible et renouvelable de carbone est donc souhaitée. La capacité de production de bioéthanol de deuxième génération issu de biomasse résiduelle (résidus forestiers de forêts exploitées) pourrait couvrir à 24,7%vol. le besoin en carburant du Québec d'après Lavoie et al, (2008) [9]. Afin de développer un modèle économique de bioraffinerie viable, toutes les macromolécules issues de la biomasse sont considérées en vue de leur transformation en biocarburants ou biocommodités. Cette étude se focalise sur la valorisation des sucres à 5 carbones issus des hémicelluloses en furfural. Elle s'inscrit dans le projet P-fuel, P pour pentoses, de conversion des sucres à 5 carbones en biocarburants.

I.2. Questions de recherche

En réponse au contexte exposé ci-dessus, plusieurs pistes de recherche se posent. En effet, les pentoses issus de la biomasse lignocellulosiques sont actuellement valorisés en furfural par une réaction de déshydratation en milieu aqueux acide. Cependant, les rendements obtenus industriellement sont limités par la réactivité du furfural en milieu acide. Ainsi, est-t-il possible

d'améliorer les procédés actuels en limitant les dégradations du furfural lors de sa production? Les solutions sont-elles applicables à l'échelle industrielle? Et, l'intégration d'un tel procédé de valorisation des pentoses à celui plus global de valorisation de tous les constituants de la biomasse lignocellulosique est-elle réalisable?

I.3. Objectifs du projet de recherche

Le but de ce projet est la mise au point d'un procédé industrialisable de valorisation de jus hémicellulosiques, dont les hexoses ont été préalablement fermentés en éthanol puis distillés, obtenus selon le procédé développé par notre partenaire CRB Innovations Inc. d'explosion à la vapeur FIRSST (Feedstock Impregnation Rapid and Sequential Steam Treatment).

Les conditions opératoires seront donc optimisées pour, à terme, être intégrées en aval du procédé FIRSST et, en parallèle, en fonction des résultats, le dépôt d'un brevet sur cette méthode est attendu. En effet, les procédés décrits dans la littérature permettent d'obtenir au niveau du laboratoire des rendements avoisinants les 100%, mais ils sont difficilement applicables au niveau industriel (solvant et/ou catalyseur toxiques, chers ou peu disponibles). Les procédés industriels actuellement en exploitation ont de faibles sélectivités (~50%) couplées, pour la majorité, à une production de résidus fortement acidifiés.

I.4. Contributions originales

L'idée novatrice de ce projet est de créer une émulsion stable, par un traitement préalable aux ultrasons, entre une phase aqueuse contenant le catalyseur homogène ainsi que les pentoses et une phase organique permettant d'extraire le furfural de la phase aqueuse en cours de réaction, limitant ainsi les pertes. Si cette technologie est adaptée à l'échelle industrielle, elle pourrait devenir concurrentielle face aux actuelles. Ainsi, le système biphasique préalablement expérimenté dans un réacteur fermé sera amélioré avec pour objectif le dimensionnement d'un réacteur en continu, la première étape vers un prototype industriel.

I.5. Plan du document

Dans un premier temps, un état de l'art sera exposé débutant par la présentation de la biomasse lignocellulosique puis, plus spécifiquement, les hémicelluloses suivies du xylose et enfin du furfural. La conversion du xylose en furfural sera ensuite exposée, tout d'abord en commençant

par ses caractéristiques et les problématiques qu'elle pose, pour ensuite décrire les principaux procédés industriels mis en place. Les avancées académiques sur la compréhension et la résolution des problématiques qu'impliquent les méthodes de production actuelles seront synthétisées et comparées. Les études académiques se concentrent sur l'amélioration des procédés actuels de conversion du xylose en furfural pour qu'ils soient plus durables, économiques et productifs. Pour cela, elles évaluent l'influence d'un ensemble de paramètres réactionnels que ce soit les températures, temps de réaction ou des solvants différents dans des systèmes monophasiques ou biphasiques ainsi que des catalyseurs homogènes et/ou hétérogènes. Ce projet se concentrera ainsi sur les systèmes biphasiques employant un catalyseur homogène. De plus, les méthodes d'agitation de mélanges biphasiques seront décrites et plus particulièrement celle employant des ultrasons qui sera utilisée pour les tests de cette étude en réacteur fermé.

Tout d'abord, le matériel et les modes opératoires utilisés pour la réalisation de ce projet seront présentés. Ensuite, l'étude de la réaction de déshydratation du xylose en furfural dans un mélange eau/DMC/méthanol sera développée. Dans un premier temps, l'étude portera sur l'influence de la sévérité des conditions réactionnelles (la température de réaction et le temps de résidence) sur la conversion du xylose, la production de composés insolubles ainsi que sur le rendement en furfural. Dans un second temps, l'influence du ratio entre les phases aqueuse et organique sera déterminée. Enfin, une étude sur la concentration optimale en acide sera réalisée. Un autre solvant organique, le 1-pentanol, sera ensuite testé à la place du DMC et du méthanol. Le nouveau système biphasique, composé d'une phase aqueuse acide accompagnée d'une phase organique (1-pentanol) sera alors développé. Tout comme dans le cas précédent, les températures, les temps de résidence et les ratios optimaux seront déterminés. Les résultats de cette étude constitueront la base pour le dimensionnement et la conception d'un réacteur continu à l'échelle laboratoire, le premier pas vers une production à grande échelle.

Des tests seront réalisés en parallèle sur les jus hémicellulosiques issus du procédé FIRSST et seront comparés aux résultats de la solution de xylose. Des décisions stratégiques orienteront le choix des paramètres réactionnels tout au long du développement du procédé pour être à terme applicable au niveau industriel. L'étude d'une mise à échelle sera effectuée sur un prototype en continu. À terme, l'objectif est la mise en place d'un procédé pilote en continu pouvant délivrer un débit de 1,25 litres par heure de furfural.

CHAPITRE II : ÉTAT DE L'ART

II.1. De la biomasse lignocellulosique au xylose

II.1.1. Biomasse lignocellulosique

Le terme « biomasse lignocellulosique » comprend les matériaux constitués de lignine et de cellulose tels que les plantes ligneuses (arbres, arbustes) et les herbacées (pailles et foin). La biomasse lignocellulosique visée pour un procédé de conversion en biocarburants de deuxième génération est issue de résidus agricoles ou forestiers ou encore de cultures dédiées pouvant se développer sur des terres plus difficilement cultivables tel le miscanthus. Elle est constituée de trois principales macro-molécules :

- Cellulose : un homopolymère linéaire d'hexose (plus spécifiquement le glucose).
- Lignine : un polymère aromatique assurant la rigidité de la plante, constitué d'alcool paracoumarylique, coniférylique et sinapylique.
- Hémicelluloses : des hétéropolymères (hexoses et pentoses) assurant l'union entre la lignine et la cellulose.

Le ratio de cellulose, lignine et hémicelluloses dépend de la nature de la biomasse lignocellulosique considérée. À titre d'exemple, la composition de différentes plantes en termes de cellulose, lignine et hémicelluloses est présentée dans le Tableau II-1 ci-dessous. [2, 10, 11]

Tableau II-1: Composition de biomasses lignocellulosiques dédiées à la production d'éthanol compilée par V. Grammont (2006). [2, 11]

| (% m/m sèche totale) | Cellulose | Hémicelluloses | Lignine |
|----------------------|-----------|----------------|---------|
| Feuille | 40-55 | 24-40 | 18-25 |
| Résineux | 45-50 | 25-35 | 25-35 |
| Pailles | 30-43 | 22-35 | 15-23 |
| Herbes | 25-40 | 35-50 | 10-30 |

L'attrait pour la biomasse destinée aux carburants de deuxième génération se focalise initialement sur la conversion de la cellulose en éthanol. Or, le prix et la disponibilité de la biomasse sont des points critiques pour les usines de production de bioéthanol. De plus, la marge de profit de ces usines est réduite car les carburants issus des ressources fossiles sont toujours abordables, tel que le charbon à 40,0USD/t, le gaz naturel à 2,66USD/BTU ou le pétrole Brent à 71,9USD/baril, au moment de la rédaction de ce document (avril 2018). La cellulose ne représente qu'environ 50% de la biomasse, cela implique une perte économique entre le coût

d'achat de la matière première et le taux de valorisation de toutes les molécules. Ces molécules non valorisées constituent de plus une importante production d'effluents à traiter. Afin de valoriser entièrement la biomasse et augmenter la marge de profits, une prise de conscience du marché potentiel des hémicelluloses a stimulé la recherche de méthodes permettant de les extraire et de les purifier. L'industrie papetière est particulièrement active dans ce secteur de recherche car, pour faire face aux difficultés du marché actuel du papier, elle vise à intégrer des procédés de bioraffineries valorisant la totalité des constituants de la biomasse et non seulement la cellulose. M. Marinova [12] dans son rapport CRIBIQ 2016 souligne ces lacunes de valorisation des hémicelluloses et cite quelques procédés mis en place (ou en cours de développement) à travers le monde. Ces procédés comprennent la valorisation des molécules en produits à 3 carbones tel que l'acide lactique par le procédé Versalac de Plaxica et Invista à des produits à 5 carbones tel que l'isoprène (ou BioIsoprene) dont le procédé de production par fermentation du glucose a été développé par Goodyear et Genencor. Harmsen et al.(2014) [13] décrivent également différentes méthodes visant la production de molécules biosourcées destinées à la fabrication de plastiques. L'étape précédant la transformation des composés hémicellulosiques, soit leur extraction de la biomasse, a été promu dernièrement au niveau canadien par Cascades Inc. En effet, la compagnie annonçait en 2015 l'investissement de 26 millions de dollars pour la mise en place d'un procédé novateur d'extraction à l'eau chaude des hémicelluloses issues de copeaux de bois à son usine de Norampac-Cabano. Un projet leur permettant un bénéfice à la fois environnemental et économique [14].

II.1.2. Hémicelluloses

Les hémicelluloses sont composées de polymères d'hexoses et de pentoses. Les trois principaux isomères des hexoses présents dans les hémicelluloses (de formule brute $C_6H_{12}O_6$) sont le glucose, le galactose et le mannose. Les deux isomères majoritaires des pentoses (de formule brute $C_5H_{10}O_5$) sont le xylose et l'arabinose. Ces différents monosaccharides sont présentés à la Figure II-1. [15]

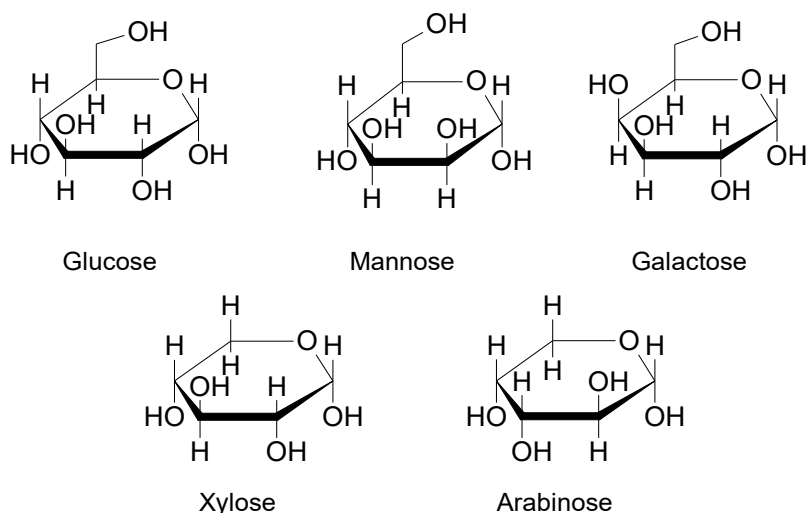


Figure II-1: Représentation topologique des principaux hexoses et pentoses présents dans les hémicelluloses sous leur forme α -D-pyranosique. [15]

Les méthodes d'extraction des hémicelluloses à partir de la biomasse lignocellulosique les plus communes, décrites par Peng et al. en 2012 [16], sont l'extraction alcaline, au peroxyde alcalin, à l'eau chaude, et par vapocraquage tel le procédé FIRSST (Figure II-2). Le principe de ces méthodes consiste, dans un premier temps, à briser les liaisons entre les hémicelluloses et le reste de la structure de la biomasse. Les hémicelluloses sont solubilisées et ainsi extraites de la biomasse lignocellulosique. Pour les méthodes alcalines, la solution obtenue est ensuite neutralisée. Enfin, une précipitation des hémicelluloses dans un solvant organique, généralement l'éthanol, permet de les récupérer. Pour les méthodes à l'eau, comme le procédé FIRSST, l'hydrolyse de la biomasse lignocellulosique est paramétrée pour être la plus sélective possible envers les hémicelluloses. Ce procédé consiste à injecter de l'eau à haute température (180-210°C) sous pression dans la biomasse lignocellulosique. La pression est ensuite libérée brutalement pour que l'eau présente à l'intérieur des pores de la biomasse se vaporise. Cette vaporisation soudaine entraîne une explosion de la structure de la biomasse et permet de solubiliser les hémicelluloses. Ainsi, la solution obtenue contient essentiellement des hémicelluloses solubilisées récupérées par filtration (Figure II-2) [9].

Les hémicelluloses récupérées par ces méthodes sont partiellement hydrolysées et nécessitent une seconde hydrolyse qui permettra de fractionner ces polymères de sucres en monomères (Figure II-1) [15]. Le xylose et son isomère l'arabinose sont les composés majoritaires résultant de cette hydrolyse des hémicelluloses et peuvent être tous les deux déshydratés en furfural. Cependant, la cinétique de réaction de déshydratation de l'arabinose en furfural avec l'acide

sulfurique pour catalyseur est plus lente que celle du xylose et le rendement en furfural en est diminué [17]. De plus, la proportion de xylose étant supérieure à celle de l'arabinose dans les hémicelluloses, les autres composés présents dans l'hydrolysat ainsi que l'arabinose sont négligés dans la plupart des recherches sur la production de furfural. Ainsi, les études de valorisation des hémicelluloses débutent généralement à partir de xylose commercial pur [18].

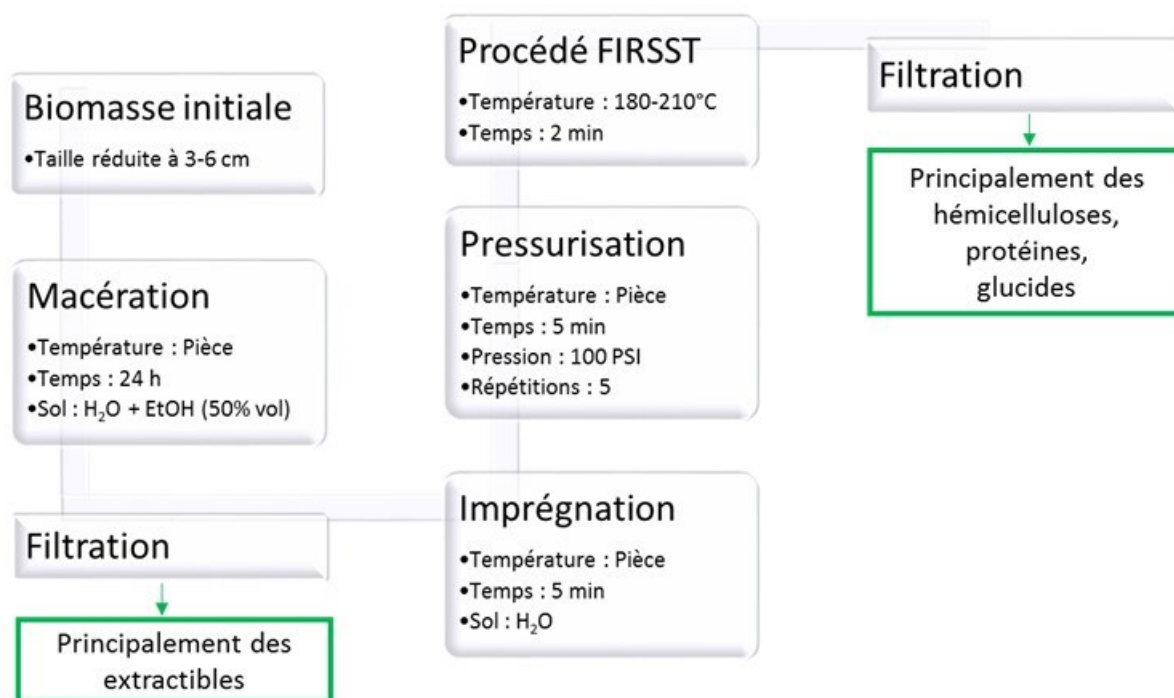


Figure II-2: Diagramme adapté du procédé FIRSST en deux étapes d'extraction de la lignine, de la cellulose, des hémicelluloses et des extractibles, requérant un minimum de purification. [9]

II.1.3. Xylose

Le xylose, représenté dans la Figure II-3, a pour formule brute $C_5H_{10}O_5$ et sa solubilité dans l'eau est de 1,17 kg/L à 20°C. La proportion de xylose dans les hémicelluloses de différents types de plantes varie de 15 à 80 % massique tel que rapporté par Schädel et al. en 2010 [19]. Il est particulièrement présent avec l'arabinose dans les pailles et le bois de feuillus sous forme d'arabinoxylanes. Les résidus agricoles ainsi que les résidus forestiers de feuillus sont donc une biomasse plus appropriée pour ce projet par rapport aux conifères plus riches en polymères de sucres à six carbones.

II.2. Du xylose au furfural

II.2.1. Réaction de déshydratation

La réaction de déshydratation du xylose en furfural se produit via un mécanisme élaboré (Figure II-3) [20–22]. En effet, le mécanisme peut être cyclique ou acyclique, le xylose en milieu acide étant en équilibre entre ses formes furanosique, pyranosique et linéaire. L'ouverture du cycle est par exemple possible par la protonation de l'oxygène du cycle. L'étape limitante de la réaction de déshydratation est la protonation du premier groupe hydroxyle. Suivant la position du groupe hydroxyle initialement protoné, des intermédiaires de réaction différents seront produits.

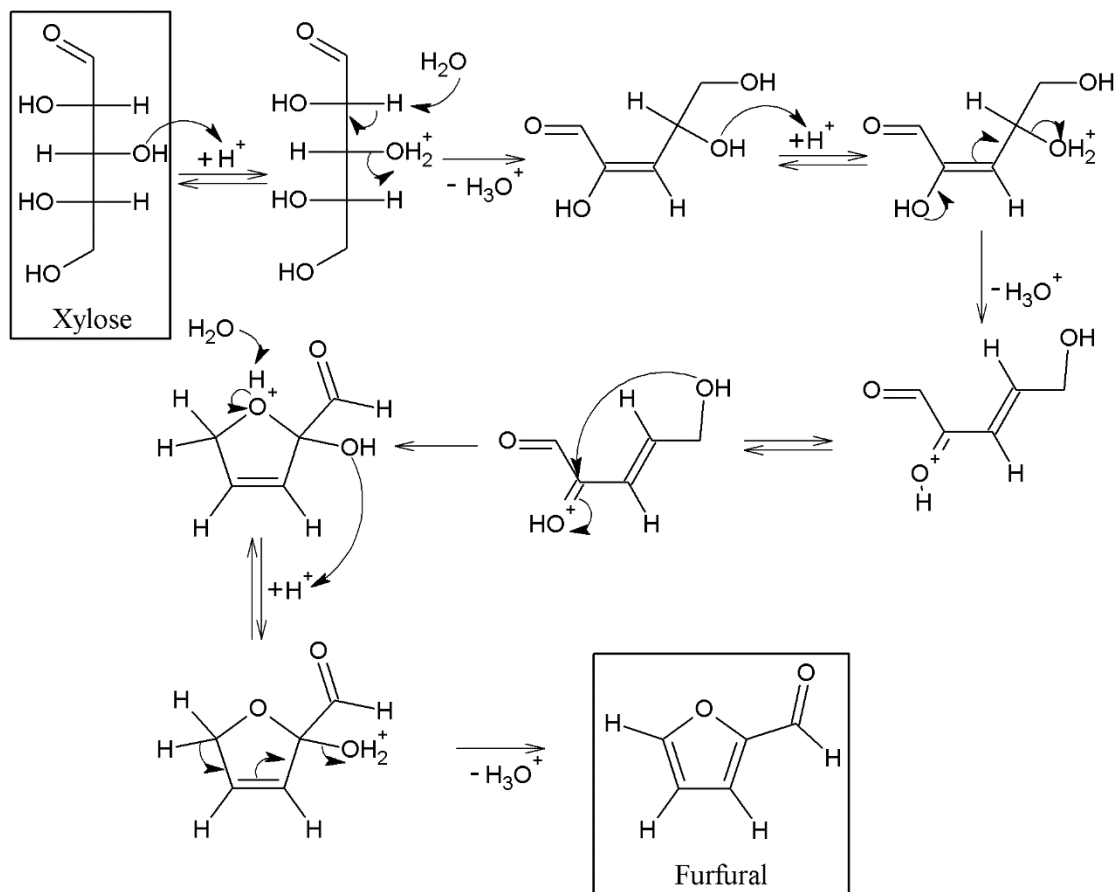


Figure II-3: Proposition de mécanisme réactionnel acyclique de déshydratation du xylose en furfural. [20–22]

De plus, le xylose a deux isomères pouvant être impliqués dans le mécanisme de réaction soit le xylulose et le lyxose (Figure II-4) [23]. Le mécanisme, proposé par Choudhary et al. et développé notamment dans leurs études de 2011 [24], 2012 [18] et 2013 [23], inclut le xylulose comme intermédiaire à la formation du furfural. L'étude de 2013 présente les calculs des

énergies d'isomérisation du xylose en xylulose et lyxose ainsi que celles de la déshydratation de ces derniers en furfural. Elles se sont avérées dans les deux cas plus favorables pour le xylulose. La présence d'une combinaison d'un acide de Lewis (pour l'étude une zéolite Sn-BEA) et d'un acide de Brønsted (par exemple, HCl ou résine amberlyst) augmente le ratio de déshydratation du xylulose en furfural et inhibe, en parallèle, la formation de lyxose. [23]

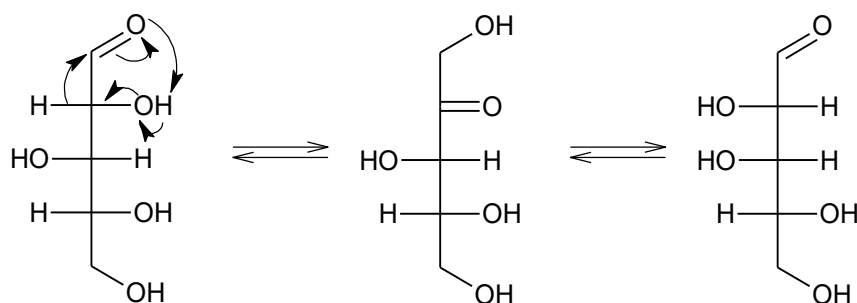


Figure II-4: Adaptation du mécanisme d'isomérisation du xylose en xylulose et lyxose. [23]

Les conditions réactionnelles ont un rôle déterminant dans les cinétiques mises en jeu. D'après Root et al. (1959) [25], la cinétique de conversion du xylose suit un modèle de premier ordre. Le modèle est respecté même après l'addition de furfural au mélange initial. Cependant, une diminution du rendement en furfural est notée. Weingarten et al. (2010) [26] ont comparé la cinétique d'un milieu réactionnel mono et biphasique avec du méthylisobutylcétone (MiBK). Il s'est avéré que le milieu biphasique permettait à 170°C d'obtenir des rendements en furfural de 85% contrairement au 30% obtenus avec milieu monophasique dans les mêmes conditions.

II.2.2. Furfural

Description

Le furfural pur est un liquide huileux transparent à l'odeur d'amande. Son oxydation ou polymérisation entraîne une coloration progressive variant du jaune au brun puis au noir. Le furfural a pour formule brute $C_5H_4O_2$ (Figure II-3). Sa solubilité dans l'eau est de 0,83 kg/L à 20°C. Sa solubilité est toutefois meilleure dans les solvants organiques polaires tels que l'acétone ou l'éthanol dans lesquels il est totalement miscible [26, 27].

Produits d'intérêts

Le furfural, grâce à son système de conjugaison intramoléculaire, polymérise préférentiellement avec d'autres molécules possédant une liaison double. Il sert ainsi comme extracteur de composés aromatiques ou comme réactif dans la formation de polymères oxydables. De plus,

son origine biosourcée et ses qualités de fongicide et de nématocide en font un allié apprécié des secteurs agricole et forestier [29]. Le furfural est aussi le précurseur de nombreux produits dans l'industrie chimique tels que l'alcool furfurylique ou le méthyltétrahydrofurane (Me-THF) (Figure II-5) [30]. Environ 60% de la production mondiale de furfural sont convertis en alcool furfurylique, dont 70% de la production sont dédiés aux résines furaniques servant d'additifs aux sables siliceux des moules de fonderie [31].

Le furfural est aussi le précurseur d'additifs aux biocarburants et d'alcane liquides. Le Me-THF, représenté dans la Figure II-5, est notamment un composé plus stable que le furfural et reconnu comme additif aux biocarburants par le National Renewable Energy Laboratory (2011) [3] et le US Department of Energy [32]. Le furfural est converti en Me-THF par une ou deux étapes d'hydrogénation. [33]

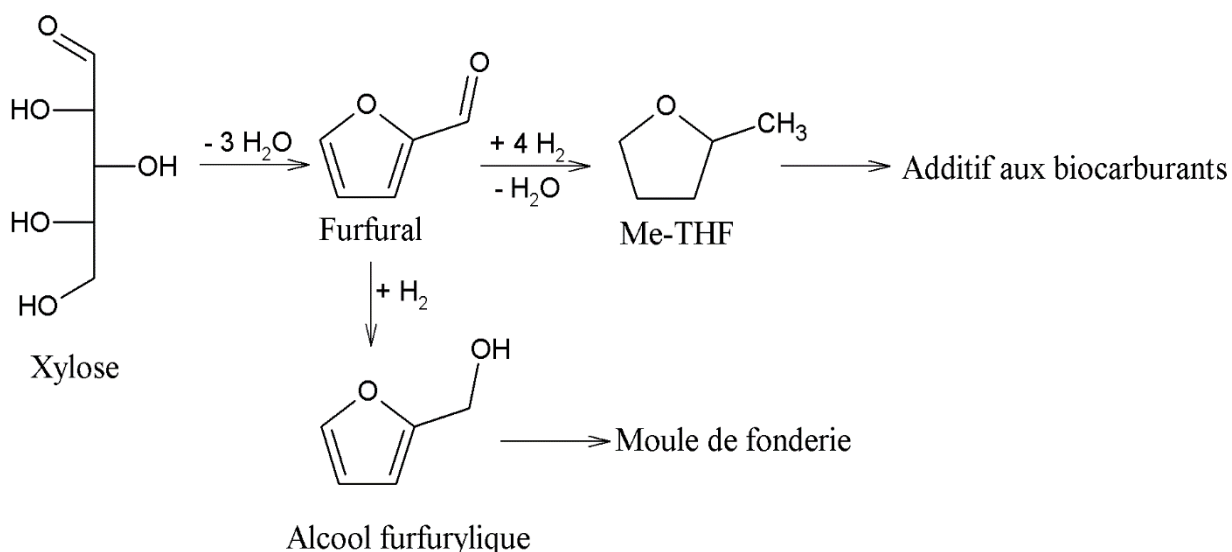


Figure II-5: Principales voies de transformation du furfural en additifs aux carburants et résines furaniques. [30]

II.2.3. Réactions secondaires

La grande réactivité des groupes furane et aldéhyde du furfural, notamment en milieu acide, représente une problématique à prendre en compte afin d'améliorer le rendement de sa production. En effet, son instabilité en milieu acide, milieu nécessaire pour sa déshydratation, peut conduire à des pertes importantes lors des potentielles réactions de résinification et/ou condensation détaillées ci-dessous.

- Résinification :

La résinification est la polymérisation entre molécules de furfural en milieu aqueux acide. Les conditions expérimentales telles que l'acidité du milieu réactionnel ont une influence sur l'ordre global des réactions de dégradation du furfural avec lui-même. Lamminpää et al. (2014) [34], après avoir testé la dégradation du furfural en présence d'acide formique, ont conclu que les variations de température ou de concentration d'acide induisaient des variations d'ordre de réaction globaux de dégradation du furfural. Ceci confirme que plusieurs mécanismes réactionnels de résinification sont en œuvre et sont favorisés en fonction des conditions réactionnelles appliquées. Les molécules issues de ce mécanisme sont souvent observées dans les réactions de production de furfural menant à des solutions de furfural noircies et se solidifiant suivant leur polymérisation. Plusieurs réactions de résinification ont été proposées telle que la réaction de Diels Alder par Lamminpää et al. (2014) [34]. Karinen et al. (2011) [35] ainsi que Yan et al. (2014) [36] ont également suggéré deux autres produits possibles issus de la résinification (Figure II-6).

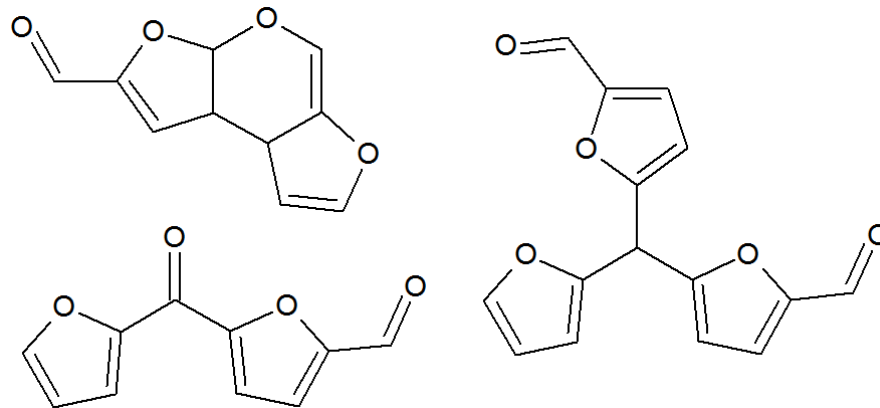


Figure II-6: Propositions adaptées de produits de résinification du furfural. [32-34]

- Condensation

La condensation, dont deux produits sont proposés Figure II-7, est la réaction du furfural avec un intermédiaire de la réaction de déshydratation du xylose en furfural tel le xylulose d'après K.J. Zeitsch, (2000). Les pertes dues aux réactions de condensation sont plus importantes que celles dues aux réactions de résinification. Afin de minimiser les pertes par condensation lors de la réaction et ainsi obtenir de meilleurs rendements en furfural, plusieurs paramètres ont été étudiés dans la littérature notamment la température et le temps de résidence car ils impactent directement et significativement sur la réaction [37-41]. Ces travaux montrent qu'une

augmentation de la température et du temps de résidence favorise la conversion du xylose en furfural jusqu'à un équilibre à partir duquel les réactions de condensation sont favorisées par rapport à celle de déshydratation. Par exemple, l'étude d'O'Neill et al. (2009) [42] montre qu'à 180°C 30min ont été nécessaires pour atteindre un rendement en furfural maximal contre moins de 10min à 220°C pour un même système réactionnel et, au-delà de ces maxima, le rendement en furfural diminue et les proportions de résidus solides et d'acides augmentent. Ainsi, une combinaison température/temps de résidence peut mener à l'obtention d'un rendement en furfural optimal. Les rendements en furfural les plus prometteurs reportés sont obtenus pour des températures comprises entre 130 et 260°C et des temps de résidence de 3 minutes à 6 heures.

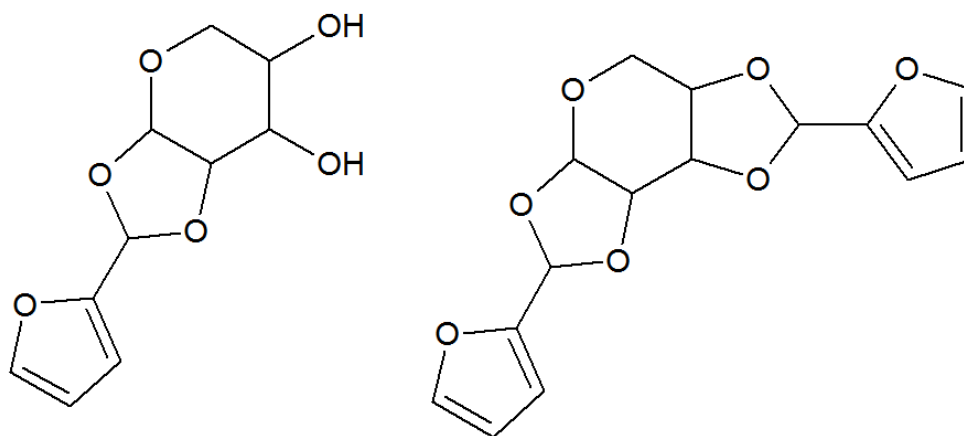


Figure II-7: Propositions adaptées de produits de condensation du furfural avec un intermédiaire de la réaction de déshydratation du xylose en furfural. [33, 34]

Un autre paramètre influençant significativement les réactions de condensation est la concentration en xylose initial dans le milieu réactionnel. Une diminution de la concentration initiale en xylose induit une diminution des réactions entre le furfural et ses intermédiaires [39]. Yemiş et Mazza. (2011) ont démontré (à 180°C durant 30min) que l'augmentation du ratio xylose/solvant (eau acidifiée) de 1/200 à 1/5 mène à une augmentation de la production de résidus solides de traces à 27,4% massiques et une diminution du rendement en furfural de plus de 20%. De même, Danon et al. (2014) ont conclu que l'ajout d'autres sucres tel que le glucose ou l'arabinose dans le milieu réactionnel a un effet négatif sur le rendement en furfural final en favorisant les réactions secondaires de résinification ou condensation. Cependant, au niveau industriel, cette dilution implique plusieurs mises au point telles que [38] :

- un dimensionnement plus conséquent du réacteur
- une gestion (traitement ou le recyclage) plus importante de solvant

- une étape supplémentaire, après réaction, de concentration du produit

Ainsi, des méthodes d'extraction du furfural produit hors de la phase réactionnelle seront préférées.

Différentes études proposent des modèles cinétiques visant la dégradation du furfural avec lui-même et/ou avec des intermédiaires de la réaction du xylose vers le furfural. Cependant, les mécanismes réactionnels des réactions de dégradation restent, à ce jour, sujet à débats. [29]

- Décomposition et fragmentation

Les réactions de combinaison, soit de résinification et de condensation, deviennent négligeables pour des températures supérieures à 200°C [29]. En effet, à de telles températures, les mécanismes de décomposition des polymères sont favorisés au dépend de la résinification. O'Neill et al. (2009) ont étudié les mécanismes de réaction de la déshydratation du xylose en employant une zéolithe ZSM-5 (de 140 à 220°C maintenus de 0 à 2h) [42]. Ils ont conclu que le furfural, une fois formé peut alors se fragmenter et se dégrader en acides organiques tel l'acide formique. Karinen et al. (2011) proposent une gamme plus complète de produits dégradés provenant de la décomposition du xylose en glycéraldéhydes, acétone, acide lactique notamment ou/et des intermédiaires de la réaction et du furfural (Figure II-8) [35].

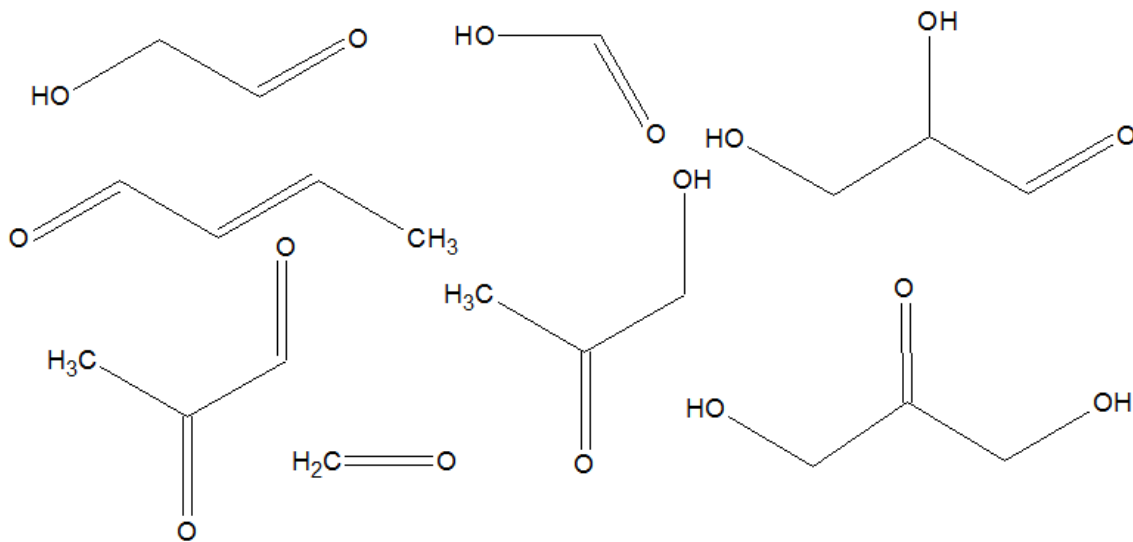


Figure II-8: Propositions de produits de décomposition et de fragmentation du furfural du xylose et des intermédiaires de réaction. [35, 36]

En bref, la déshydratation des pentoses en furfural permet de valoriser les hémicelluloses en un produit d'intérêt pour l'industrie chimique. Toutefois, cette conversion s'accompagne de défis car la réaction est réalisée en milieu acide dans lequel le furfural est instable. Ainsi, le contrôle

des paramètres de la réaction est primordial dans le but de limiter les réactions secondaires et donc d'obtenir des rendements en furfural élevés.

II.3. Principaux procédés industriels de production de furfural

La production industrielle de furfural nécessite un équilibre entre différents paramètres. Dans un premier temps, le coût de l'approvisionnement en biomasse comprenant la valeur de la matière première, sa disponibilité ainsi que le coût de son transport jusqu'à l'usine est la dépense critique des procédés de production de furfural. Les usines de production de ce produit biosourcé sont donc généralement associées à une production annexe de céréales comme dans le cas des usines de la compagnie Quaker Oats [43]. La qualité de la matière première n'est donc pas optimale pour la production de furfural et un conditionnement préalable peut alors être nécessaire, impliquant des frais d'infrastructure et d'opération additionnels. Un équilibre doit être trouvé entre l'obtention de conversions et de rendements élevés et les coûts opératoires et d'investissements qu'ils impliquent. Par exemple, des acides faibles ou/et dilués, des températures et des temps de résidences réduits et la mise en place d'un procédé en continu par rapport à un procédé batch sont économiquement plus avantageux et limite la corrosion des installations. En effet, ces derniers impliquent une réduction du coût énergétique en diminuant la puissance à fournir et en évitant les cycles d'opérations de chauffage et refroidissement caractéristiques des réacteurs fermés. En diminuant les temps d'arrêt, pour une même production le temps d'opération est réduit et donc les dimensions des installations ainsi que leur coût.

En parallèle des contraintes énergétique et économique, la réduction de l'empreinte environnementale des procédés est recherchée, comme la diminution des effluents et notamment les rejets acides, tout en conservant une marge de rentabilité. [44]

De plus, l'instabilité du furfural, énoncée précédemment, génère des contraintes supplémentaires lors de sa production. Actuellement, le procédé original Quaker Oats, mis au point en 1921 à Cedar Rapids (USA), est toujours utilisé en République dominicaine. Différents autres procédés ont été mis en place jusqu'au dépôt de brevet Sud-Africain du Pr Zeitsch publié en 2004. Ce brevet permet, par un procédé SupraYield perfectionné, d'obtenir un rendement théorique en furfural de 100%. Ce rendement n'est cependant pas encore confirmé [45].

Dans un premier temps, le procédé original Quaker Oats sera présenté. Puis, le procédé discontinu SupraYield ainsi qu'un récapitulatif des principaux procédés (Tableau II-2) seront décrits afin de mettre en avant les améliorations réalisées ou étudiées. Et enfin, le procédé Westpro actuellement majoritairement utilisé au niveau mondial sera exposé.

II.3.1. Procédé Quaker Oats

La première production industrielle de furfural à partir de biomasse lignocellulosique a été mise au point par la compagnie Quaker Oats. La biomasse utilisée dans ce cas était la cosse d'avoine, un résidu de la production de céréales de la compagnie. Le procédé, représenté Figure II-9, consiste à mélanger la biomasse avec de l'acide sulfurique puis de chauffer le mélange à l'aide d'un flux de vapeur.

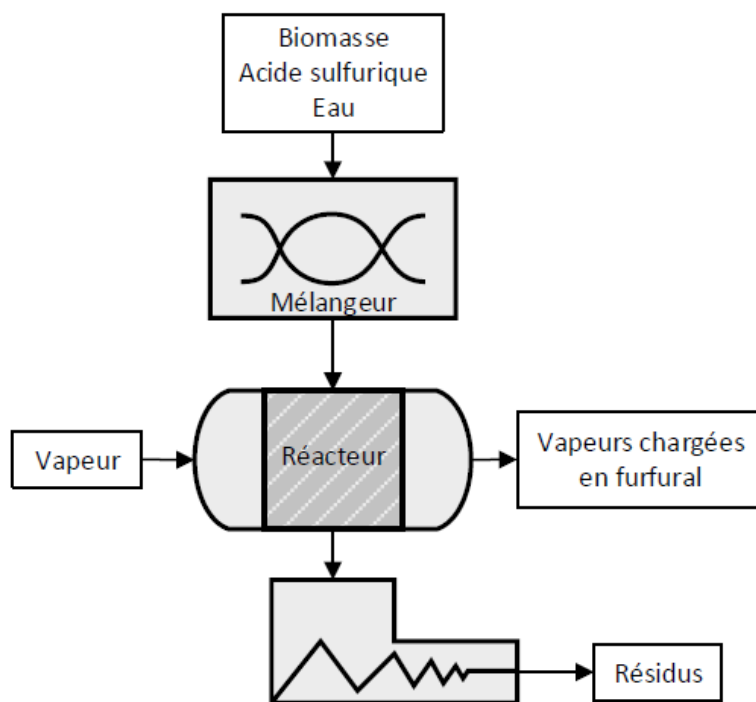


Figure II-9: Représentation simplifiée du procédé Quaker Oats adapté de K. J. Zeitsch (2000). [29]

En 1927, Brownlee étudia le rendement en furfural suivant la teneur en eau initiale du procédé pour un ratio d'acide sulfurique par masse de matière sèche constant [46]. Les résultats ont mené à des rendements en furfural d'environ 46% pour une biomasse contenant 25,4% d'eau, additionnée de 6,05% d'acide sulfurique pour 5 heures de réaction à 153°C. Cependant, ce procédé cumule de nombreux inconvénients tel qu'un long temps de réaction (5 heures) et une forte concentration en acide sulfurique (3 à 6%) afin de compenser la faible température

appliquée (153°C). Le procédé requiert également des matériaux résistants à la corrosion. Une paroi de brique cimentée a été choisie afin de résister à la corrosion et de limiter les coûts à l'achat que pouvaient représenter les alliages exotiques par exemple. En plus de la corrosion, le procédé a produit des résidus fortement acidifiés, généralement problématiques à éliminer. Le procédé nécessite enfin le design d'un rotor d'agitation complexe qui impacte également sur les coûts d'investissement d'un tel procédé [47].

II.3.2. Procédé SupraYield discontinu

Les procédés opérant à des températures supérieures à 200°C ont été développés afin d'éviter la résinification tout en diminuant le temps de réaction et la concentration en acide sulfurique. Les brevets sur les procédés Supratherm et Stake ont été déposés respectivement en 1990 et 2007. De plus, ces procédés utilisent la vapeur pour entrainer le furfural hors de la phase réactionnelle évitant ainsi les réactions de condensation [29].

À l'image de ses prédécesseurs, le procédé Sud-Africain SupraYield® est basé sur un entrainement du furfural à la vapeur. Il débute par une forte température (240°C) et ne descend pas en-dessous de 180°C. Le furfural est extrait par un système de pression/décompression qui maintient le système en ébullition et permet la récupération continue de vapeur chargée en furfural. Une fois le réacteur décompressé, le résidu est évacué ou subit un nouveau cycle de pression/chauffage puis décompression contrôlée pour récupérer le maximum de furfural. L'acide phosphorique (H_3PO_4) est utilisé comme catalyseur dans ce procédé. Étant un acide plus faible que l'acide sulfurique (H_2SO_4), mais plus efficace pour la conversion du furfural [48]. La compagnie annonce l'obtention d'un rendement compris entre 50 et 70% pour ce procédé [49].

II.3.3. Procédé Westpro

La technologie a évolué en des procédés continus tels les procédés Escher Wyss, Rosenlew ou Westpro [29]. Ce dernier, représenté Figure II-10, est adapté du procédé discontinu chinois Huaxia. La biomasse utilisée par ce procédé est principalement de la rafle de maïs broyée. Le réacteur est rempli par le haut avec la biomasse acidifiée. Le catalyseur utilisé pour acidifier la biomasse à l'entrée du réacteur est de l'acide sulfurique à 4%. De la vapeur sous haute pression (90-100 psi) est injectée par le bas pour être à contre-courant. La vapeur maintient le mélange réactionnel à une température de 160-165°C tout au long de la réaction. Ce procédé comprend un temps de résidence de 5 heures. Les produits volatils formés sont entrainés par le flux de

vapeur et récupérés en haut du réacteur. Les résidus de la biomasse sont quant à eux comprimés vers le fond du réacteur [45, 46].

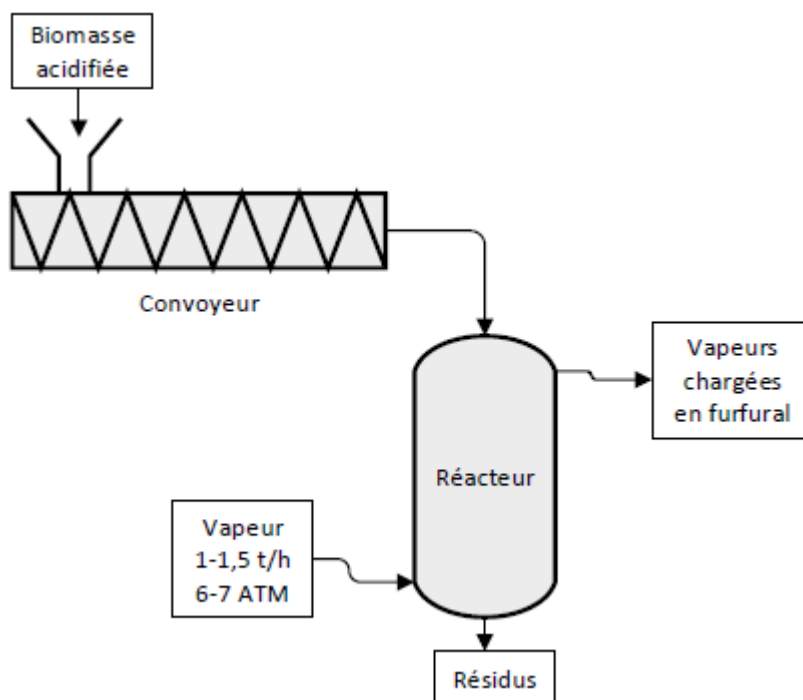


Figure II-10: Schéma du procédé Westpro adapté de K. J. Zeitsch (2000). [29]

D'après Agirrezabal-Telleria et al. (2014) [51], 70% de la production actuelle de furfural est chinoise malgré les impacts environnementaux problématiques que ces procédés continu (Westpro) et discontinu (Huaxia) induisent tel que la production de résidus acidifiés et l'utilisation d'une quantité importante 25 à 35 tonnes de vapeur par tonne de furfural produit [52]. De plus, un rendement en furfural assez faible, d'environ 50%, est généralement obtenu.

Tableau II-2: Récapitulatif des principaux procédés industriels mis en œuvre pour produire du furfural. [52]

| Companie/ groupe/ procédé | Type de procédé | Température d'opération (°C) | Catalyseur | Réactif | Rendement théorique en furfural (%) | Coproduits |
|-----------------------------------|------------------------|---------------------------------|---|----------------------------------|---|---|
| Quaker Oats | fermé/ aqueux | 153 | H ₂ SO ₄ | cosses d'avoine | <50 | non applicable |
| Quaker Oats | continu/ aqueux | N/A | H ₂ SO ₄ | bagasse | 55 | non applicable |
| Huaxia adapté, Westpro | continu/ aqueux | 160–165 | H ₂ SO ₄ | épi de maïs | 35–50 | méthanol, acétone, acides acétique et lévulinique |
| Vedernikovs | continu/ aqueux | 188 | H ₂ SO ₄ | copeaux de bois | 75 | Acide acétique, éthanol |
| Zeitsch/ SupraYield® | continu/ aqueux | 240 | H ₂ SO ₄ | non applicable | 50–70 | non applicable |
| Biofine | continu/ aqueux | 190–200 | H ₂ SO ₄ | boues et déchets de papier | 70 | Acide lévulinique et formique, cendre |
| Abatzoglou et al. | continu/ aqueux | 190–240 | H ₂ SO ₄ | poussière de feuillus | 65 | solution d'hexose |
| Lignol | continu/ biphasique | 180 | H ₂ SO ₄ | copeau de bois | >4 | glucose, xylose, lignine |
| De Jong et Marcotullio/ MTC | continu/ aqueux | 180 | H ₂ SO ₄ | Paille | 85 ^a | 5-HMF, résidus cellulosiques |
| Mandalika et Runge | fermé/ aqueux | 170 | H ₂ SO ₄ | copeau de peuplier | 80 | résidus cellulosiques |
| Alonso et al. | fermé/ organique | 170 | H ₂ SO ₄ / Mordénite | paille de maïs | 81/87 | Acide lévulinique |
| Mao et al. | fermé/ aqueux | 190 | Acide acétique/FeCl ₃ | épi de maïs | 73 | résidus cellulosiques, lignine |

II.4. Recherches académiques

Malgré la maturité industrielle de cette technologie, des recherches ont toujours lieu à l'échelle laboratoire afin de mieux comprendre la réaction de déshydratation du xylose en furfural et ainsi augmenter les rendements industriels en furfural qui sont toujours relativement faibles. Ces recherches contribuent ainsi à mieux appréhender les paramètres de réaction pour pouvoir optimiser les procédés industriels et potentiellement diminuer leur impact environnemental.

II.4.1. Solvants

Actuellement, l'eau est le principal solvant utilisé pour la majorité des procédés industriels de production de furfural. Ainsi, les systèmes monophasiques, constitués généralement d'eau et d'un ajout d'un solvant soluble tel le méthanol, seront dans un premier temps présentés. Cependant, afin d'augmenter la sélectivité de la réaction de déshydratation face aux réactions secondaires, la stabilisation du furfural, des intermédiaires de réaction ou/et du xylose est alors considérée par l'ajout d'un solvant organique. Dans un deuxième temps, les méthodes de stabilisation employées seront donc développées. Et enfin, les méthodes d'extraction du furfural, dans le but de le stabiliser, hors de la phase aqueuse acide seront exposées. Ces méthodes comprennent notamment l'application de conditions supercritiques à un solvant dans le réacteur afin d'entraîner le furfural en phase gazeuse à la sortie du réacteur mais aussi l'utilisation de systèmes biphasiques constitués d'une phase aqueuse acide ainsi que d'une phase organique ou gazeuse insoluble dans laquelle le furfural est entraîné.

Système monophasique

Bien que de nombreux solvants aient été testés au sein de la littérature, l'eau reste le solvant le plus usité au niveau industriel pour des raisons de coût, d'approvisionnement, de facilité de manipulation ou encore environnementales. Kim et al. (2011) [53] ont expérimenté la déshydratation du xylose à une concentration initiale de 0,2mol/L dans de l'eau à haute température (210°C) sans ajout de catalyseur et ont atteint un rendement en furfural de 60% pour un temps de résidence de 3,76h. Des rendements supérieurs ont été obtenus en présence d'un catalyseur tel que l'acide sulfurique dans de l'eau à 250°C pendant 32s [21]. Cependant, l'ajout d'un solvant dans l'eau a permis d'augmenter les rendements en furfural en limitant les réactions secondaires par une stabilisation du xylose, des intermédiaires de la réaction ou/et du furfural [54]. Hu et al. (2012) ont étudié l'effet du méthanol sur la réaction et ont observé une

diminution de la production de résidus solides d'environ 12%_m par rapport au xylose converti, lorsque le ratio méthanol/eau passait de 0,22 à 10%_m. Ils ont conclu que le méthanol avait un effet stabilisateur du xylose mais pas du furfural. Des temps de résidences prolongés (plus de 2h à 150°) sembleraient favoriser la dégradation du furfural dans ce milieu. De même, un mélange 1/1 d'eau et de diméthylsulfoxyde (DMSO) (un solvant soluble dans l'eau à hauteur de 1000g/L à 20°C) a été étudié par Wang et al. en 2014 [41]. Ils ont obtenu, à 130°C pendant 6h, une sélectivité en furfural de 63%, supérieure à celle sans DMSO. Cette faible sélectivité, malgré l'ajout de DMSO, peut s'expliquer par la température réactionnelle. Le long temps de résidence ainsi que l'ajout d'un sel (SnCl₄/LiCl) comme catalyseur à hauteur de 50x% de xylose initial ne compenseraient pas la faible température. D'autres études utilisant le DMSO ont été réalisées mais, bien que ce dernier puisse avoir un effet positif sur la réaction (comme le méthanol), sa solubilité dans l'eau a pour conséquence de compliquer la récupération du furfural en fin de réaction [41].

Des solvants à l'état supercritique ont été également investigués notamment en raison de la facilité avec laquelle ils peuvent être récupérés en fin de réaction. La réaction dans l'eau avec une extraction continue par un flux de dioxyde de carbone (CO₂) supercritique de 20MPa fut étudiée par Sako et al. en 1992 [55]. Pour une température de 150°C (pendant 290min) une conversion de xylose (initialement concentré à 2,0%_m) de 83,2% et un rendement en furfural de 35,9% sans extraction au CO₂ contre 69,9% avec extraction sont obtenus. De même en 2016, Yong et al. [56] ont utilisé un mélange à un ratio massique de 2 pour 1 d'acide formique et de bioéthanol supercritique (température de 280°C, pression de 35MPa). Ainsi, 20 minutes de réaction ont produit 35,8% de furfural à partir de feuilles séchées de palmier à huile contenant 40% d'hémicelluloses. Ces réactions présentent l'avantage d'utiliser des solvants renouvelables mais nécessitent des infrastructures coûteuses afin de maintenir les solvants dans leur état supercritique, soit à haute température et/ou pression.

Système biphasique eau/solvant organique

Le furfural est très réactif en milieu acide aqueux ainsi, des systèmes permettant son extraction au fur et à mesure de sa formation sont donc très intéressants afin de limiter les réactions de dégradation (condensation et résinification) qui diminuent fortement le rendement final en furfural. L'extraction du furfural du milieu réactionnel aqueux acide est ainsi en principe possible et réalisable tout au long de sa formation à l'aide d'un système biphasique. Comme le

furfural est plus soluble dans les solvants organiques, ces derniers ont alors un rôle de solvants extracteurs. Les caractéristiques recherchées pour les solvants organiques sont donc leur capacité à solubiliser et stabiliser efficacement le furfural hors de la phase aqueuse. De plus, afin de limiter leur coût, ils doivent être stables eux-mêmes dans les conditions réactionnelles et à un prix concurrentiel. L'utilisation du toluène, chauffé pendant 5h à pression atmosphérique, a mené à une sélectivité en furfural de 83% à partir d'un mélange volumique de 150mL de toluène pour 10mL d'eau additionnée, de 2,4g de chlorure de sodium (NaCl), 10%*m* de xylose et 10%*m* d'acide sulfurique [57]. Cependant, le choix d'un solvant dont la température d'ébullition est significativement plus élevée que celle du furfural mais qui serait insoluble dans l'eau (sans former d'azéotrope avec l'eau ou/et le furfural) faciliterait la récupération du furfural en fin de procédé (notamment par distillation). De plus, dans l'optique de diminuer l'impact environnemental du procédé de production du furfural, le choix se porte sur les solvants verts, non toxiques et aisément recyclables. Cependant, la forte concentration en acide sulfurique (10%*m*) et le ratio volumique important de toluène par rapport à l'eau 15:1 en font un procédé coûteux en solvant et requérant des matériaux résistants aux fortes concentrations acides. De plus, le toluène a une température d'ébullition de 110°C, contre 160°C pour le furfural, et est un solvant toxique. D'autres exemples de systèmes réactionnels biphasiques sont présentés dans le Tableau II-3. Les rendements en furfural rapportés lors de l'utilisation de systèmes biphasiques sont importants, atteignant presque 100% lorsque le cyclopentylméthyle éther (CPME) est utilisé à un ratio de 2,33 par rapport à l'eau [40]. Pour ces essais, la biomasse lignocellulosique utilisée était du cardon, constitué de 16% de pentoses. Initialement, la biomasse est ajoutée à hauteur de 4%*m*, l'acide sulfurique à 1%*m* et le sel NaCl à 0,4%*m* par rapport à l'eau. Les conditions réactionnelles impliquent une température de réaction de 170°C et un temps de résidence de 30min. Dans des conditions similaires mais à partir de xylose pur à une concentration de 10%*m* par rapport à l'eau, le rendement en furfural est d'environ 60%. Ces résultats montrent l'effet stabilisant que peut avoir un solvant organique car le taux de furfural maximal atteint une fois la totalité du xylose converti diminue plus doucement avec l'ajout de CPME comparativement à un système entièrement aqueux. Dans cette étude ainsi que celle de Rong et al.[57], du chlorure de sodium NaCl est ajouté pour saturer la phase aqueuse et augmenter l'extraction du furfural par le solvant organique. Ces études sont difficilement

comparables car la nature de la biomasse en elle-même doit être considérée, sa composition influençant considérablement sur les rendements.

Weingarten et al. ont étudié l'effet de l'ajout d'un autre solvant organique, le méthylisobutylcétone (MiBK). Pour des conditions identiques (réaction à 170°C, 30min, employant de l'acide chlorhydrique comme catalyseur), ils ont obtenu un rendement théorique (modélisé par une étude cinétique) en furfural de 85% pour un ratio MiBK/eau de 1:1 et de 30% dans un système monophasique d'eau [26]. Dans l'optique de limiter l'impact environnemental du procédé, l'utilisation d'un solvant vert, la γ -valérolactone (GVL), a été étudié par Zhang et al. [58]. Bien que le rendement en furfural obtenu soit élevé (78%), le ratio élevé GVL/eau (10) est à considérer. En effet, le traitement du solvant d'extraction après la réaction sera important d'autant plus que les concentrations initiales en réactifs (xylose et glucose) de seulement 0,6% massiques ont été appliquées.

Tableau II-3: Récapitulatif de différents solvants organiques utilisés, en complément de la phase aqueuse, pour la déshydratation du xylose en furfural.

| Solvant | Sévérité de la réaction | Ratio solvant organique / eau | Catalyseurs | Rend. en furfural (%) | Réf. |
|--------------------------|-------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|------|
| Toluène | Ébullition 5h | 15 | H ₂ SO ₄ / NaCl | 83 | [57] |
| Méthylisobutylcétone | 170°C 30min | 1 | Acide chlorhydrique | 85 théorique | [26] |
| 2-méthyltétrahydrofurane | 140°C 2h | 1 | FeCl ₃ ·6H ₂ O | 71 | [59] |
| Cyclopentylméthyl éther | 170°C 30min | 2,33 | H ₂ SO ₄ / NaCl | ~100 | [40] |
| O-nitrotoluène | 190°C 75min | 3 | Acide formique | 74 | [60] |
| γ -valérolactone | 175°C 50min | 10 | Fe-Beta zéolithe | 78 | [61] |

Système biphasique liquide/gaz

Des études sur des systèmes biphasiques liquide/gaz ont été réalisées dans l'objectif d'entraîner en continu le furfural hors de la phase aqueuse acide par un flux de gaz et non par une phase organique.

Le principe d'un système biphasique liquide/gaz est d'entraîner le furfural produit dans la phase liquide vers la phase gazeuse. Le procédé SupraYield décrit section II.3.2 [49], utilise comme fluide vecteur de la vapeur d'eau. L'azéotropie entre l'eau et le furfural est ainsi exploitée pour

vaporiser le furfural hors du mélange réactionnel. Comparativement à un procédé batch classique, ce procédé nécessite un contrôle minutieux de la température et des dépressurisations. En effet, toute contamination par d'autres composés volatils que le furfural est à éviter ce qui complexifie le procédé décrit dans le brevet K. Zeitsch [45]. De plus, le rendement de furfural supérieur à 90% annoncé par le brevet est mitigé par Van Buijtenen et al. en 2013 [62] car la répétition des essais décrits dans le brevet ne leur a permis d'obtenir que 60% de rendement. Ils ont réalisé une étude économique et montré que le procédé nécessitait environ 20 tonnes de vapeur par tonne de furfural produit. Cette consommation s'avère légèrement inférieure à celle nécessaire pour les procédés en phase liquide. Afin de diminuer cette consommation, la recirculation de la vapeur a été tentée, menant toutefois à une diminution du rendement de furfural de 10% par rapport à une consommation en vapeur de 5 à 10 tonnes/tonne de furfural. Dans le but d'éviter l'effet de dilution qu'implique l'entraînement à la vapeur d'eau, Agirrezabal-Telleria et al. (2011) [63] ont utilisé un flux d'azote de 150mL/min à une pression de 8bar avec une température de réaction de 175°C et une catalyse hétérogène (Amberlyst 70). Ils ont obtenu un rendement en furfural de 65% massiques accompagnée d'une conversion de xylose de 99% après un temps de résidence de 200min.

Ainsi, bien que les étapes de récupération du furfural soient plus aisées pour les systèmes biphasiques liquide/gaz qui combinent la réaction et la distillation du furfural, les rendements sont mitigés par rapport aux systèmes utilisant un solvant organique pour extraire le furfural.

II.4.2. Catalyseurs

À l'instar des études présentées précédemment, la majorité des procédés industriels actuels de production de furfural utilise l'acide sulfurique, un catalyseur homogène. À plus petite échelle toutefois, des catalyseurs homogènes moins corrosifs et plus sélectifs ont été étudiés mais aussi des hétérogènes. Ces derniers présentent l'avantage d'être aisément récupérables après réaction et peuvent être plus sélectifs que les catalyseurs homogènes.

Catalyse homogène

Acides minéraux

Le premier procédé de production industriel décrit précédemment (Quaker Oats) a été mis au point en utilisant l'acide sulfurique (H₂SO₄) comme catalyseur. Cependant, ce dernier présente des inconvénients, tels que la corrosion des matériaux, sa dissociation à haute température, la sulfonation des cycles furfuryliques ou encore la production de résidus acidifiés. Plus

récemment, l'acide chlorhydrique (HCl) s'est révélé être un meilleur catalyseur permettant d'obtenir de meilleurs rendements en furfural selon l'étude de Yemiş et Mazza (2011) [39]. Cette étude récapitule les performances de différents acides pour des réactions effectuées à 180°C durant 20min sur une solution aqueuse de xylose à 1% et à un pH de 1,12. Les rendements supérieurs obtenus avec l'acide chlorhydrique (37,5%) par rapport à l'acide sulfurique (31,9%), sont contrebalancés par sa volatilité et son pouvoir corrosif plus important. Les conditions d'utilisation de l'acide chlorhydrique sont très contraignantes pour un usage industriel. Les études réalisées sont donc essentiellement à l'échelle laboratoire. Et, afin d'améliorer la sélectivité des acides minéraux, ces études les ont souvent utilisés en milieu biphasique. Cela permet d'éviter les réactions de condensation et de résinification du furfural produit en milieu catalytique acide. Cette combinaison entre l'utilisation d'acides minéraux et de systèmes biphasiques est mise en valeur dans le Tableau II-3 précédent où les rendements obtenus atteignent plus de 70%. Des sels inorganiques, tel le NaCl [57], peuvent également être additionnés afin d'augmenter le rendement en furfural en saturant la phase aqueuse, favorisant ainsi la solubilisation du furfural en phase organique [64].

Acide organique

Les acides organiques sont encore aujourd'hui peu utilisés au niveau industriel malgré une toxicité et une corrosivité inférieures aux acides minéraux. Une compensation par rapport à la sévérité des paramètres de réaction (température, temps de résidence, pression,...) est nécessaire pour obtenir des rendements en furfural similaires à ceux obtenus avec des acides minéraux. C'est ainsi que Rackemann et al. en 2014 concluent leur étude comparative entre l'acide sulfurique et l'acide méthylsulfonique (AMS) [65]. Pour des concentrations en acide de 0,25mol/L et en xylose de 0,03g/mol, des rendements en furfural (à 160°C pendant 1h) de 65,85% et de 59,69% respectivement avec l'acide sulfurique et l'AMS ont été obtenus. Cependant, le ratio des concentrations acide/xylose est très élevé. L'étude décrite précédemment, réalisée par Yemiş et Mazza (2011) [39], compare pour un pH de 1,12 les acides chlorhydrique, sulfurique, nitrique, phosphorique, acétique et formique et présente des rendements en furfural de 37,5%, 31,9%, 3,5%, 27,6%, 15,8%, et 23,8% respectivement. L'acide acétique et l'acide formique sont moins efficaces que l'acide chlorhydrique mais sont des coproduits de l'hydrolyse des hémicelluloses. Ils peuvent donc simultanément catalyser leur propre formation et la déshydratation du xylose. Le procédé industriel Rosenlew est basé sur ce

système de recirculation de la phase aqueuse acidifiée par les acides organiques contenus dans les hémicelluloses de la biomasse. Ce procédé est similaire au procédé chinois Westpro décrit précédemment mis à part la recirculation de la phase aqueuse acidifiée par les acides organiques internes à la biomasse au lieu d'un ajout d'acide sulfurique [28].

Sels inorganiques et liquides ioniques

L'ajout de sels inorganiques tel que le NaCl est très commun dans les études précédentes. Ils permettent notamment de saturer la phase aqueuse tout en favorisant une meilleure extraction du furfural par la phase organique. Un effet catalytique leur est aussi parfois attribué. Le Tableau II-4 présente un récapitulatif d'expériences réalisées impliquant des sels inorganiques ou/et des liquides ioniques.

Tableau II-4: Récapitulatif des études portant sur la déshydratation du xylose en présence de sels inorganiques ou de liquides ioniques.[15]

| Catalyseur | Sévérité de la réaction | Solvant | Rendement en furfural (%) | Réf. |
|---|-------------------------|--|---------------------------|------|
| HCl+NaCl | 200°C 4min | Eau | 81,3 | [64] |
| H ₂ SO ₄ , NaCl | 170°C 30min | Eau/CPME | 80 | [40] |
| AlCl ₃ .6H ₂ O | 80-100°C 60min | Chlorure de choline- acide oxalique /MiBK | 60,4 | [18] |
| H ₂ SO ₄ / NaCl | Ébullition 5h | Eau/toluène | 83 | [57] |
| NaCl | 190°C 60min | Eau/ o-nitrotoluene | 80 | [60] |
| Sulfate d'hydrogène 1-(4- acide sulfonique)butyl-3- méthylimidazolium | 150°C 25min | Eau/MiBK | 91,45 | [66] |
| FeCl ₃ .6H ₂ O | 170°C 23min | Eau/GVL | 86,5 | [67] |
| AlCl ₃ | 170°C 10s | Chlorure de 1-butyl-3- méthylimidazolium | 84,8 | [68] |

L'influence de l'ajout de sels inorganiques a été étudiée dans un milieu biphasique eau/toluène (10/150mL) impliquant 10%_m de xylose et 10%_m d'acide sulfurique (par rapport à la phase aqueuse) par Rong et al. (2012) [57]. L'ajout de 0,6g de FeCl₃ au mélange leur a permis d'atteindre un rendement en furfural d'environ 10% supérieur à l'ajout de la même quantité de NaCl. De plus, l'augmentation de la quantité de NaCl dans les mêmes conditions soit de 0,6g à 2,4g, induit une augmentation du rendement de furfural d'environ 34 à quasiment 83%.

L'utilisation d'un sel comme seul catalyseur a été étudiée notamment par vom Stein et al. (2011) [59]. Ils ont obtenu un rendement en furfural de 71% à l'aide le chlorure de fer(III) hydraté ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (0,4mmol) dans un mélange de 2,5mL de 2-méthyltétrahydrofurane et 2,5mL d'eau (concentrée à 0,4M de xylose et 20%*m* de NaCl) à 140°C pendant 4h.

Des études ont aussi été réalisées pour la conversion du xylose en furfural en utilisant un liquide ionique [15, 40]. Certains liquides ioniques, en plus d'être de bons catalyseurs, solubilisent et stabilisent le furfural produit. Ils génèrent ainsi des rendements élevés dans des conditions de réaction plus douces. Tao et al. [66] ont obtenu en 2011 un rendement de 91,45% en furfural à 150°C durant 25min grâce au liquide ionique sulfate d'hydrogène 1-(4-acide sulfonique)butyl-3-méthylimidazolium par rapport à un rendement d'environ 80% avec l'acide chlorhydrique pour les mêmes conditions (8mL MiBK, 1,5mL d'eau, 0,5g de catalyseur et 1,0g de xylose). Cependant, ce liquide demande une préparation méticuleuse et se désactive légèrement au fur et à mesure de ses utilisations (diminution du rendement en furfural d'environ 4% en 5 cycles).

Catalyse hétérogène

Résines sulfoniques

Bien que les catalyseurs homogènes génèrent de bons rendements et soient utilisés à l'échelle industrielle, ils induisent toutefois des problèmes de corrosion et/ou de recyclage. Ainsi, les catalyseurs hétérogènes sont souvent plus faciles à récupérer et à réutiliser. Ils ont un impact écologique moindre à l'utilisation et au recyclage par rapport aux acides homogènes utilisés. Ce type de catalyseur a donc naturellement été investigué dans le cadre de la production de furfural. Les résines sulfoniques, comme l'Amberlyst 70, sont constituées de groupes sulfonés présentant les caractéristiques d'un acide de Brønsted. Ces résines permettent une bonne dégradation du xylose mais entraînent une faible sélectivité envers le furfural qu'il faut ensuite extraire afin d'augmenter la sélectivité. De plus, une couche d'oligomères recouvre la surface de la résine pendant la réaction, diminuant fortement son action catalytique. Les travaux réalisés par Agirrezabal-Telleria et al. en 2011 [63] tiennent compte de ces difficultés en utilisant un flux d'azote pour récupérer en continu le furfural et éviter la désactivation de l'Amberlyst 70. Ces démarches ont ultimement mené à un rendement en furfural de 65%*m*. En 2013, Zhang et al. [70] ont comparé différents acides solides dont l'Amberlyst 15, dans un mélange composé de 10 μ L d'eau et 2,0g de chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium ([BMIM]Cl). Un rendement en furfural de 87,8% a été obtenu à partir de 38mg de xylane (correspondant à 0,25mmol de

xylose) ou 79,8% à partir de 0,25mmol de xylose converti à une température de 140°C pendant 10min.

Plus récemment, Zhang et al. (2017) [58] ont mis au point un procédé utilisant un polymère poreux, le polytriphénylamine-SO₃H (SPTPA) qui leur permet d'obtenir en parallèle jusqu'à 73.9% de furfural et 32.3% de 5-HMF à partir d'épis de maïs. La réaction a été effectuée dans un solvant organique vert, le γ -valérolactone (GVL), à 175°C pendant 30min.

Zéolithes

Les zéolithes sont des aluminosilicates dont les propriétés acides sont caractérisées par leur ratio silicium sur aluminium (Si/Al). Ce rapport influe sur leur acidité, leur structure poreuse ainsi que sur l'accessibilité à leurs sites réactionnels. L'utilisation de zéolithes a été expérimentée par Morin et al. (2008) [37] pour la production de furfural et des rendements en furfural de 100% ont été rapportés suivant l'utilisation de mordénite (ratio Si/Al de 13) comme catalyseur. La caractéristique principale de ce catalyseur est sa capacité à rendre disponible un ion hydrogène à l'intérieur de ses pores de 6,5-7Å. Or, cette dimension correspond à la taille de la molécule de xylose (6,8Å) et de furfural (5,7Å) [71]. Le xylose se transformant à l'intérieur du pore, les réactions de condensation entre le furfural et les molécules intermédiaires de la réaction sont évitées. Cependant, ces résultats ne sont applicables que pour une solution de xylose commerciale. L'utilisation d'un jus d'hydrolyse de la matière première contenant des oligomères, obstrue les pores et ainsi désactive les zéolithes.

D'autres catalyseurs acides solides ont été évalués tels que les nanofeuilles exfoliées de métaux de transition (niobiate, titanate ou titanoniobate) ou les sels d'acide 12-tungstophosphorique de césium supporté par une base en micelle de silice par Dias et al. (2006) [67, 68]. Cependant, ces études réalisées à 160°C ont mené après 4h à des rendements maximaux en furfural de 55%.

Ainsi, les meilleurs catalyseurs hétérogènes permettent des rendements en furfural avoisinant 100% mais, ils sont sensibles à la désactivation. Et, même si la désactivation peut être limitée, (moins de 4% de perte de rendement pour la réaction du xylose au furfural entre la 1^{ère} et la 5^{ème} utilisation avec le SPTPA décrite par Zhang et al. (2017) [58]) elle sera possiblement favorisée par l'utilisation de jus hémicellulosiques provenant de la biomasse lignocellulosique au lieu de xylose commercial. De plus, la conception d'un réacteur en continu chargé de catalyseur solide avec flux réactionnel en phase liquide implique des considérations plus complexes telles que l'accessibilité des sites actifs.

En conclusion des différents systèmes réactionnels présentés, un système biphasique muni d'un catalyseur homogène est choisi pour ce projet. Or, le mélange de deux phases non miscibles implique des problématiques d'homogénéisation du milieu réactionnel par la formation d'émulsion. Tout d'abord, les caractéristiques des émulsions seront présentées. Et ensuite, les principales méthodes de réalisation d'émulsion seront décrites.

II.5. Mélanges

Le choix d'un mélange biphasique implique (tant dans un réacteur fermé que continu) la conception d'un système d'agitation adéquat qui permettra de garantir un mélange réactionnel homogène. Or, l'homogénéisation de deux phases non-miscibles forme une émulsion. Les propriétés des émulsions créées pourront avoir un impact direct sur les rendements en furfural de la réaction de déshydratation du xylose. En effet, la formation d'émulsions induit notamment une augmentation de la surface d'échange entre les deux phases et pourrait permettre une extraction du furfural par la phase organique plus rapide et ainsi limiter les réactions de dégradation comme le suggère Yasuda [17].

II.5.1. Émulsions

Une émulsion est une dispersion (généralement sous forme de gouttelettes) d'une phase non-miscible dans une autre appelée phase continue. Or, les émulsions représentent un système thermodynamique instable. L'agitation du milieu et/ou l'ajout d'un émulsifiant peuvent donc contribuer à éviter la dégradation de l'émulsion. Les différents mécanismes de dégradation, entraînant le retour à l'état stable biphasique de la solution, prennent plusieurs formes telles que la sédimentation ou l'écémage. Ces mécanismes dépendent principalement de la taille des gouttelettes de la phase dispersée, de la différence de densité entre les deux phases, de la viscosité de la phase continue, ainsi que de la répulsion électrostatique et/ou stérique entre deux gouttelettes. [74]

Plusieurs méthodes d'émulsification sont possibles et permettent d'assurer l'homogénéité du mélange réactionnel.

II.5.2. Méthodes d'émulsification

Différentes méthodes de dispersion de phase sont bien développées incluant à l'échelle industrielle notamment : l'émulsification par membranes. Le principe de l'émulsification

utilisant une membrane consiste à faire passer la phase discontinue sous pression à travers une membrane. Une fois la membrane traversée, la phase est solubilisée dans la phase continue sous forme de gouttelettes dont la taille varie en fonction la porosité et de la mouillabilité de la membrane. Le mélange initial peut-être uniquement composé de la phase discontinue à réduire en gouttelette ou bien du mélange pré-émulsionné. Le but dans le second cas sera de réduire la taille des gouttelettes.[75]

Émulsification par microcanaux :

Le principe d'un émulsificateur à microcanaux est similaire au précédent. Cependant, à la place d'une membrane, ce sont des tamis dont le motif est optimisé en fonction des spécificités du mélange et de la taille des gouttes souhaitées. Les largeurs et profondeurs d'entrée, intermédiaires et de sortie des sillons vont constituer les paramètres influents de la formation des gouttelettes. Un tel système a été testé par Neves et al. [76] afin de disperser des huiles de soya dans l'eau. Cependant, afin d'obtenir de bons résultats d'émulsion, l'émulsificateur doit être adapté au mélange considéré. Ainsi, dans le cas d'une étude sur l'optimisation d'un mélange réactionnel où le ratio des phases aqueuse et organique ainsi que les caractéristiques des solvants choisis varient, l'emploi d'une telle technologie n'est pas adapté.

Émulsification à haute pression :

Le système d'émulsification à haute pression consiste à mettre sous pression les phases pré-mélangées et de les décompresser à travers une valve conçue pour créer un aérosol. Un premier système utilise une bague sur laquelle le mélange va être projeté en décompressant. Un système similaire est conçu pour projeter au moment de la décompression deux jets du même mélange l'un sur l'autre. Ces deux systèmes mènent à une émulsion affinée. [77]

Mélangeur statique :

Les mélangeurs statiques contribuent à augmenter la turbulence des écoulements. Ce sont des modules fixes mis sur le passage de l'écoulement du mélange réactionnel. L'énergie nécessaire de passage du régime laminaire au régime turbulent est fournie par la seule perte de charge qu'ils induisent. Plusieurs paramètres, présentés par Theron [78], influent sur l'émulsification, tels que le motif et le matériau du mélangeur. Ce système est particulièrement adapté pour des réacteurs en continu car il peut être directement inséré avant l'injection du mélange dans le réacteur et maintenir un régime turbulent plus à même de conserver une émulsion.

Émulsification par ultrasons

Description

Les ultrasons sont des ondes mécaniques et élastiques qui se propagent au travers de supports solides, liquides ou gazeux. La gamme de fréquences des ultrasons se situe entre 20 et 10 000 kHz ce qui est trop élevée pour être perçues par l'oreille humaine.

Dans les liquides, les bulles de cavitation sont créées et croissent au passage de l'onde avant d'imploser. Ce phénomène de microcavité est dû à la lente diffusion au sein de gaz ou de vapeurs initialement dissouts dans le mélange. Ainsi, lors de la phase de décompression, le diamètre de la bulle gazeuse étant plus important que lors de la phase de compression, la diffusion à l'intérieur de la bulle est favorisée. Ceci provoque l'augmentation du volume de la bulle jusqu'à une taille critique où elle entre en résonance avec l'onde et implose.

Application des ultrasons à l'émulsification du système biphasique de la réaction de transformation du xylose en furfural

D'après les études présentées précédemment, les milieux biphasiques (eau / solvant organique) permettent de meilleurs rendements en furfural. Le principe consiste à solubiliser le furfural hors de la phase réactionnelle aqueuse acide où il est instable. Au cours de la réaction, le transfert de la phase aqueuse à la phase organique doit être efficace et ainsi, la création d'une émulsion permet d'augmenter la surface d'échange entre les phases améliorant ainsi le transfert. La production d'une émulsion peut être réalisée à l'aide d'ultrasons capables de créer une émulsion fine de manière efficace selon Pétrier et al. (2008) [79]. Des ultrasons de puissance (>10W) à une fréquence comprise entre 18 kHz et environ 1 MHz seraient adéquats pour générer des émulsions.

Un traitement ultrasonique préalable d'un mélange biphasique créerait une émulsion fine qui, maintenue ensuite par une agitation mécanique, permettrait d'accélérer l'extraction du furfural produit de la phase aqueuse à la phase organique. Un tel système sera utilisé dans ce projet afin de créer une pré-émulsion avant la réaction dans le réacteur fermé. En effet, plusieurs paramètres sont modifiables afin d'obtenir une émulsion tels que la durée du traitement, la puissance appliquée ou encore la fréquence.

Les méthodes de réalisation d'une émulsion sont multiples. Cependant, leur efficacité en fonction des caractéristiques du mélange à considérer, telle que la viscosité, ainsi que la facilité

de leur mise en œuvre et leur coût sont autant de contraintes quant au choix final pour un procédé industriel. Ce projet optera pour une méthode d'émulsification par un traitement aux ultrasons pour les tests dans un réacteur batch puis continu et tendra vers la mise en place d'une agitation statique lors de dimensionnement d'un réacteur en continu à plus grande échelle.

II.6. Conclusion

La biomasse lignocellulosique est une source de molécules carbonées renouvelables généralement disponible, abordable et diversifiée. Les procédés de conversion de la biomasse évoluent actuellement vers une valorisation totale afin de limiter leur bilan carbone et de s'inscrire ainsi dans des politiques environnementale et économique durables. Ainsi, ce projet est complémentaire à la production de bioéthanol cellulosique, un biocarburant issu de la cellulose mais, plus spécifiquement, pour la valorisation des pentoses des hémicelluloses.

Ce projet se focalise sur la valorisation du pentose majoritaire de la biomasse lignocellulosique, le xylose, en furfural, un précurseur d'additif aux biocarburants mais aussi de nombreux autres produits chimiques. Une telle conversion fut industrialisée au courant des années 1920 avec pour première industrialisation le procédé Quaker Oats. Cependant, la réaction de déshydratation du xylose en furfural présente encore de nombreux défis notamment en raison de l'instabilité de ce dernier. Le furfural est instable en milieu acide, milieu utilisé pour déshydrater le xylose. Des réactions secondaires de condensation, de résinification ou de fragmentation ont également un impact direct sur le rendement en furfural. Ainsi les rendements actuels en furfural au niveau industriel sont de l'ordre des 50-60% et ils s'accompagnent d'une production importante d'effluents acides. Les études académiques sur le sujet sont très hétéroclites au vu de la quantité de paramètres impliqués dans cette réaction. Les principaux sont notamment la température, le temps de résidence ainsi que le catalyseur utilisé et sa concentration. À ceux-ci s'ajoute le choix du système (mono ou biphasique), la nature des solvants ainsi que leurs proportions. Plusieurs travaux publiés rapportent l'avantage d'utiliser un système biphasique qui permet l'extraction du furfural par un solvant organique. Ce dernier a pour rôle d'extraire et de stabiliser le furfural et ainsi d'augmenter les rendements et de diminuer la quantité de produits secondaires.

Ce projet vise plus spécifiquement à développer un système biphasique pour à terme le mettre au point à une échelle industrielle. L'utilisation d'un catalyseur homogène dilué sera préférée

afin d'éviter les problématiques de désactivation communes aux catalyseurs hétérogènes en limitant toutefois les rejets acides et les phénomènes de corrosion. L'hypothèse soulevée par ce projet est l'amélioration des rendements en furfural à l'aide d'un système biphasique émulsionné. La phase organique aurait pour fonction d'extraire le furfural au fur et à mesure de sa formation et l'émulsification du mélange, en augmentant l'interface entre les deux phases, permettrait de favoriser cette extraction. À terme, la valorisation d'hémicelluloses provenant directement d'un partenaire industriel sera effectuée complétant ainsi les travaux faits avec des solutions modèles de xylose commercial. De plus, l'étude débutera par l'amélioration des paramètres à l'aide d'un réacteur « batch » afin de générer les informations nécessaires au dimensionnement d'un réacteur continu, soit la première étape vers la mise en place d'un prototype préindustriel.

CHAPITRE III : MATÉRIEL ET MÉTHODE

Ce chapitre présente les matériaux utilisés pour la réalisation des tests expérimentaux ainsi que les méthodes de caractérisation utilisées pour la quantification du xylose, des coproduits et du furfural. Initialement un réacteur batch a été utilisé afin de réaliser l'étude de l'influence des différents paramètres de la réaction. Ensuite, un réacteur en continu a été implanté basé sur les résultats obtenus en réacteur batch. Ces deux réacteurs et leurs méthodes opératoires sont également décrits ci-contre.

III.1. Matériels

Les produits utilisés lors de cette étude ainsi que leur pureté et leur fournisseur sont détaillés dans le Tableau III-1.

Tableau III-1: Matériels utilisés avec leur fournisseur et pureté associés.

| Matériel | Fournisseur et pureté (%) |
|--|---------------------------|
| D-xylose | Carbosynth, >98,5% |
| D-(-)-lyxose | Sigma-Aldrich, 99% |
| Furfural | Alfa Aesar, >98% |
| Acide sulfurique (H ₂ SO ₄) | BDH, 95-98% |
| 1-pentanol | Fisher Scientific, 99,9% |
| Carbonate de diméthyle (DMC) | UBE industries, 99% |
| Méthanol (MeOH) | Fisher Scientific, 99,8% |

III.2. Réacteurs expérimentaux

III.2.1. Réacteur batch

Le réacteur batch utilisé (Figure III-1) pour les expériences est de marque Autoclave Engineers (Parker), est en Hastelloy (alloy C-276) et opère avec un volume de 300mL. Les tests ont été, dans un premier temps, réalisés dans ce réacteur batch car il présente plusieurs avantages : tout d'abord, il a un volume restreint, ce qui permet de réaliser de nombreux tests préliminaires d'amélioration des conditions réactionnelles pour une consommation réduite de réactifs et solvants. Ensuite, il est muni d'un agitateur relié à un contrôleur et d'un stoppeur de vortex afin d'assurer un contrôle optimal sur l'agitation du milieu réactionnel. La température et la pression sont aussi contrôlées à l'aide d'un thermocouple directement plongé au cœur du mélange ainsi

que d'une sonde manométrique et d'un manomètre respectivement. Un système de prélèvement des phases liquides a été mis en place pour pouvoir réaliser un suivi au cours de la réaction. Il s'agit en fait d'une sonde plongeant au cœur du mélange réactionnel reliée à une vanne de contrôle de l'ouverture. Ce système de prélèvement uniquement utilisé pour les réactions avec le mélange eau/1-pentanol et le ratio volumique entre la phase aqueuse et organique a été vérifié afin de certifier la représentativité de l'échantillon prélevé. Ce système a écourté l'étude portant sur l'influence du temps de résidence en permettant de réaliser des prélèvements à intervalles de temps souhaités au cours d'une même batch. Cependant, le système n'est pas applicable au mélange eau/DMC/MeOH car la dégradation du DMC en CO₂ et méthanol ainsi que la dégradation du méthanol en diméthyle éther induisent une production de gaz importante. Cette production de gaz empêche le prélèvement homogène, régulier et sans création d'interférences sur le milieu réactionnel car les prélèvements induiraient un changement difficilement quantifiable dans l'équilibre gaz/liquide. Ainsi, les réactions ne seraient alors plus comparables. De plus, le suivi du volume des phases liquides (aqueuses et organiques) serait nécessaire au calcul du rendement en furfural au cours de la réaction.



Figure III-1: Réacteur batch en Hastelloy de marque Autoclave Engineers (Parker), modèle de 300mL EZE-Seal® Closure.

La préparation du mélange réactionnel est réalisée par la pesée à l'aide d'une balance analytique de marque Mettler Toledo et modèle AG204, précise au dixième de milligramme du réactif et du catalyseur. La réalisation d'une réaction standard comprend la pesée du xylose (~3,75g)

solubilisé ensuite dans le volume de phase aqueuse désiré (~50mL) dans le réacteur. Une fois le xylose dissout, l'acide sulfurique (~0,75g) est ajouté au mélange puis, pour finir, un volume (~100mL) de solvant organique (DMC et méthanol ou 1-pentanol) est additionné. Le xylose (pur à plus de 98,5%) n'est pas mis en contact direct avec l'acide sulfurique (pur à 95-98%) afin d'éviter qu'il ne soit carbonisé. Le volume total entre la phase aqueuse et organique est de 150mL. Ce volume de mélange réactionnel permet d'assurer l'immersion de l'impeller, du système de refroidissement à eau ainsi que du thermocouple suivant la température du mélange. Une sonication aidée d'une sonde Cole-Parmer de 500W a été effectuée pour émulsionner le mélange réactionnel. Au total 2 minutes de pulses de 4 secondes avec 1 seconde de pause sont réalisées directement dans le corps du réacteur. Les pulses (par rapport à un traitement en continu) limitent la concentration des bulles de cavitation autour de la sonde et sa surchauffe. Cette méthode est préférée à une double agitation du mélange qui permettrait de disperser les bulles de cavitation et la chaleur créées par les ultrasons car, une deuxième méthode d'agitation entraînerait notamment des pertes potentielles du mélange réactionnel. En effet, le traitement aux ultrasons est directement réalisé dans le réacteur. Ainsi, le mélange restant sur la sonde après traitement est la seule source de perte. La combinaison avec un autre agitateur impliquerait un changement de récipient et par la même occasion plus de pertes afin de pouvoir combiner la sonde et une autre agitation sur le même mélange. La sonde est positionnée légèrement au-dessus de la limite entre les deux phases. Ce positionnement s'est révélé idéal pour l'homogénéisation d'un mélange aqueux et organique d'après l'étude de Cucheval et Chow (2008) [80]. La cavitation pousse des gouttes de la phase supérieure dans celle inférieure au bout de la sonde à l'interface entre les deux phases induisant ainsi une émulsification.

Le réservoir du réacteur contenant le mélange émulsifié est ensuite fixé au montage. Le réacteur est alors mis sous une agitation mécanique de 400rpm afin de maintenir l'émulsion. Une série de trois purges à l'azote est alors réalisée et 500psi d'azote sont finalement ajoutés. Les purges ont pour but d'éliminer la présence d'air et donc une source potentielle d'oxydation du furfural. L'ajout des 500psi de pression d'azote assure de garder le mélange réactionnel en phase liquide à des températures de réaction allant jusqu'à 230°C. Le chauffage par la mante chauffante est ensuite lancé. Le temps de montée en température est compris entre 13 et 17min pour atteindre les températures d'opération de 160 à 220°C. Le temps nécessaire pour refroidir le mélange réactionnel à température ambiante est d'environ 7min malgré la plongée du réacteur dans un

bain de glace et la mise en route du serpentin de refroidissement interne. Les temps de chauffage et de refroidissement induisent des risques de dégradation du furfural. En effet, à des températures intermédiaires des réactions secondaires peuvent être favorisées [45]. Cet inconvénient est limité sur le réacteur en continu où les transferts de chaleurs sont plus efficaces. Le temps de résidence est considéré du moment où le mélange réactionnel a atteint la température désirée jusqu'au refroidissement. La température du mélange réactionnel est déterminée au dixième de degré près et contrôlée à l'aide d'un thermocouple K plongé au cœur du réacteur. De même, le suivi de la pression est réalisé grâce à un manomètre numérique au psi près.

Une fois la réaction terminée et la mixture refroidie à température ambiante, la production de gaz est déterminée par comparaison entre la pression atteinte et l'initiale de 500psi. Le réacteur est alors dégazé doucement. Une partie de la phase gazeuse est récupérée par une vanne de prélèvement dans une poche de gaz. Par la suite, l'échantillon gazeux est analysé par un chromatographe en phase gazeuse muni de deux détecteurs de conductivité thermique et d'un détecteur à ionisation de flamme (GC-TCD-TCD-FID).

Après le dégazage complet du réacteur, l'agitation est arrêtée et le réacteur est ouvert. Le mélange réactionnel est filtré par un filtre en nylon d'une porosité de 0,45 μ m compatible avec l'acidité et les solvants du mélange. La totalité des résidus solides produits est récupérée par un rinçage du réacteur à l'eau distillée et le produit du rinçage est ajouté à la filtration une fois que le mélange réactionnel filtré est récupéré. Après un séchage de 24h dans un four à 105°C, la masse de résidu solide sec est pesée.

Les volumes des phases aqueuse et organique du mélange réactionnel filtré sont mesurés à l'aide de cylindres gradués. Les calculs de conversion du xylose et de production de furfural seront réalisés en fonction de ces volumes. Les pertes de matière sur le réacteur et sur le système de filtration n'ont pas été prises en compte dans les calculs de conversion et de rendement. Elles représentent moins de 0,9%massiques pour le rendement en furfural et moins de 0,04%massiques pour la conversion en xylose. Le rinçage des dispositifs n'est pas ajouté au mélange afin de conserver la répartition du furfural dans chacune des phases ainsi que des phases l'une dans l'autre. La solubilisation d'eau dans la phase organique, et l'inverse, est déterminée par une analyse Karl Fischer. La phase aqueuse est analysée par une chromatographie liquide à

haute performance (HPLC) tandis que la phase organique est analysée par une chromatographie gazeuse (GC).

Le protocole opératoire du réacteur batch est résumé à la Figure III-2.

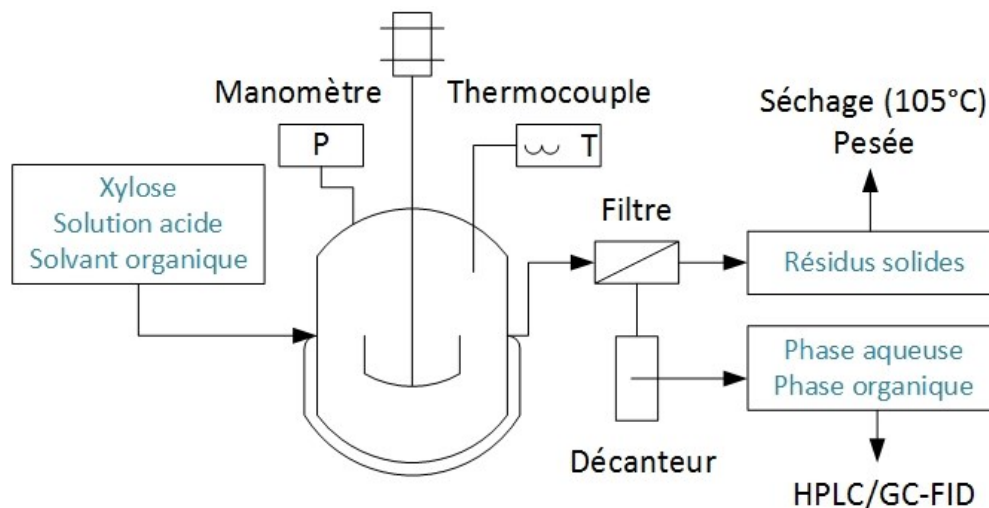


Figure III-2: Schéma du protocole opératoire des réactions réalisées dans le réacteur batch en Hastelloy de marque Autoclave Engineers (Parker), modèle de 300mL EZE-Seal® Closure de la composition du mélange aux analyses des produits.

Une fois les paramètres réactionnels optimisés sur le réacteur batch, le dimensionnement du réacteur en continu a été réalisé. Les caractéristiques ainsi que le protocole opératoire de ce réacteur sont présentées ci-dessous.

III.2.2. Réacteur continu

L'objectif de ce projet est, à terme, de réaliser un pilote capable de produire 1,25L/h de furfural. Afin d'atteindre cet objectif, un réacteur en continu est préféré au réacteur batch notamment pour réduire les temps d'opération influençant ainsi le dimensionnement du réacteur. De plus, les réacteurs tubulaires favorisent les échanges de chaleur et permettent de diminuer les temps de chauffage et refroidissement. C'est pourquoi le paramétrage réactionnel déterminé précédemment avec le réacteur batch est testé sur un réacteur continu à l'échelle laboratoire environ 250 fois inférieure à l'objectif.

Le réacteur continu mis en place (voir Figure III-3 Figure III-4) est un réacteur tubulaire d'un diamètre interne de 1,09cm et d'une longueur de 0,8 mètres. Il est constitué de Monel 400 afin de prévenir la corrosion induite par l'acidité du mélange réactionnel de la température ambiante à la température de réaction [81]. De plus, le réacteur est résistant à plus de 700psi de pression

et est équipé de vannes de sécurité afin de protéger les pompes MX-class de marque Scientific System Inc. en cas de surpression du réacteur.

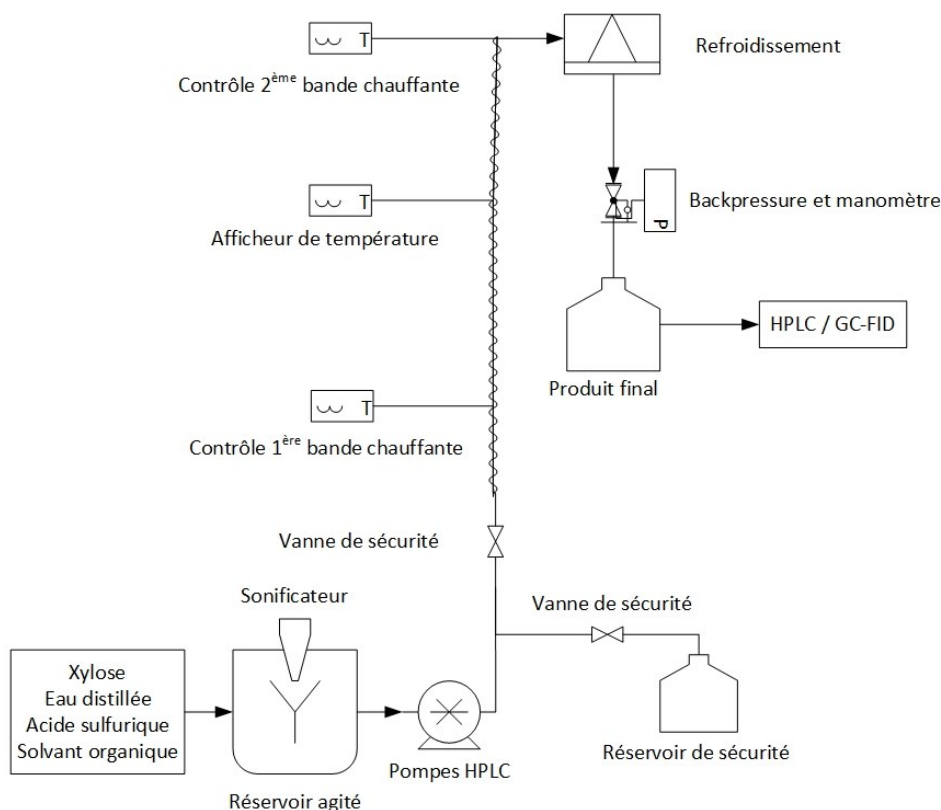


Figure III-3: Schéma opératoire du réacteur tubulaire continu en Monel 400 de diamètre interne 1,09cm muni de 2 bandes chauffantes et de 3 thermocouples J, précédé de 2 pompes isocratiques MX-class de marque Scientific System Inc. (40mL/min) et suivi d'un réfrigérant ainsi que d'une soupape de retenue.

Un système de deux bandes chauffantes reliées à trois thermocouples de type J contrôle la température interne. La première bande chauffante a pour fonction de préchauffer rapidement le mélange réactionnel injecté et est donc enroulée serrée autour du réacteur. Un thermocouple situé à la fin de la section du réacteur chauffée par cette première bande permet de vérifier la température atteinte par le mélange et d'ajuster la température de consigne de la bande chauffante en conséquence. La deuxième bande chauffante est positionnée afin de maintenir le mélange réactionnel à la température souhaitée sur toute la hauteur désirée. Un premier thermocouple est situé au $\frac{3}{4}$ de cette deuxième bande et un à la fin. Le contrôle de la température de consigne de la deuxième bande est réalisé en fonction de la température affichée par ces deux thermocouples. À la sortie du réacteur, un tube en spirale d'un diamètre interne de 5,5mm, plongé dans un réservoir d'eau réfrigérée, est utilisé afin de maximiser les échanges de chaleur et de refroidir rapidement le mélange réactionnel.



Figure III-4: Photo du réacteur tubulaire continu en Monel 400.

Une valve de retenue, situé après le refroidissant, assure la pression interne du réacteur afin de maintenir le mélange réactionnel à l'état liquide. Le mélange réactionnel est alors à température ambiante avant d'être détendu à la pression atmosphérique. Un refroidissement préalable est nécessaire car la température maximale admissible de la valve de retenue est de 50°C. De plus, le mélange réactionnel est à l'état liquide à température et pression ambiantes permettant de le récupérer directement dans des cylindres gradués. Les proportions de la phase aqueuse et organique sont notées pour chaque séquence d'échantillonnage et servent par la suite aux calculs permettant d'exprimer le rendement en furfural et la conversion du xylose après les analyses de la phase aqueuse au HPLC-RID et de la phase organique au GC-FID.

Le volume nécessaire à la réalisation d'une expérience en continu est plus important que pour le réacteur batch. En effet, il faut prendre en compte le volume mort du réacteur ainsi que le volume nécessaire pour atteindre un régime permanent. Un volume minimal de 900mL est donc préparé dans un bécher, au lieu des 150mL nécessaires aux opérations dans le réacteur batch.

Les temps de traitement aux ultrasons sont augmentés par rapport au réacteur batch et une agitation magnétique est couplée à la sonication afin d'obtenir un mélange complètement émulsionné. En effet, le volume réactionnel étant plus important, une méthode

d'homogénéisation plus importante est nécessaire. Le mélange traité aux ultrasons est ensuite gardé sous agitation magnétique dans le réservoir avant injection tout au long de la réaction afin de le conserver émulsionné.

Dans un premier temps, le débit, la pression puis la température du réacteur sont stabilisés par de l'eau distillée. Une fois les conditions opératoires souhaitées atteintes et stabilisées, la sonde de prélèvement est alors plongée au cœur du bécher dans le mélange réactionnel. Deux pompes isocratiques à haute performance de Scientific Systems Inc. (MX-class) résistantes aux solvants organiques et aux acides injectent sous pression le mélange réactionnel au bas du réacteur continu.

III.3. Méthodes d'analyse

Le produit obtenu à la fin des réactions tant dans le réacteur batch que continu implique une phase aqueuse, une phase organique ainsi que de produits insolubles. Des techniques analytiques d'analyse sont par la suite mises en œuvre afin d'analyser ces différentes fractions et de pouvoir comparer l'influence des paramètres réactionnels sur la production de furfural.

III.3.1. Techniques de caractérisation

Phase aqueuse : Chromatographie Liquide à Haute Performance (HPLC)

La composition des phases aqueuses est déterminée par un Chromatographe Liquide à Haute Performance couplé à un Détecteur à Index de Réfraction (HPLC-RID) 1100 Série d'Agilent. Le chromatographe est équipé d'une colonne Rezex ROA-Organic Acid H⁺ (8%) 300 x 7,8mm de Phenomenex permettant de séparer les composés en fonction de leur affinité soit les composés solubles en solution aqueuse et plus particulièrement ceux impliqués dans la conversion de la biomasse en bioéthanol (sucres, l'amidon, acides organiques et alcools). La méthode isocratique est utilisée avec un éluant à 2,5mM d'acide sulfurique. Le débit, maintenu à 65°C dans une colonne chauffée, est stabilisé à 0,6mL/min afin d'assurer des temps de rétention des composés analysés constants et de permettre leur identification par rapport à leurs standards. Un étalonnage externe permet de calibrer le RID, dont la température est fixée à 40°C, pour qu'il détecte et quantifie les composés séparés à la sortie de la colonne. Un injecteur automatique est conditionné pour réaliser des injections de 10µL. Les principales molécules calibrées par un étalonnage direct à chaque début de séquence sont le xylose, le furfural, le

glucose, l'arabinose, les acides glycolique, lactique, formique, acétique et lévulinique, ainsi que le méthanol et le carbonate de diméthyle.

Phase aqueuse : Chromatographie Liquide à Haute Performance (HPLC-ICS)

La composition des sucres des solutions hémicellulosiques est quantifiée plus précisément par un système de chromatographie ionique Dionex ICS-5000+ équipé d'un générateur permettant de délivrer un éluant concentré au KOH. Les composés identifiés et quantifiés (étalonnage externe) sont le L-arabinose, le fructose, le fucose, le glucose, le mannose, le rhamnose, le sucrose, et le xylose. Au cours d'une analyse, un gradient de la concentration en KOH est appliqué à la phase mobile, maintenue à un débit de 1,25mL/min, débutant à 1 mM pendant 12min puis à 10 mM 5min et enfin 1 mM 10min. Une colonne Dionex CarboPac SA10-4 μ M maintenue à 45°C est utilisée suivie d'un détecteur électrochimique à 30°C. Un injecteur automatique thermostaté de Thermo Fisher Scientific modèle AS-AP est conditionné pour réaliser des injections de 0,4 μ L.

Phase organique : Chromatographie en phase gazeuse (GC-FID)

La phase organique est analysée par un chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID) de Shimadzu, modèle GC-2014. La colonne utilisée est de type capillaire (Zebron ZB-5MS) de longueur 30m, de diamètre interne 0,25mm et impliquant une épaisseur de film 0,25 μ m (Phenomenex). Elle peut opérer à une température variant entre -60 et 325/350°C permettant de traiter un large éventail de composés solubles en phase organique ayant des températures de vaporisation incluses dans cette gamme. Un débit d'hélium de 1,20mL/min est maintenu dans le système. La quantification (étalonnage externe) est réalisée par comparaison avec les courbes de calibration de l'intégration des surfaces de réponse des composants visés. L'injection des échantillons est automatisée et le volume d'injection est fixé à 1 μ L.

La température appliquée au four suit un profil de température défini afin d'améliorer la séparation des constituants. La température initiale est de 50°C et est maintenue 2 minutes, suivi d'une rampe de 10°C/minute appliquée jusqu'à l'atteinte d'une température de 240°C, maintenue pendant 12 minutes. La température du FID est quant à elle maintenue à 280°C.

Phase gazeuse : Chromatographie en phase gazeuse (GC-TCD-TCD-FID)

La phase gazeuse est analysée avec un chromatographe en phase gazeuse (GC) 456-GC, Custom Natural Gas Analyzer de Bruker SCION. Ce GC est couplé à deux détecteurs de conductivité

thermique (TCD) et un FID assemblés en parallèle. Le premier TCD, alimenté par un débit de 40mL/min d'argon maintenu à 70°C et 10psi, est muni de deux colonnes en parallèles permettant de quantifier les gaz légers (H₂, N₂, CH₄, CO). La première est une colonne de type Molsieve 13X (80/100Mesh) d'une longueur de 1,5m et d'un diamètre interne de 1/8" tandis que la deuxième est une colonne de type Hayesep N, d'une garniture de 80/100mesh et d'une longueur de 0,5m (diamètre interne de 1/8"). Le deuxième TCD, alimenté par un débit de 50mL/min de dihydrogène maintenu à 70°C et 35psi, est muni de deux colonnes Hayesep N, 80/100 mesh, 0.5 m x 1/8" et est spécialisé dans la détection de gaz un peu plus lourds (CO₂, C₂H₄, O₂). Enfin, un FID, alimenté par 0,6mL/min d'argon maintenu à 40°C et 16psi, est muni d'une colonne BR-1 de 10 m pour un diamètre interne de 0,15mm et une garniture d'une épaisseur de 2 µm, permettant ainsi la quantification des gaz constitués de 1 à 12 carbones.

Phase aqueuse/organique : Karl-Fischer

La quantification des proportions d'eau dans la phase organique et du solvant organique dans la phase aqueuse est effectuée par une analyse Karl-Fischer. L'appareil utilisé est un 905 Titrand de Metrohm. Cette quantification déterminera la proportion de solubilisation réciproque entre les deux phases aqueuse et organique. Ceci permettra notamment de vérifier le ratio réel entre les phases aqueuse et organique des échantillons prélevés avec la sonde et ainsi contrôler la représentativité de cette méthode d'échantillonnage. De plus, cette analyse permettra d'affiner les compositions finales des deux phases qui auront un impact sur le choix d'une méthode de distillation postérieure afin de récupérer le furfural mais aussi sur le traitement de la phase aqueuse et de la possibilité de la recycler.

Résidus solides

Au cours des réactions des résidus solides insolubles (aussi appelés humines) sont formés (voir Figure III-5). Ces résidus solides sont récupérés, séchés puis quantifiés par pesée avec une balance au millièrne de gramme près. Ces résidus proviennent des réactions de résinification et de condensation et leur composition est difficilement identifiable dû aux nombreuses possibilités de combinaison de ces réactions de dégradation qui forment une matrice complexe et différente suivant les conditions réactionnelles. De plus, ces résidus sont insolubles dans la plupart des solvants. Lors des présents travaux, leur masse sèche sera déterminée afin d'évaluer le taux de perte dû aux réactions de résinification et condensation.



Figure III-5: Photo de résidus solides séchés.

III.3.2. Méthodes calculatoires

Les analyses précédentes permettent un suivi des concentrations, notamment en furfural et en xylose dans les phases aqueuse et organique tandis que la filtration du mélange permet de déterminer la masse de résidus secs. À l'aide de ces données, les méthodes de calculs présentées ci-dessous expriment la conversion du xylose, le rendement en furfural ainsi que le taux de production de résidus insolubles. L'évaluation de l'influence des paramètres réactionnels testés est réalisée avec ces résultats.

Conversion du xylose

La quantité de xylose résiduelle (soit la masse finale de xylose) est déterminée à l'aide de l'analyse de la phase aqueuse au HPLC. Le taux de conversion du xylose est calculé avec l'équation suivante :

$$\% \text{ de conversion du xylose} = \frac{(\text{Masse initiale de xylose} - \text{Masse finale de xylose})}{\text{Masse initiale de xylose}} \times 100$$

Production de résidus solides

Les résidus insolubles sont récupérés à la fin de la réaction par filtration du mélange réactionnel et de l'eau de rinçage du réacteur sur un filtre nylon d'une porosité de $0,45\mu\text{m}$. La masse du filtrat sec est obtenue après un séchage au four à 105°C .

Le taux de production d'humines insolubles au cours de la réaction est quantifié par l'équation suivante :

$$\% \text{ massique d'humines} = \frac{\text{Masse du filtrat sec}}{\text{Masse initiale de xylose}} \times 100$$

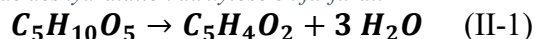
Rendement en furfural

La quantité de furfural produit est déterminée par des analyses HPLC de la phase aqueuse et GC-FID de la phase organique. Le taux de rendement en furfural de la réaction est calculé avec la somme des rendements obtenus en phase organique et aqueuse avec l'équation ci-dessous :

$$\% \text{ de rendement en furfural} = \frac{\text{Masse finale de furfural}}{\text{Masse théorique de furfural}} \times 100$$

La masse théorique de furfural correspond au nombre de moles de xylose introduit initialement. En effet, un rendement de la réaction de déshydratation du xylose en furfural de 100% signifie que les n moles de xylose introduites ont été déshydratées en n moles de furfural car une mole de xylose produit une mole de furfural et trois moles d'eau d'après l'équation de la réaction équilibrée notée ci-dessous (Équation (II-1)).

Équation équilibrée de la réaction de déshydratation du xylose en furfural.



CHAPITRE IV : ÉTUDE DE LA DÉSHYDRATATION DE XYLOSE EN FURFURAL DANS UN MÉLANGE EAU/MÉTHANOL/CARBONATE DE DIMÉTHYLE

IV.1. Introduction

Les études réalisées à ce jour sur la production de furfural dans un réacteur fermé confirment le potentiel des milieux biphasiques par rapport aux milieux aqueux [40, 57, 26]. Ce type de système permet d'extraire le furfural de la phase aqueuse et ainsi de limiter les réactions de dégradation catalysées en milieu aqueux acide. Dans ce chapitre, l'influence sur la production de furfural d'un système biphasique avec pour solvant organique le carbonate de diméthyle (DMC) a été investiguée. Des tests dans un réacteur fermé ont été réalisés en utilisant un mélange biphasique d'eau, de DMC et de méthanol en employant aussi de l'acide sulfurique comme catalyseur homogène.

Tout d'abord, l'influence sur la conversion du xylose en furfural de la température et du temps de résidence a été étudiée sur un mélange réactionnel fixé. Ensuite, l'influence du ratio de solvant organique/aqueux et la présence du méthanol a été étudiée. Finalement, l'influence de la concentration initiale en catalyseur (acide sulfurique) a été évaluée. Ces études ont permis d'améliorer les conditions réactionnelles pour l'obtention d'un rendement et d'une sélectivité élevés en furfural.

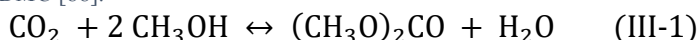
IV.2. Choix du solvant

Les solvants organiques, dans le cadre de ce procédé, ont pour objectif d'extraire le furfural hors de la phase aqueuse et de le stabiliser. Dans cette optique, l'influence de différents solvants organiques dont le toluène, le γ -valérolactone ou encore le méthylisobutylcétone a été évaluée dans la littérature sur la production de furfural. En particulier, le mélange biphasique eau/toluène a été largement étudié [1–5], cependant, comme bien d'autres solvants organiques utilisés le toluène est notamment nocif et écotoxique.

Ainsi, pour cette étude, le carbonate de diméthyle (DMC) a été choisi comme solvant organique pour ses avantages aux niveaux environnementaux et économiques [86]. En effet, le DMC est

un solvant organique vert disponible à un prix abordable, soit environ 650 US\$/tonne [87]. Son utilisation peut donc limiter l'empreinte carbone et le coût du procédé. Il est défini comme un solvant vert notamment car il est produit à partir de CO₂ et de méthanol en milieu aqueux acide suivant la réaction présentée dans l'Équation (III-1) [88]. Cependant, le DMC peut s'hydrolyser en méthanol et CO₂ (Équation (III-1) inverse) dans un milieu aqueux acide soit le milieu réactionnel utilisé pour la déshydratation du xylose en furfural. Afin de stabiliser le DMC en limitant la réaction d'hydrolyse (Équation (III-1) inverse), du méthanol est ajouté à la solution. De plus, d'après Hu et al. (2012 et 2014) [54, 85], le méthanol a un effet stabilisateur sur les intermédiaires de réaction et limite ainsi la production d'humines. La solubilité du méthanol en phase aqueuse et organique ainsi que la solubilité partielle du DMC avec l'eau augmenteraient les interactions entre la phase aqueuse et la phase organique et permettraient de stabiliser le furfural produit en phase aqueuse avant son extraction par la phase organique.

Équation de formation du DMC [88]:



IV.3. Étude d'émulsification

Le choix du solvant organique (DMC) est confirmé par l'obtention d'une émulsion suite à l'application d'ultrasons au mélange réactionnel eau/DMC/méthanol. La création d'une émulsion permet ici d'augmenter l'interface entre les phases aqueuse et organique ce qui pourra alors favoriser l'extraction et/ou la stabilisation au cours de la réaction du furfural par la phase organique. Le mélange réactionnel est préalablement émulsionné puis, afin de maintenir cette émulsion, le mélange est placé sous une agitation de 400rpm par une pale au cours de la réaction. Un traitement aux ultrasons a été choisi afin d'émulsionner le mélange biphasique eau/méthanol/DMC. Les ultrasons permettent en effet d'obtenir une émulsion visuellement homogène et fine comparativement à une agitation mécanique. Cette émulsion est observée suite à un traitement aux ultrasons de 500W de 2min par pulses de 4s pour 1s de pause sur un mélange de 150mL d'un ratio volumique eau/DMC/méthanol de 5/4/1 (Figure IV-1). Le mélange passe de transparent à opaque et sans agitation pour la maintenir, il reste visible pendant environ 25min. Ceci confirme visuellement qu'un bon mélange du système biphasique est obtenu dans ces conditions. Sans ajout d'émulsifiant, l'émulsion est relativement stable et peut être

maintenue à l'aide d'une agitation mécanique. Dans les mêmes conditions, ces résultats n'ont pas été retrouvés pour des systèmes biphasiques constitués d'autres solvants organiques tels que le MiBK ou encore le toluène. Une séparation des phases émulsionnées est observée en moins de 2min avec ces solvants. Afin de s'assurer que le mélange réactionnel est bien émulsionné tout au long de la réaction, les tests sont réalisés avec une agitation mécanique continue. Elle est fixée dans le réacteur batch à 400rpm.

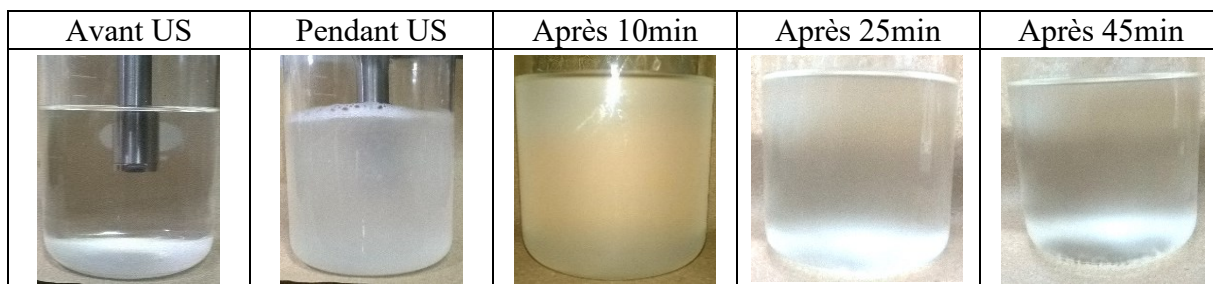


Figure IV-1: Suivi de l'émulsification par ultrasons d'un mélange eau/DMC/méthanol.

IV.4. Étude paramétrique

Plusieurs études de la littérature présentés dans le chapitre II, ont mis en évidence l'impact marquant des paramètres réactionnels tels que la température, le temps de résidence ainsi que les concentrations en catalyseur et en réactif sur la conversion du xylose en furfural ou en produits secondaires de résinification, de condensation ou de dégradation. De plus, pour les systèmes biphasiques, l'influence du ratio entre la phase aqueuse et organique est déterminante sur le rendement en furfural. Ainsi, l'optimisation du mélange réactionnel eau/DMC/méthanol a été réalisée afin d'évaluer l'impact de ces paramètres sur la conversion du xylose, le rendement en furfural et la production de résidus solide. Des choix en fonction de leur impact économique, environnemental ainsi que sur la réaction ont pu alors être réalisés pour une mise à échelle industrielle. Pour chaque combinaison étudiée de paramètre, les expérimentations ont été réalisées en triplicata. Les résultats présentés dans ce chapitre sont la moyenne et les extrêmes de chaque triplet d'expérience.

IV.4.1. Influence de la température de réaction

L'étude de l'influence de la température a été réalisée initialement pour un ratio eau/DMC/méthanol de 5/4/1 avec 5% massique de xylose et 1% massique d'acide sulfurique par rapport à la phase aqueuse. Ces conditions sont basées sur des tests d'émulsions

préliminaires ainsi que sur les études reportées dans la littérature dont celle de Campos Molina et al. présentant une conversion du xylose de 85% et un rendement en furfural de 60% avec un ratio phase organique(CPME)/phase aqueuse(eau) de 2,33 ainsi que des concentrations massiques par rapport à la phase aqueuse de 4% pour le xylose et 1% pour l'acide sulfurique [40]. Un temps de résidence d'une heure a été fixé et la température a été testée de 160 à 200°C. Cet intervalle de température a été choisi basé sur différentes publications ayant utilisé un catalyseur homogène et un système biphasique pour la production de furfural [10, 11]. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure IV-2.

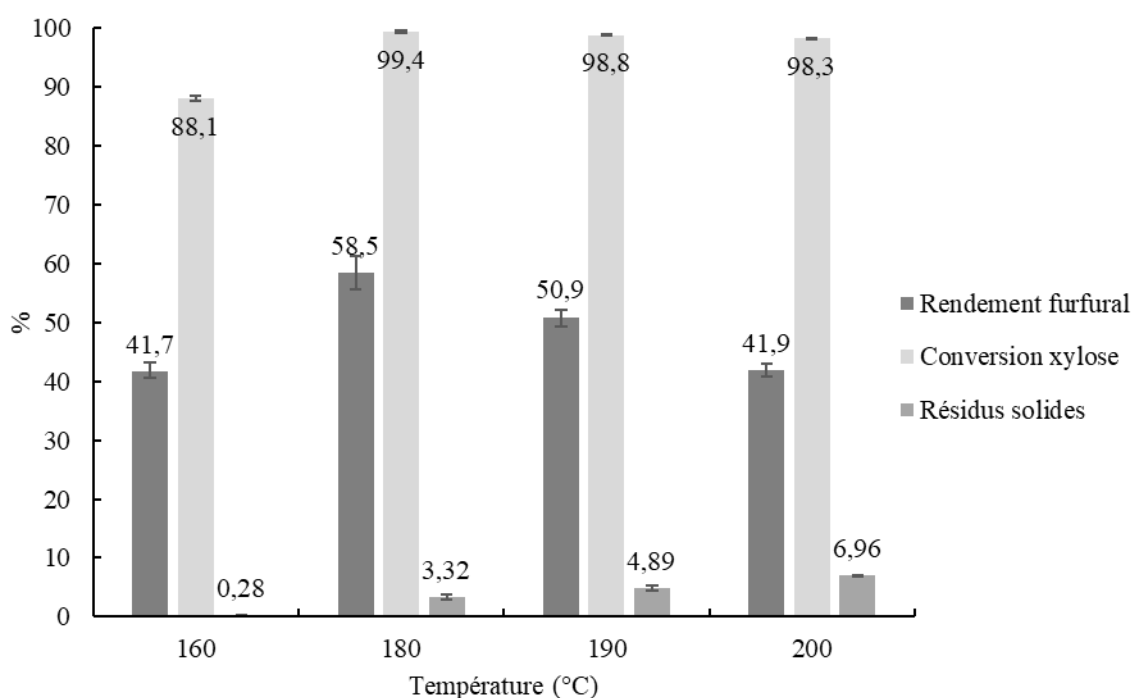


Figure IV-2: Influence de la température sur la réaction de déshydratation du xylose en furfural. (Mélange réactionnel : eau 75mL, DMC 60mL, MeOH 15mL, xylose 3,75g, H₂SO₄ 0,75g. Conditions : 1h, 400rpm, pré-émulsion aux ultrasons).

La conversion du xylose augmente avec l'augmentation de la température et elle est quasiment complète (99,4%) à 180°C. À des températures plus élevées, elle reste relativement stable entre 98 et 100%. En parallèle, le rendement en furfural est aussi favorisé par l'augmentation de la température, avec un rendement maximal de 58,5x% à 180°C. Il diminue ensuite progressivement pour des températures plus élevées jusqu'à 42x% à 200°C. Enfin, la production de résidus insolubles (humines) augmente proportionnellement avec la température passant ainsi de 0,3% à 160°C à 7% à 200°C.

Ces tendances s'expliquent par le fait qu'à des températures inférieures à 180°C, une partie du xylose n'est pas convertie et le rendement potentiel en furfural n'est donc pas atteint. Une température minimale est donc nécessaire pour convertir tout le xylose et favoriser sa déshydratation en furfural. Cependant, au-delà de cette température (180°C), les réactions de dégradation du furfural et des intermédiaires de réaction sont favorisées à leur tour. L'augmentation de la température provoque une diminution du rendement en furfural au profit des réactions de dégradation qui mènent à une augmentation de la production de résidus insolubles. Or, K.J. Zeitsch (2000) [29] mentionne que les réactions de dégradation du furfural par condensation (entre le furfural et les intermédiaires de réaction), et par résinification (le furfural avec lui-même) sont cinétiquement désavantagées par des températures élevées jusqu'à devenir négligeables à partir de 200°C. En effet, les cinétiques de lyse des molécules, sont favorisées par rapport à celles d'addition pour des températures plus élevées. Toutefois, dans le cadre de ce projet, une augmentation de la production de composés insolubles est observée proportionnellement à l'élévation de la température (Figure IV-2). Une des causes de cette contradiction est notamment les temps importants de chauffage et refroidissement (voir Figure IV-3). Ces profils de température montrent que pour une réaction de 60min, au moins 13min additionnelles sont nécessaires pour atteindre une température de 160°C et respectivement, jusqu'à 18min pour une température de 200°C. De même, pour refroidir le réacteur, des temps d'environ 7min sont nécessaires malgré le refroidissant interne et la plongée du réacteur dans un bain de glace.

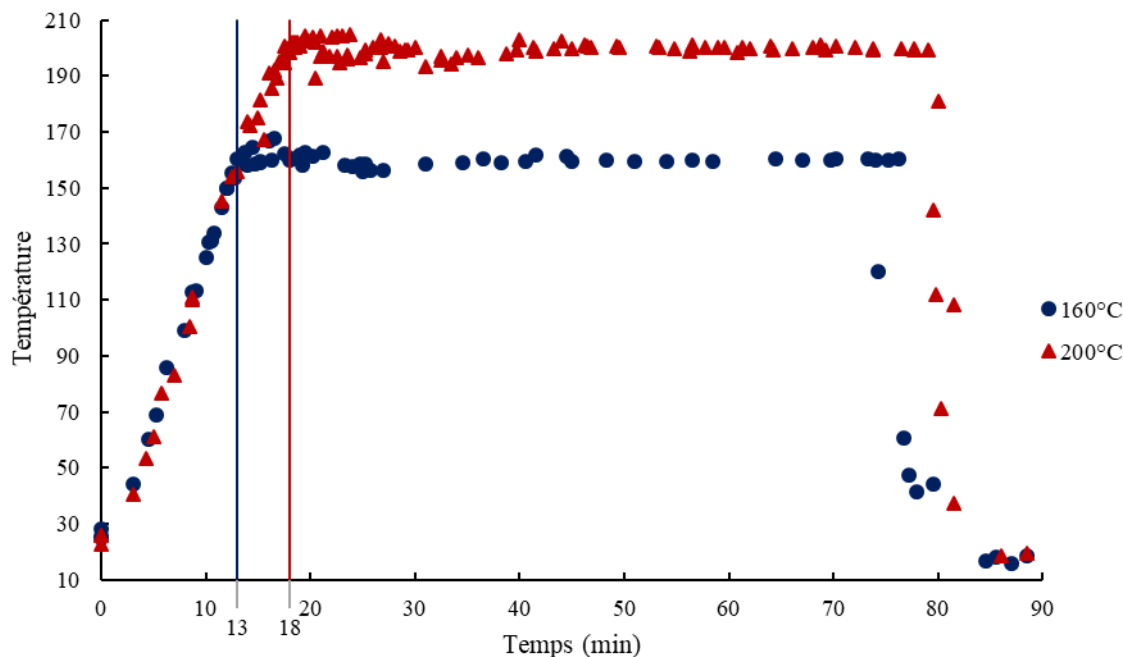


Figure IV-3: Profils de températures pour des réactions à 160 ou 200°C en fonction du temps.

Ainsi, les réactions de condensation et de résinification peuvent être favorisées durant les lapses de temps où les températures sont intermédiaires. De plus, il est à considérer que si des réactions de lyse ont lieu à des températures plus élevées, des molécules plus petites et réactives sont produites, telles que les acides organiques [89]. Ainsi, lors du refroidissement du réacteur, quand la combinaison des molécules est plus favorable, la présence de ces petites molécules réactives peut accélérer les réactions de résinification, augmentant ainsi la production d'humines.

Les analyses de la phase aqueuse par HPLC (Figure IV-4) ont montré la production de coproduits tels que l'acide glycolique et l'acide formique. Ceux sont les produits de réactions d'oxydation du xylose. La production d'acide glycolique a principalement été favorisée à 160°C et il a été détecté seulement sous forme de traces à plus hautes températures. Au contraire, la formation d'acide formique semble avoir été favorisée à plus hautes températures tel que décrit par Jing et Lü (2007) [90]. Les autres composés ont été détectés sous formes de traces. La quantification de ces co-produits met en évidence la présence de réactions secondaires et, bien qu'à une température de réaction appliquée de plus de 160°C les proportions produites varient peu, ces produits sont possiblement des précurseurs d'autres réactions secondaires.

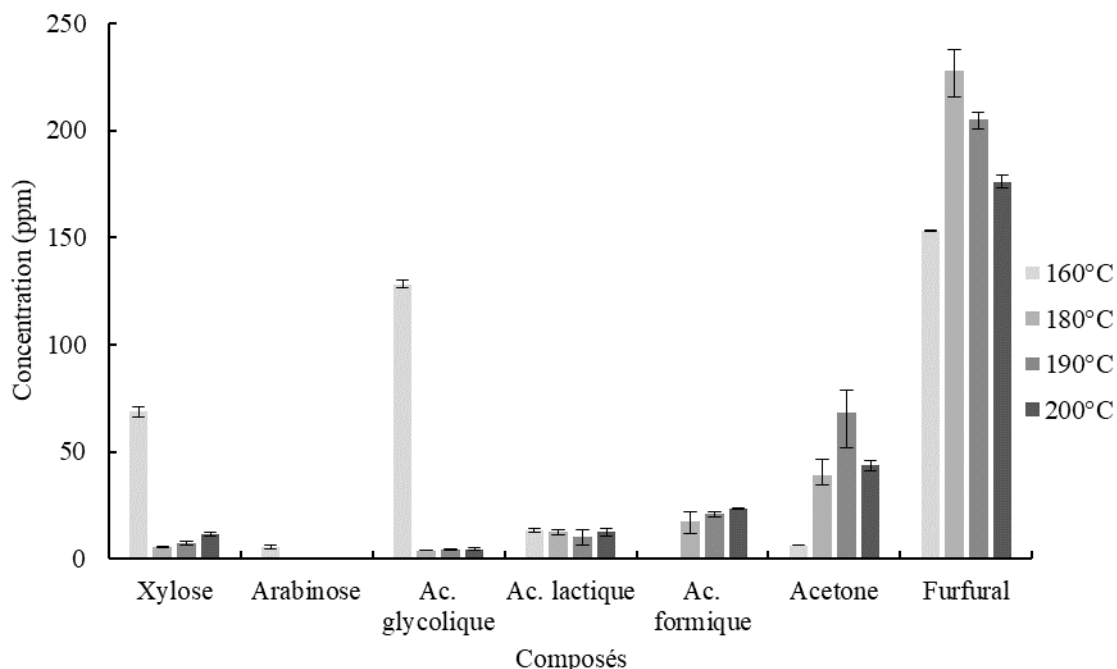


Figure IV-4: Analyses HPLC des phases aqueuses des réactions réalisées à des températures de 160 à 200°C.

En conclusion, l'augmentation de la température de réaction s'est avérée favorable à la conversion du xylose en furfural. Cependant, en parallèle, la dégradation du xylose, des intermédiaires de réaction ainsi que du furfural ont aussi été favorisés à haute température. Les températures intermédiaires induites lors des montées et descentes en température auraient une forte influence en augmentant notamment les temps de recombinaison des molécules obtenues par dégradation entre elles ou par condensation et résinification avec le furfural. Ceci se traduit par une augmentation de la production de résidus insolubles. Un rendement maximal de 58,7% a été obtenu à 180°C, température la plus basse permettant une conversion totale du xylose pour un temps de résidence d'une heure. Le dépassement de cette température favoriserait préférentiellement les réactions secondaires plutôt que la conversion du xylose en furfural.

Ainsi, la température de réaction sera fixée à 180°C pour la suite des études sur l'influence des paramètres réactionnels impliquant dans un premier temps, l'étude de l'influence du temps de résidence. Ce paramètre est primordial pour l'évaluation du volume réactionnel nécessaire afin d'atteindre un objectif de production fixé. Le coût du réacteur étant lié à sa taille, un temps de résidence minimal est recherché pour limiter les coûts directs d'équipement. De plus, les paramètres de température et de temps de résidence représentent un coût énergétique sur le procédé se répercutant sur les coûts de production des produits. Leur augmentation implique

une augmentation de la puissance de chauffe à fournir ce à quoi s'ajoute l'augmentation du volume réactionnel induit par un temps de résidence plus long ce qui implique le dimensionnement d'un réacteur plus important impactant directement le CAPEX du procédé.

IV.4.2. Influence du temps de résidence

L'influence du temps de résidence a été étudiée de 0 à 90 minutes afin de couvrir une gamme assez large pour déterminer à la température optimale de 180°C (déterminée précédemment) le temps de résidence optimal dans les conditions réactionnelles choisies. Les résultats sont exposés dans la Figure IV-5. Les temps nécessaires à la montée en température du mélange réactionnel ainsi qu'au refroidissement jusqu'à la température ambiante n'ont pas été considérés. Ils représentent environ 15 minutes chacun.

La conversion du xylose a augmenté de 68,5% à 0min à 99,4% à 60min. À partir de 30min, la conversion en xylose est quasiment totale (98%). À un temps de 0min la conversion du xylose est déjà importante ($\approx 70\%$) et le rendement en furfural est d'environ 10%. Ceci renforce le fait que les temps de chauffage et de refroidissement ont donc une influence manifeste sur la conversion du xylose et sur le rendement en furfural. Ce dernier a eu une forte augmentation jusqu'à 30min où il a été maximal avec 62,6%. Ensuite, il a graduellement diminué jusqu'à 53,2% à 90min. L'augmentation du temps de résidence a eu également pour effet d'augmenter la production de résidus solides de 0,2% à 0min jusqu'à 5,2% à 90min. Le temps de résidence nécessaire pour convertir totalement le xylose et ainsi atteindre le rendement en furfural maximal a donc été de 30min à 180°C. Un temps plus important a favorisé les réactions de dégradation du furfural produit. La sélectivité de la réaction dans ces conditions n'a cependant pas été optimale car des réactions de dégradation ont eu lieu, produisant 1,2% de résidus insolubles ainsi que d'autres produits de dégradation solubles. Ces produits ont été détectés sous forme de traces au HPLC sans toutefois avoir été identifiés. Les profils obtenus de conversion du xylose ainsi que de rendement en furfural sont similaires à ceux de la littérature [15–17]. En effet, indépendamment du fait que ces études ont été réalisées avec des paramètres réactionnels bien différents, la conversion du xylose dans ces différentes études a augmenté suite à une élévation de la température et du temps de résidence jusqu'à être totale. De même, le rendement en furfural a atteint un optimal au temps de résidence minimal nécessaire pour une conversion quasiment totale du xylose.

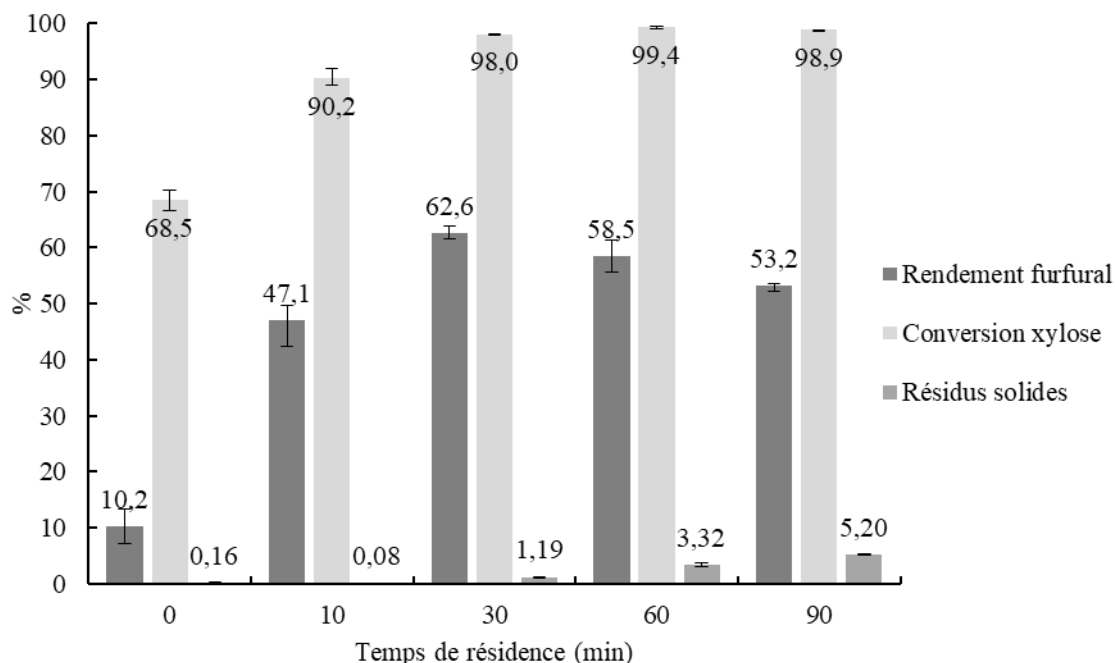


Figure IV-5: Influence du temps de résidence sur la conversion du xylose en furfural. (Mélange réactionnel : eau 75mL, DMC 60mL, MeOH 15mL, xylose 3,75g, H₂SO₄ 0,75g. Conditions : 180°C, 400rpm, pré-émulsion aux ultrasons).

Ainsi, la combinaison de l'optimisation de la température et du temps de résidence a permis une conversion totale du xylose introduit tout en limitant la production de résidus solides insolubles et en optimisant le rendement en furfural à 62,6%. Ce paramétrage sera appliqué pour les réactions à venir, permettant de déterminer l'influence de la concentration en acide ainsi que du ratio entre les solvants organiques et aqueux.

IV.4.3. Influence du ratio des solvants

Les études littéraires présentées précédemment ont des profils de conversion du xylose et de rendement en furfural similaires en fonction du temps de résidence. Cependant, les résultats qu'elles présentent sont bien différents en fonction du système réactionnel qu'elles utilisent et, spécifiquement pour les systèmes biphasiques, la proportion du solvant d'extraction du furfural semble déterminante.

Le ratio entre la phase aqueuse et organique peut être déterminant par rapport à la sélectivité de la réaction de déshydratation du xylose en furfural. Le coût d'achat, de traitement ou encore de recyclage qu'implique l'utilisation d'une proportion importante de solvant organique est à considérer par rapport à l'utilisation d'eau. Ainsi, l'obtention de meilleurs rendements en furfural est à mitiger en considérant qu'elle induit une augmentation de la proportion de solvant organique à utiliser. La connaissance de l'influence de la proportion du solvant organique

permettra donc une évaluation du gain en rendement sur le procédé par rapport aux inconvénients d'utiliser un autre solvant que l'eau.

L'influence de la proportion des solvants organiques (DMC et méthanol) par rapport à l'eau a été étudiée dans des rapports 2/3 à 3/2 impliquant un ratio volumique dans la phase organique DMC/méthanol de 4 (Figure IV-6). Un test sans méthanol a été réalisé afin d'observer si son ajout a bien un effet stabilisant sur l'hydrolyse du DMC (II-1) ainsi que sur les intermédiaires de réaction. La température a été fixée à 180°C pendant un temps de résidence de 30min à une pression initiale de 500psi (azote).

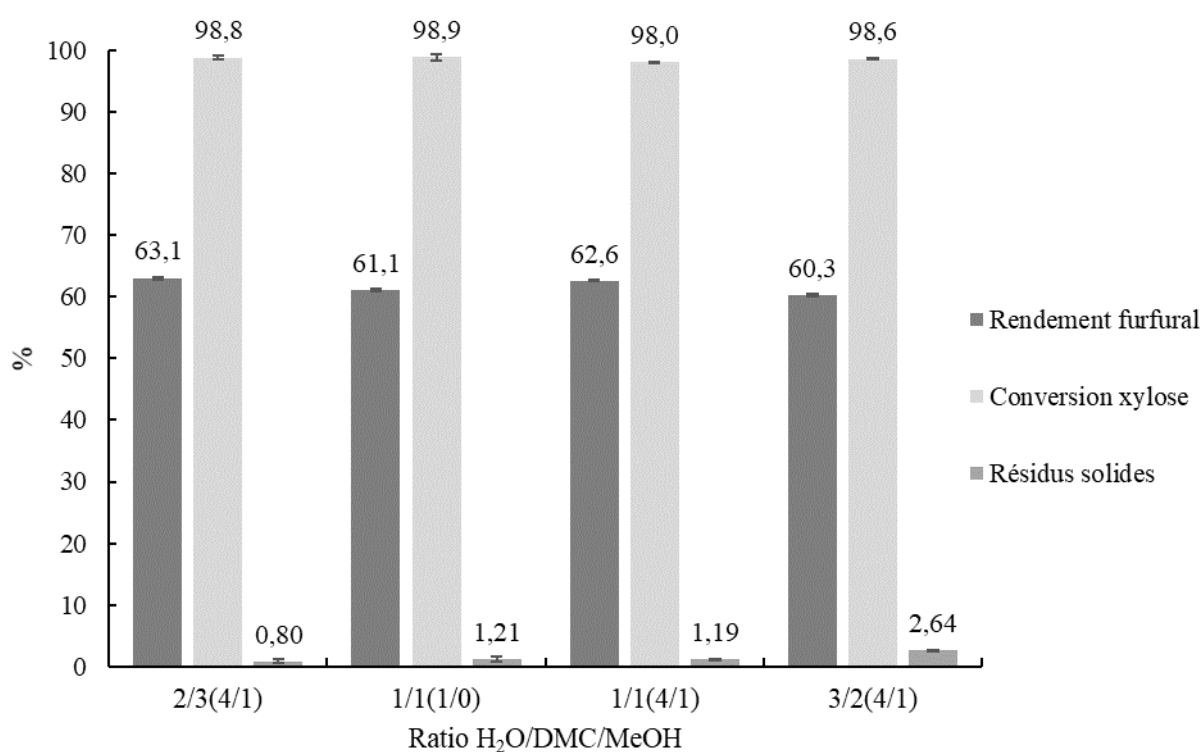


Figure IV-6: Influence du ratio des solvants sur la conversion du xylose en furfural. (Mélange réactionnel : volume total (eau, DMC, MeOH) de 150mL, xylose 3,75g, H₂SO₄ 0,75g. Conditions : 30min à 180°C, 400rpm, pré-émulsion aux ultrasons).

La proportion des solvants ne semble pas influencer la conversion du xylose (comprise entre 98 et 99%) pour la gamme de ratios investigués. Une faible diminution du rendement en furfural de 63,1 à 60,3% est observée avec l'augmentation de la proportion volumique d'eau de 60 à 90 par rapport au total de 150mL. En parallèle, l'augmentation de la proportion d'eau augmente la production de résidus solides de 0,8 à 2,6%. L'amélioration du rendement en furfural, bien que peu importante (de 60 à 63%) est tout de même observée avec l'augmentation de la proportion de la phase organique (de 2/3 à 3/2) par rapport à la phase aqueuse.

Dans la littérature, l'augmentation de la proportion de solvant organique par rapport à l'eau a un effet positif sur le rendement en furfural. Le rendement débute à 14% pour un ratio volumique toluène/eau de 100:77 et augmente jusqu'à 43% pour un ratio de 175:10 d'après l'étude de Rong et al. (2012) [57]. Campos Molina et al. (2012) [40] confirment cette amélioration du rendement en furfural en augmentant la proportion de méthoxycyclopentane (CPME) par rapport à l'eau. À 160°C pendant 2h, ils améliorent leur rendement en furfural de plus de 10% passant d'un ratio massique CPME/eau de 0 à 2,33. Cependant, les concentrations du xylose et de l'acide sulfurique sont conservées constantes par rapport à l'eau ce qui implique un effet de dilution par rapport au volume total aqueux/organique quand le CPME est ajouté tout en conservant les concentrations en réactif et catalyseur dans la phase aqueuse. Cette amélioration du rendement prouve que l'ajout de solvant organique a bien un effet positif sur la réaction de déshydratation du xylose en furfural. L'origine de cette amélioration peut venir d'un effet extracteur du solvant organique sur le furfural mais aussi de stabilisation et/ou de dilution de ce dernier, du xylose et des intermédiaires de réaction.

Dans le cas de cette étude, une seule phase est récupérée en fin de réaction car le DMC s'hydrolyse quasiment totalement en méthanol et CO₂ au cours de la réaction. La phase organique, alors principalement constituée de méthanol, est totalement miscible avec l'eau. Ainsi, l'étude est réalisée sur le ratio eau/DMC/méthanol avec un volume total de solvant constant de 150mL et une masse de xylose et d'acide sulfurique constantes. Ceci permet de déterminer l'effet stabilisateur du solvant organique par rapport à l'eau, malgré l'effet de dilution qu'implique le passage d'un système biphasique à un système monophasique ainsi que la concentration initiale de la phase aqueuse à des proportions eau/DMC/méthanol faibles. La connaissance de l'influence de la proportion du solvant organique permettra d'évaluer le gain en rendement sur le procédé par rapport aux inconvénients d'utiliser un autre solvant que l'eau. Le remplacement d'un volume de DMC par un de méthanol n'influe pas sur la production de résidus solides mais a un effet positif sur le rendement en furfural. Le méthanol a un effet stabilisateur sur le xylose. Il est en effet converti en méthyl xyloside un intermédiaire plus stable face aux réactions d'oligomérisation des sucres d'après une étude menée par Hu et al. (2014) [85]. L'amélioration du rendement en furfural, de 61,1 à 62,6%, est toutefois assez faible. Une étude complémentaire pourrait confirmer de manière plus significative l'influence de la proportion de méthanol. L'ajout du méthanol a pour fonction initiale de limiter la réaction

d'hydrolyse du DMC en méthanol et CO₂ (Équation (III-1)) par les conditions opératoires appliquées. Or, l'analyse du gaz produit au cours de la réaction montre une proportion CO₂/N₂ de 7/3 ainsi que la présence de diméthyle éther. Cette production de gaz se traduit par une augmentation de la pression au cours des réactions de 500 à 2300psi pour les réactions aux plus hautes températures, soit 200°C, présentées précédemment. Une production d'environ 500psi de gaz est comptabilisée à la fin des réactions. Cette production est calculée à température ambiante (20°C) par la différence des pressions notées avant chauffage et après refroidissement du réacteur. De plus, la phase liquide après réaction est visiblement composée d'une seule phase. Et enfin, une analyse au HPLC permet de déterminer la proportion de DMC et de méthanol de la monophasique obtenue. Il s'avère que seules des traces de DMC restent en fin de réaction. Cela confirme que l'ajout de méthanol n'est pas suffisant pour stabiliser le DMC qui s'hydrolyse en méthanol et CO₂ dans les conditions réactionnelles de déshydratation du xylose en furfural. Des travaux pourront être conduits en stabilisant le DMC par un ajout préliminaire de CO₂ au lieu d'azote afin de favoriser le maintien de l'équilibre de la réaction de déshydratation du DMC. Pour la suite de l'étude, un ratio volumique eau/(DMC/méthanol) de 2/3 avec un ratio volumique DMC/méthanol de 4 a été choisie. Elle a permis d'atteindre le rendement en furfural 63% le plus élevé à ce point avec une production de produits insolubles 0,8% la plus faible pour une conversion du xylose de 99%.

IV.4.4. Influence de la concentration d'acide sulfurique

La détermination de l'influence de la concentration initiale du catalyseur a également été évaluée. La concentration en acide impacte notamment sur le choix du matériau de construction du réacteur. Plus le mélange réactionnel est corrosif et plus des matériaux couteux résistants à la corrosion devront être utilisés. L'étude de la concentration en acide sulfurique optimale permettra donc de déterminer la concentration minimale à utiliser pour catalyser le plus sélectivement possible la réaction de déshydratation du xylose en furfural et pour minimiser les effets de corrosion des équipements.

Ainsi, de l'acide sulfurique dilué a été utilisé dans cette étude. L'impact de la proportion d'acide sulfurique est étudié de 0,5 à 1g pour 150mL du mélange déterminé préalablement eau/(DMC/méthanol) de 2/3(4/1). Ceci correspond plus précisément à des concentrations massiques initiales d'acide sulfurique par rapport à l'eau de 0,83%, 1,25% et 1,67%. Pour cette étude, la température et le temps de résidence, déterminés préalablement, ont été fixés à 180°C

et 30min, respectivement. La pression était initialement de 500psi d'azote, à température ambiante, suite à l'application de trois purges.

La conversion du xylose a été quasiment totale quel que soit la concentration en catalyseur utilisée (Figure IV-7). L'augmentation de la concentration initiale d'acide sulfurique de 0,83 à 1,25%massique améliore de manière relative le rendement en furfural de 60 à 63% puis se stabilise. De même, la proportion de résidus solides produits augmente légèrement de 0,4 à 0,8% puis est stable pour une augmentation de la concentration d'acide de 1,25 à 1,67%. L'augmentation de la concentration en acide sulfurique a un effet catalytique sur la réaction de déshydratation du xylose en furfural similaire à une augmentation de la température de réaction. Ces tendances ont été étudiées en fonction du temps de résidence dans un milieu eau/diméthylsulfoxyde par Wang et al. (2014) [41]. Ils ont observés qu'une augmentation de la température de 120 à 150°C ainsi que de la concentration en catalyseur, un sel $\text{SnCl}_4/\text{LiCl}$, d'un ratio molaire de 0,25 à 1 par rapport au xylose permet d'obtenir un rendement maximal en furfural plus rapidement, respectivement en 2h au lieu de 9h et 1h au lieu de 4h. Similairement, Yemis et Mazza (2011) [39] ont testé l'influence de la variation de la concentration initiale en acide chlorhydrique (HCl) à 180°C durant 30min sur un mélange eau/xylose de 100. Ils ont observé une amélioration du rendement en furfural de 14,5 à 56,4% molaire pour une augmentation de la concentration en HCl de 0,01M à 0,1M. Au-delà de cette concentration, le rendement en furfural diminue et est notamment de 28,6% molaire pour une concentration de 0,5M de catalyseur. À cette diminution du rendement en furfural s'ajoute l'observation d'une production de composés insolubles. De même, dans un milieu biphasique toluène/eau, Rong et al. (2012) [57] ont obtenu un profil de rendement en furfural similaire. Pour une variation de la concentration en acide sulfurique initiale de 2,5 à 10%, le rendement en furfural a augmenté de quasiment 9% à 75% puis, a diminué à 51% pour une concentration plus élevée en catalyseur de 12,5%.

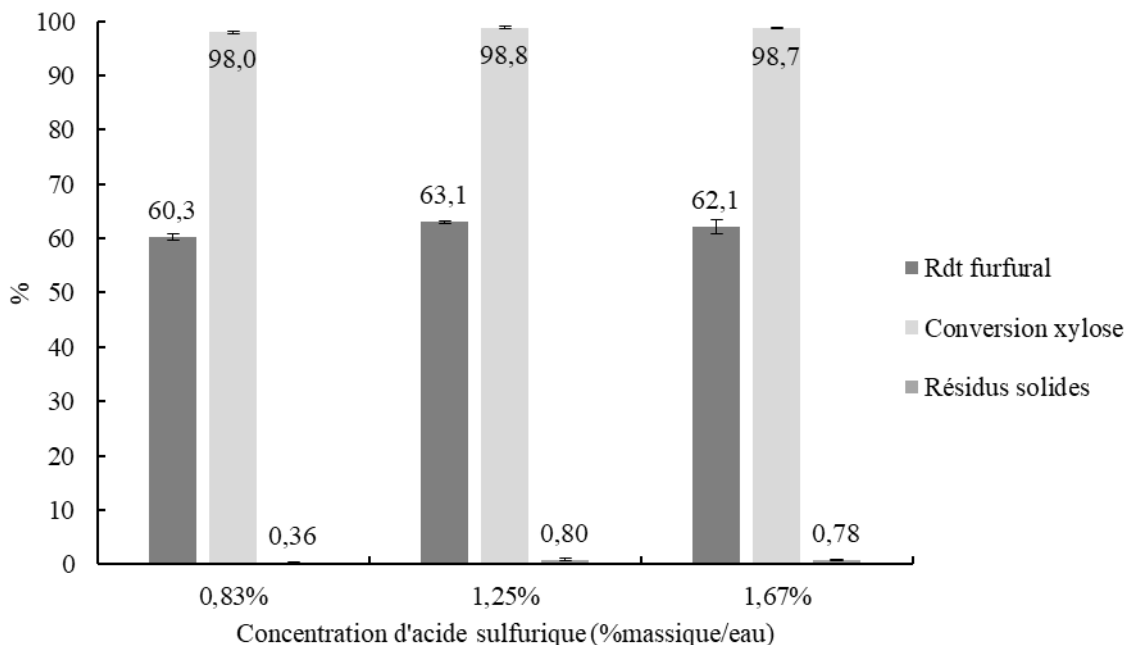


Figure IV-7: Influence de la concentration de H_2SO_4 (%m/eau) sur la conversion du xylose en furfural. (Mélange réactionnel (150mL) : eau/(DMC/méthanol) 2/3 et DMC/MeOH 4/1, xylose 3,75g. Conditions : 30min à 180°C, 400rpm, pré-émulsion aux ultrasons).

Cependant, dans le cas de cette étude la variation de la concentration en acide sulfurique n'a probablement pas été suffisante pour observer un changement probant sur le rendement en furfural. De plus, des conditions suffisamment sévères (températures et temps de résidence), à une concentration d'acide de 10g/L, ont déjà été préalablement fixées afin d'obtenir une conversion en xylose totale et un rendement en furfural maximal. Ainsi, une augmentation de la concentration initiale en catalyseur, correspondant à une augmentation de la sévérité des conditions réactionnelles, n'a pas impliqué d'amélioration notable mais une augmentation de la masse de produits insolubles. Ceci traduit une catalyse des réactions secondaires. En parallèle, des produits secondaires solubles sont aussi créés. Ils ont été identifiés pour chaque concentration d'acide investiguée au HPLC et sont principalement des acides organiques (Figure IV-8). Tout d'abord, de l'acide glycolique et lactique sont produits. Leurs concentrations ont diminué respectivement de 1,49 à 0,68g/L et 0,39 à 0,27g/L avec l'augmentation de la concentration en acide sulfurique de 0,83 à 1,67%. Cette diminution peut s'expliquer par l'augmentation des réactions de condensation et résinification de ses composés secondaires entre eux mais aussi avec le xylose, les intermédiaires de réaction ou encore le furfural. Ils vont alors se combiner jusqu'à possiblement devenir insolubles. Ces résultats sont à mitiger car les

concentrations détectées sont relativement faibles et côtoient la limite de quantification et/ou de détection de l'HPLC.

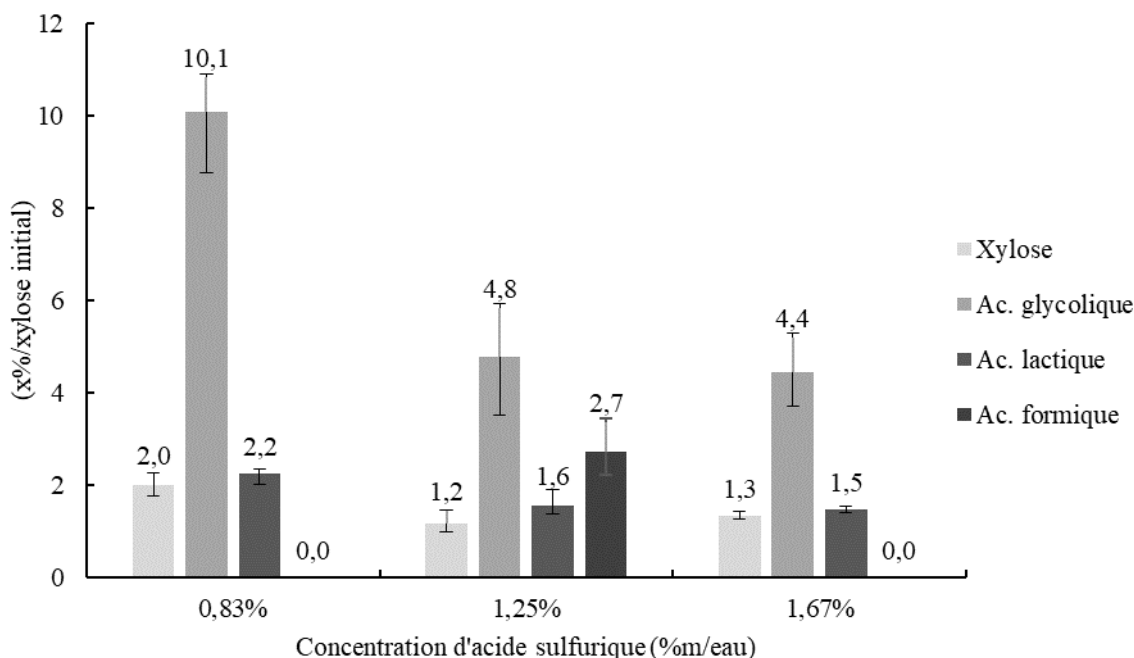


Figure IV-8: Influence de la concentration en acide sulfurique (%m/eau) sur la conversion du xylose en composés secondaires solubles en phase aqueuse. (Mélange réactionnel (150mL) : eau/DMC/méthanol) 2/3 et DMC/MeOH 4/1, xylose 3,75g. Conditions : 30min à 180°C, 400rpm, pré-émulsion aux ultrasons).

Comparativement, Agirrezabal Telleria et al. (2014) [51] ont reporté que le principal procédé industriel à l'heure actuelle (Westpro, adapté de la technologie Huaxia) utilise de l'acide sulfurique dilué à hauteur de 3-4% par rapport à la masse de biomasse injectée dans le réacteur. De plus, le rapport de Wondur Business and Technology Services (2006) a évalué la consommation d'acide du procédé Huaxia/Westpro à 0,55t/t de furfural produit [92]. Ainsi, les concentrations choisies dans cette étude sont comparables avec un ratio massique de 0,5 d'acide sulfurique par furfural produit pour un rendement de 63%.

Ainsi, de faibles concentrations d'acide sont à favoriser afin de limiter ces réactions secondaires menant à des produits insolubles qui peuvent générer des problématiques de colmatage des réacteurs impliquants notamment une augmentation des temps de maintenance. De plus, de fortes concentrations en acide induisent des problèmes de corrosion des installations ainsi que des problématiques de traitement d'effluents fortement acidifiés. L'utilisation d'un système biphasique permettrait de recycler la phase aqueuse acide et ainsi de limiter la consommation d'acide sulfurique.

IV.5. Conclusion

Le DMC a été choisi comme solvant organique dans ce travail pour ses avantages au niveau environnemental et économique. Ainsi, une étude paramétrique a été réalisée afin de déterminer les conditions optimales pour la production de furfural en utilisant le DMC comme solvant organique. Les tests sur les influences de la température et du temps de résidence ont montré qu'une augmentation de ces deux paramètres favorisait préférentiellement la conversion du xylose en furfural jusqu'à un point d'équilibre ($T = 180^{\circ}\text{C}$, $t = 30\text{min}$) où la conversion du xylose a été totale et le rendement potentiel maximal en furfural a été atteint. Au-delà de ces conditions, seules les réactions secondaires continuent à réagir à partir des intermédiaires de réactions, des produits de dégradation et du furfural formé. L'augmentation de la production de produits insolubles a corroboré cette observation. L'étude sur l'augmentation de la proportion de DMC et méthanol par rapport à l'eau a mis en avant l'effet stabilisateur du solvant organique sur le xylose et les intermédiaires de réaction en augmentant le rendement en furfural et en diminuant la production de composés insolubles. Enfin, les tests sur l'influence de la concentration en acide sulfurique n'ont quant à eux pas permis de tirer de conclusion, la variation des rendements en furfural n'étant pas notable. Cependant, une faible concentration en acide sulfurique a volontairement été fixée (5g/L de solution) dans l'optique de limiter les effluents acides et les phénomènes de corrosion du procédé.

Les conditions opératoires optimisées ($T = 180^{\circ}\text{C}$, $t_r = 30$ minutes et concentration en acide sulfurique de 1,25% massique) sont comparables ou inférieures à celles des procédés industriels actuels et permettent des rendements en furfural de 63%. Ces trois paramètres promettent donc une diminution des coûts opératoires et d'installation du procédé ainsi qu'une amélioration sur l'impact environnemental de celui-ci. Cependant, son application dans des conditions industrielles s'accompagne de certaines difficultés à considérer. Principalement, le DMC s'avère instable dans les conditions de déshydratation du xylose et s'hydrolyse rapidement en méthanol et CO_2 . Cette dégradation s'accompagne d'une augmentation de la pression et de l'obtention d'un mélange monophasique en fin de réaction. Ainsi, un moyen de limiter son hydrolyse dans les conditions réactionnelles améliorerait ce procédé et permettrait de conserver un mélange biphasique.

CHAPITRE V : ÉTUDE DE LA DÉSHYDRATATION DE XYLOSE EN FURFURAL DANS UN MÉLANGE EAU/1- PENTANOL

V.1. Introduction

L'étude précédente a démontré la possibilité de stabiliser le furfural produit en ajoutant du DMC comme solvant organique. Cependant, bien qu'au début de la réaction il puisse y avoir un effet d'extraction du furfural hors de la phase catalytique aqueuse (effet recherché par les procédés biphasiques) le DMC n'est présent que sous forme de traces en fin de réaction. Ainsi, afin de combiner l'effet extracteur d'un solvant organique et de stabilisation de l'alcool, le 1-pentanol a été choisi. L'effet des paramètres tels que la température, le temps de résidence ainsi que les concentrations en xylose et en acide sulfurique ont été étudiés. Ensuite, l'influence du ratio des solvants sur l'extraction du furfural et sa stabilisation a été également investiguée. Suite à la compréhension de l'influence de ces différents paramètres sur la conversion du xylose en furfural, les conditions optimales ont été utilisées pour des tests sur un réacteur en continu en utilisant initialement une solution de xylose pur et ensuite une solution hémicellulosique résiduelle du procédé de fermentation des sucres à 6 carbones en bioéthanol afin de valider le procédé élaboré. La mise en place d'un réacteur continu est motivée par les avantages économiques que procure une production en continu par rapport à une discontinue à une échelle industrielle mais aussi le maintien de l'agitation par turbulence évitant le design spécifique d'une pale ou la plus grande efficacité des systèmes de chauffage et refroidissement possibles. Les résultats présentés dans ce chapitre pour l'étude dans le réacteur batch sont la moyenne ainsi que les extrêmes d'un triplet d'expérience pour chaque combinaison de paramètre.

V.2. Étude paramétrique dans un réacteur batch

Le 1-pentanol a été choisi car il pallie aux inconvénients rencontrés avec le DMC. Sa solubilité (22g/L à 25°C) dans l'eau est nettement inférieure à celle du DMC (138g/L à 25°C). De plus, sa température d'ébullition (138°C) est supérieure à celle de l'azéotrope entre l'eau et le furfural (98°C) ce qui favorisera la récupération de ce dernier notamment par distillation [93].

Le choix des paramètres réactionnels pour l'étude du mélange eau/1-pentanol s'appuie sur les résultats issus de la littérature obtenus à l'aide de systèmes biphasiques ainsi que ceux précédemment déterminés avec le mélange eau/méthanol/DMC [2–5]. Ainsi dans un premier temps, l'étude paramétrique a visé la détermination de l'influence de la température et du temps de résidence sur la conversion du xylose en furfural. L'étude a été réalisée sur un mélange 1-pentanol/eau d'un ratio volumique de 2, pour des concentrations massiques par rapport à l'eau de 7,5% en xylose et de 1,5% en acide sulfurique. Ce mélange a mené à la formation d'une émulsion à la suite d'un traitement aux ultrasons identique à celui utilisé sur le mélange eau/DMC/méthanol (Figure V-1). L'émulsion formée a tenu à l'interface des phases plus de 2h à température ambiante (20°C). Comparativement, l'émulsion réalisée dans les mêmes conditions avec le mélange eau/DMC/méthanol a tenu 25min.

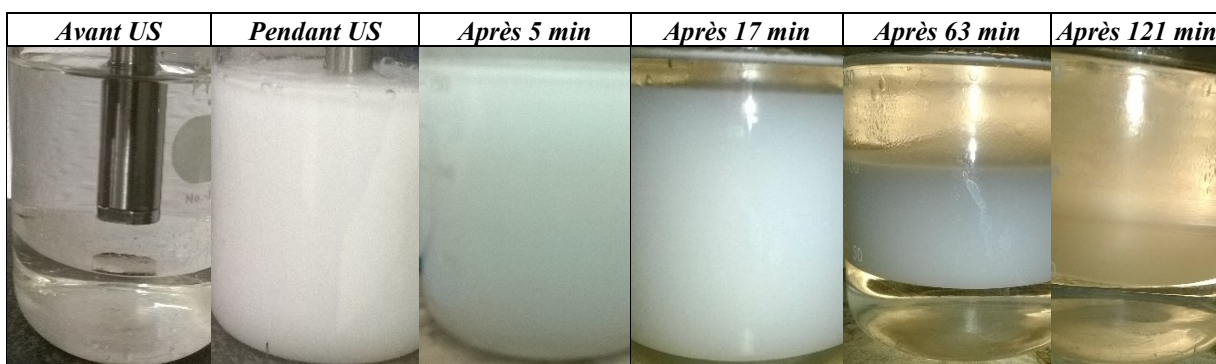


Figure V-1: Suivi de la stabilité d'une émulsion obtenue après 2min d'ultrasons à 500W (pulses de 5s dont 1s de pause) sur un mélange eau (50mL), 1-pentanol (100mL), xylose (3,75g) et H₂SO₄ (0,75g).

Tout d'abord, l'effet combiné du temps de résidence et de la température de réaction a été évalué. Ensuite, l'effet extracteur du 1-pentanol a été vérifié par une étude de la variation du ratio 1-pentanol/eau pour des concentrations en xylose et acide sulfurique constantes en phase aqueuse puis pour des masses constantes par rapport au volume total de 150mL de mélange. Ces premières études paramétriques ont été réalisées dans un réacteur batch plus propice au traitement de petits volumes réactionnels, ici de 150mL. Les réacteurs batch permettent un contrôle sur l'agitation (ici maintenue à 400rpm) et le maintien de la température plus efficace. De plus, le contrôle des intrants et produits est facilité et la production de résidus insolubles est donc plus aisément évaluée par un rinçage et une filtration du contenu du réacteur. Les expériences sont réalisées avec une mise sous pression préalable du réacteur de 500psi d'azote.

V.2.1. Influence de la température et du temps de résidence

La température et le temps de résidence ont été testés simultanément en effectuant un échantillonnage en cours de réaction. Cette méthode donne la possibilité d'évaluer avec un nombre d'expériences réduit la meilleure combinaison température/temps de résidence menant à un rendement en furfural donné. L'étude littéraire a permis de choisir une plage de température de réaction variant de 180 à 220°C. Ce choix a ensuite été confirmé avec le mélange eau/DMC/MeOH, tel que présenté au chapitre IV. Les prélèvements ont été faits entre 0min, correspondant au temps où le mélange réactionnel atteint la température de réaction fixée, et 30min. La conversion du xylose ainsi que les rendements en furfural (total et en phase organique) obtenus lors de trois expérimentations à 180°C en fonction du temps de résidence sont présentés à la Figure V-2.

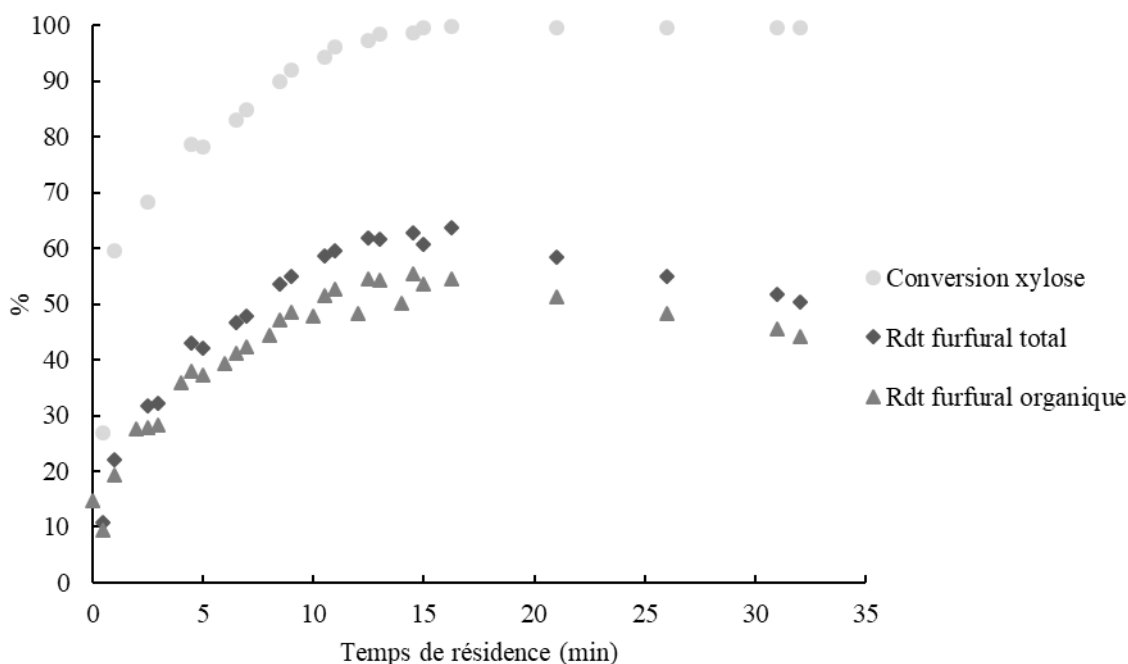


Figure V-2: Influence du temps de résidence sur la conversion du xylose en furfural. (Conditions : 180°C, ratio 1-pentanol/eau = 2, 7,5% de xylose et 1,5% d'acide sulfurique).

Ensuite, la gamme du temps de résidence a été restreinte entre 0 et 20min pour des températures plus élevées en fonction du profil du rendement en furfural obtenu à 180°C. En effet, un temps de résidence de 15 minutes a permis d'atteindre un rendement molaire total en furfural optimal de 62%, dont 55% est en phase organique, ainsi qu'une conversion du xylose quasiment totale de 99%. Le profil du rendement en furfural a été similaire à ceux obtenus précédemment avec

le mélange DMC/méthanol/eau. Un temps de résidence élevé a favorisé la conversion du xylose jusqu'à un maximum (ici pour 15min) à partir duquel la conversion en xylose est totale et le rendement en furfural diminue. Une fois la conversion maximale en réactif atteinte, les réactions secondaires sont devenues majoritaires. Ceci se traduit par une diminution du rendement en furfural de 62% à 15min jusqu'à 52% à 31min de temps de résidence.

De même qu'à 180°C, la conversion du xylose en fonction du temps de résidence (compris entre 0 et 20min) a été investiguée à 190, 200 et 210°C (Figure V-3). Les résultats, obtenus sur 1 (pour 210°C) à 2 expérimentations, démontrent que le temps de résidence nécessaire pour atteindre une conversion du xylose totale diminue avec l'augmentation de la température. Ainsi, une conversion, considérée totale une fois supérieure à 99%, est atteinte en 3min à 200°C, en plus de 7min à 190°C ou encore en 15min à 180°C.

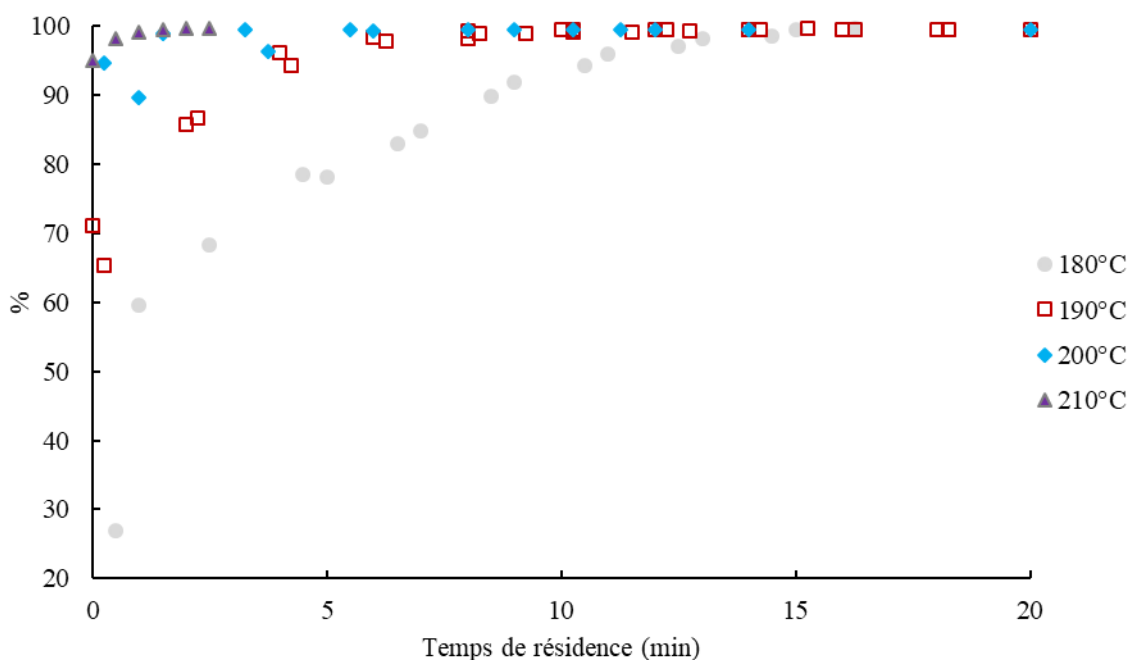


Figure V-3: Influence du temps de résidence et de la température sur la conversion du xylose. (Conditions : 180-210°C, ratio 1-pentanol/eau = 2, 7,5% de xylose et 1,5% d'acide sulfurique).

En plus du suivi de la conversion du xylose, les rendements en furfural en phase organique ont été évalués à des températures de 180, 190, 200, 210 et 220°C en fonction du temps de résidence sur 3 (180, 190 et 200°C) et 2 (210 et 220°C) expérimentations (Figure V-5). Le rendement du furfural en phase organique est représentatif du rendement total en prenant en considération que le ratio de furfural en phase organique par rapport au furfural total est de 88% avec une variation maximale de $\pm 0,7\%$ sur une même expérience. Les rendements optimaux en furfural ont été

atteints plus rapidement avec l'augmentation de la température. Par exemple, un rendement maximal en phase organique de 55% est atteint en environ 2min à 220°C contre 15min à 180°C. Cette tendance a également été observée par O'Neill et al. (2009) [42] qui ont dans leur étude couvert une large gamme de température de 140 à 220°C à des temps de résidence de 0 à 120min. Les rendements en furfural obtenus en phase organique par le système réactionnel eau/1-pentanol atteignent un maximum de 59% pour une température de 190°C avec un temps de résidence d'environ 10min puis diminuent pour des températures plus élevées. À 200°C par exemple, un rendement de 57% est atteint en 5min. En parallèle, la production de résidus solides augmente progressivement (de 0,3 à 1,0%_m) de 180 à 220°C pour un temps de résidence de 10min. De même, la coloration de la phase organique varie du jaune clair au noir au fur et à mesure de l'avancement de la réaction tandis que la phase aqueuse est récupérée avec une faible coloration (Figure V-4). Ceci met en valeur la production de composés secondaires colorés issus du furfural, comme ses composés oxydés ou condensés [42], solubles en phase organique et leur concentration en fonction du temps de résidence.



Figure V-4: Échantillons prélevés à chaque 2min de 0min (gauche) à 18min (droite). (Conditions : 200°C, ratio 1-pentanol/eau = 2, 7,5% de xylose et 1,5% d'acide sulfurique).

Les températures et temps de résidence les plus faibles seront en principe préférés pour la diminution du coût énergétique et de dimensionnement qu'ils impliquent. Or, à 190°C, la variation du rendement en furfural organique est faible de 6min (57%) à 10min (59%). Ainsi, pour la suite des expériences, la température de réaction a été fixée à 190°C et le temps de résidence à 6min.

Au cours de cette étude, le temps début de réaction (temps de référence de 0min) a été fixé au moment où le mélange atteignait la température de réaction souhaitée. Or, le temps de montée en température du réacteur batch est également à considérer. En effet, près de 10% de furfural sont obtenus pour un temps de résidence de 0min à 180°C. Ceci met en valeur l'influence non négligeable de la montée en température sur la conversion du xylose en furfural. Le temps pour atteindre la température d'opération est d'autant plus longue que la température à atteindre est élevée. Ainsi, le rendement en furfural à un temps de résidence de 0min est de 10% à 180°C mais augmente à plus de 40% au-delà de 200°C tandis que le temps de chauffe est de 15min

pour atteindre 180°C et de 21min pour 220°C. Ainsi, l'augmentation de la température d'opération induit une conversion du xylose d'autant plus importante à un temps de 0min. Ces données seront exploitées afin de comparer les temps de chauffe et de refroidissement lors du dimensionnement ultérieur d'un réacteur continu et d'évaluer leur impact.

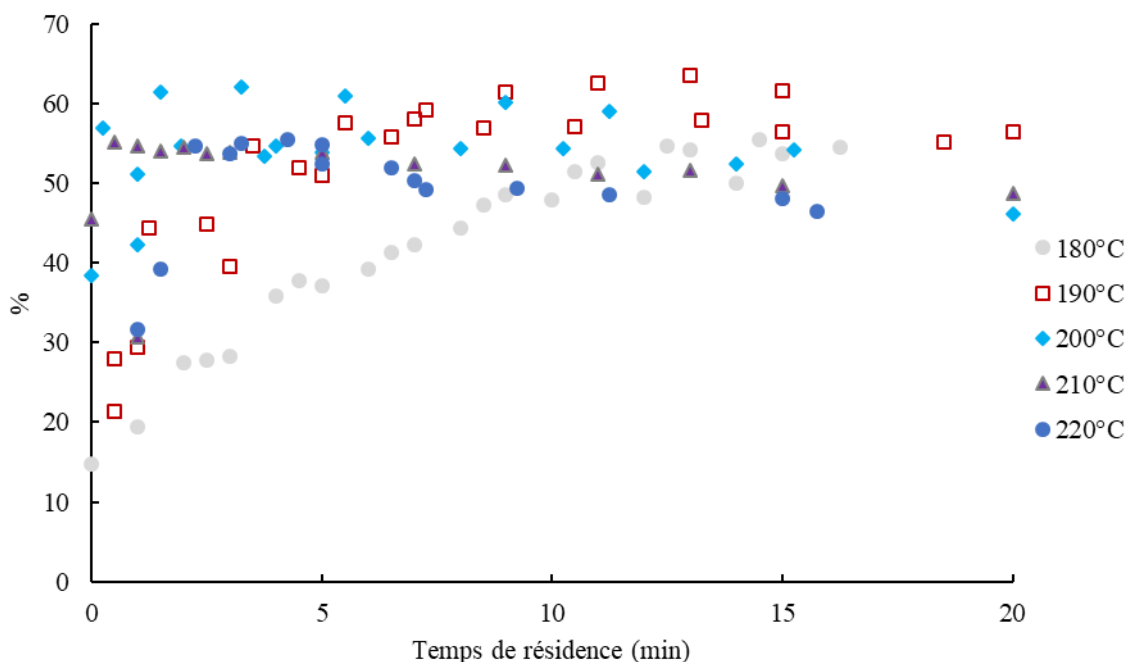


Figure V-5: Influence du temps de résidence et de la température sur le rendement en furfural présent en phase organique. (Conditions : 180-220°C, ratio 1-pentanol/eau = 2, 7,5% de xylose et 1,5% d'acide sulfurique).

En somme, une température de 190°C et un temps de résidence de 6min ont été fixés pour les tests suivants sur l'influence du ratio des solvants car ce sont les conditions les moins sévères menant à l'obtention d'une conversion quasiment totale du xylose (97%) et d'un rendement en furfural le plus élevé observé dans ces conditions (57% en phase organique ou 64% total) dans le réacteur batch. À partir de ces conditions, l'influence du ratio (solvants 1-pentanol/eau) a été évaluée pour des concentrations en xylose et en acide sulfurique constantes en phase aqueuse visant à déterminer le pouvoir d'extraction du 1-pentanol ainsi que son effet stabilisateur.

V.2.2. Influence du ratio des solvants à des concentrations constantes en réactif et catalyseur

Le principe du système biphasique repose sur le pouvoir d'extraction et de stabilisation du furfural par la phase organique dans laquelle il est plus soluble. Ainsi, la proportion de la phase organique utilisée comme phase d'extraction a un impact notable sur le rendement en furfural.

En effet, les études réalisées au sein de la littérature scientifique sur le ratio aqueux / organique montrent que l'augmentation de la proportion de la phase organique améliore la conversion du xylose en furfural [3–6]. Dans le cadre de ce projet, l'efficacité du 1-pentanol à stabiliser le furfural dans un mélange eau/1-pentanol a été évaluée pour des concentrations constantes en xylose de 7,5% massique et en acide sulfurique de 1,5%massique par rapport à l'eau. La température de réaction et le temps de résidence ont été fixés à 190°C et 6min respectivement pour les triplicatas réalisés dont la moyenne ainsi que les extrêmes sont présentés. Une augmentation du rendement en furfural de 50 à 63% a été vérifiée (Figure V-6) lorsque le ratio 1-pentanol/eau est passé de 1 à 2. Cependant, une diminution de plus de 10% a été observée pour une augmentation du ratio de 2 à 3. Cette augmentation du ratio s'accompagne d'une diminution de la conversion du xylose de 98,9% pour un ratio de 1 à 96,2% pour un ratio de 3. Pourtant, la proportion de furfural dans la phase organique par rapport au furfural total produit est de plus en plus importante avec l'augmentation de la proportion de la phase organique, soit de 94,8% pour un ratio volumique 1-pentanol/eau de 3 et de 91,8% pour un ratio de 2 et de 83,2% pour un ratio de 1 (Tableau V-1).

Tableau V-1: Répartition du furfural entre les deux phases en fonction du ratio initial 1-pentanol/eau.

| Ratio volumique 1-pentanol/eau | 1 | 2 | 3 |
|--|----------|----------|----------|
| Proportion de furfural en phase organique (x%) | 83,5±0,9 | 91,9±1,1 | 94,8±0,5 |

L'extraction du furfural par le 1-pentanol s'améliore proportionnellement avec l'augmentation de la proportion de ce dernier dans la mixture réactionnelle. Toutefois, le gain pour une augmentation d'un ratio de 2 à 3 (+2,9%) est plus faible que pour une augmentation de 1 à 2 (+8,4%).

En considérant ces phénomènes, plusieurs hypothèses peuvent être formulées pour expliquer la diminution du rendement en furfural lors du passage d'un ratio 1-pentanol/eau de 2 à 3. Dans un premier temps, les masses totales de xylose et d'acide sulfurique par rapport au volume total (150mL) diminuent avec l'augmentation de la proportion de la phase organique afin de conserver leurs concentrations en phase aqueuse constantes. Un effet de dilution expliquerait tout d'abord la diminution de la conversion du xylose. En effet, la conversion du xylose a été calculée en fonction du xylose présent en phase aqueuse uniquement. Or, une faible proportion de xylose est aussi présente en phase organique comme une certaine proportion d'eau est

solubilisée en phase organique. Une extraction liquide/liquide a été réalisée avec de l'eau distillée sur les phases organiques des solutions obtenues après réaction. Suite à une analyse au HPLC des solutions aqueuses décantées, le xylose a été quantifié à un taux de 0,61% (%par rapport au xylose initialement introduit) pour un ratio 1-pentanol/eau de 3, et à 0,29% pour un ratio de 2. Ainsi, un effet de dilution du xylose par la phase organique peut expliquer, en partie, la diminution de la conversion du xylose ainsi que du rendement en furfural.

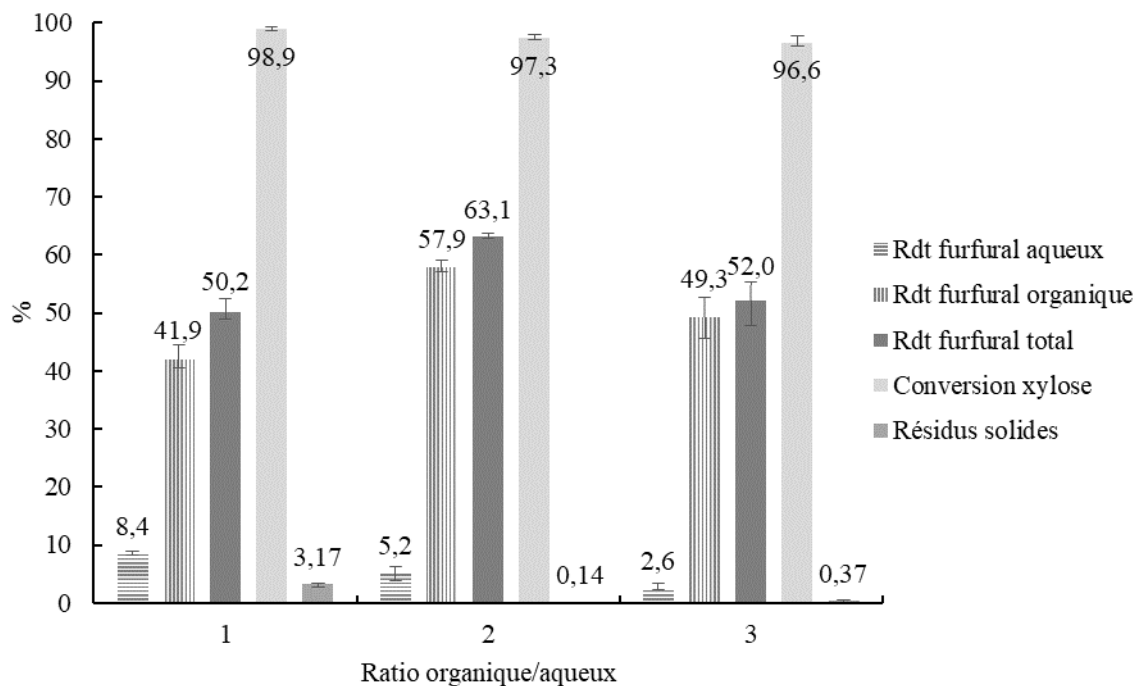


Figure V-6: Influence du ratio 1-pentanol/eau sur la conversion du xylose en furfural. (Conditions : 190°C, 6min, 7,5% de xylose et 1,5% d'acide sulfurique).

Dans un second temps, l'augmentation de la proportion de 1-pentanol peut avoir un effet stabilisateur sur le xylose et possiblement les intermédiaires de réaction. La stabilisation du xylose par un alcool a été notée par Hu et al. (2012) [54] avec la formation de méthyl xyloside en présence d'un excès de méthanol. Le 1-pentanol, bien que stériquement moins favorable que le méthanol et moins soluble en phase aqueuse, pourrait avoir un effet similaire du fait de l'augmentation de l'interaction entre les deux phases.

Ceci s'observe notamment par la conversion du xylose qui diminue de 98,9% à 96,6% avec l'augmentation de la proportion de 1-pentanol de 1 à 3. Bien que cette diminution puisse paraître faible, ces résultats sont basés sur la proportion de xylose restant en phase aqueuse or, il est possible que du xylose, alors considéré comme converti, soit en réalité sous forme de pentyl

xyloside ou solubilisé en phase organique. Pour corroborer cette hypothèse, la production de résidus solides a bien diminué de 3,17% pour un ratio de 1 à 0,37% pour un ratio de 3.

Un ratio 1-pentanol/eau de 2 a donc été conservé pour la suite des expérimentations en raison du rendement en furfural élevé (63,1%_m) ainsi que de la faible proportion de résidus solides (0,14%) qu'il génère.

V.2.3. Influence du ratio des solvants à masses constantes en réactif et catalyseur

L'influence de la proportion de la phase organique a été testée pour un volume des phases aqueuse et organique total constant de 150mL et des masses en xylose et en acide sulfurique constantes de respectivement 3,75g et 0,75g. Ceci implique que plus le ratio 1-pentanol/eau est élevé, plus les concentrations en acide et en xylose, présents en phase aqueuse, sont élevées. Or, l'augmentation des concentrations en xylose et acide favorise la production de résidus solides et diminue ainsi le rendement en furfural. À travers ces tests, l'effet positif de l'augmentation de la proportion de la phase organique (dont la stabilisation du xylose vue précédemment) sur le rendement en furfural a été évalué face à l'effet négatif de l'augmentation de la concentration en phase aqueuse du xylose et de l'acide. Le ratio volumique 1-pentanol / eau a été testé de 0,5 à 3 et son influence sur la conversion du xylose en furfural et en résidus solides est présentée à la Figure V-7.

La conversion du xylose a varié légèrement de 98,6% pour un ratio 1-pentanol/eau de 0,5 à 97,1% pour un ratio de 3. En effet, face à l'augmentation de la proportion de la phase organique, la concentration en catalyseur (acide sulfurique) et en réactif (xylose) en phase aqueuse augmente également, leurs masses par rapport au volume totale étant conservées constantes. Or, cette augmentation des concentrations en xylose et en acide sulfurique favorise les réactions secondaires. Mais, d'un autre côté, le 1-pentanol stabilise le xylose par dilution ou/et création d'un pentyl xyloside comme discuté dans la partie précédente. La stabilisation du xylose et du furfural produit par une augmentation de la proportion de 1-pentanol a diminué l'impact d'une augmentation des concentrations en phases aqueuses. L'effet stabilisateur du 1-pentanol s'exprime clairement sur la production de résidus solides qui diminue (de 1,62 à 0,10%_m) proportionnellement à l'augmentation du ratio 1-pentanol/eau (de 0,5 à 3). De même, le rendement en furfural augmente progressivement de 56,4% à 61,7%_m avec l'augmentation de la proportion de 1-pentanol d'un ratio de 0,5 à 3. Ceci prouve que l'augmentation de la

concentration de xylose et d'acide sulfurique dans la phase aqueuse favorise la réactivité entre le xylose, les intermédiaires de réaction ainsi que le furfural formé et a ici été compensée par l'augmentation de la proportion en 1-pentanol. Le furfural a bien été extrait au fur et à mesure de sa formation et les réactions secondaires en présence du catalyseur ont été limitées. À partir d'un ratio de 2, une stabilisation du rendement en furfural a été observée à environ 62%. Les effets favorables de l'augmentation de la proportion de 1-pentanol semblent s'être équilibrés avec ceux défavorables provenant de l'augmentation des concentrations en xylose et acide sulfurique en phase aqueuse.

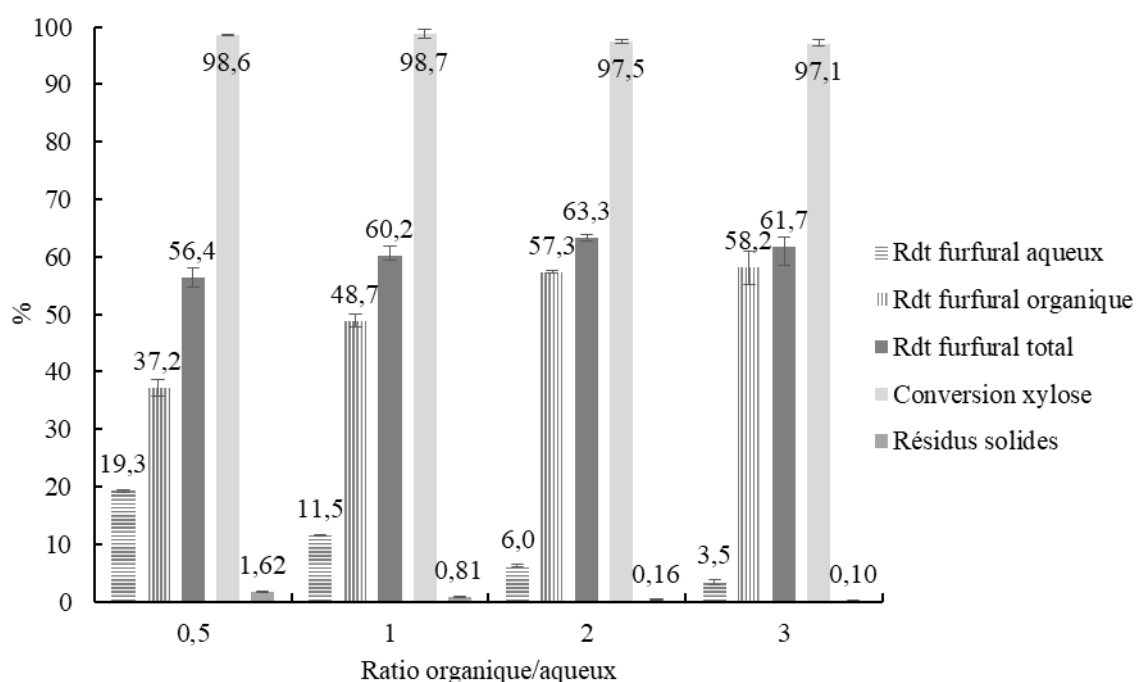


Figure V-7: Influence du ratio volumique 1-pentanol/eau sur la conversion du xylose en furfural. (Conditions : 190°C, 6min, $V_{\text{mélange}} = 150\text{mL}$, 3,75g de xylose et 0,75g d'acide sulfurique).

Un ratio de 2 a permis d'obtenir les meilleurs rendements en furfural tant avec des concentrations qu'avec des masses en réactif et catalyseur constantes (respectivement de 63,1% et 63,3%).

V.3. D'un réacteur batch à un réacteur en continu

V.3.1. Transfert des conditions réactionnelles d'un réacteur batch à continu

Des réactions en continu ont été réalisées avec les paramètres déterminés précédemment dans le réacteur batch. Les réacteurs en continu, par rapport aux réacteurs batchs, n'ont pas d'arrêts de production (remplissage/vidange) qui impliquent une augmentation du volume réactionnel nécessaire pour une production finale identique. De plus, une diminution des temps de chauffage et de refroidissement du mélange réactionnel sont attendus entraînant vraisemblablement une amélioration du rendement en furfural. Cependant, des problématiques propres au réacteur en continu ont été considérées telles que la constance de la réalisation et de l'injection d'un mélange réactionnel émulsionné et homogène au cours d'une période de test souhaitée ainsi que l'atteinte d'un régime permanent.

En considérant les paramètres préalablement obtenus en réacteur batch, un temps de résidence de 10min, correspondant à l'application d'un débit de 7,5mL/min a été testé à des températures de 180 à 210°C et une pression de 450psi. Afin de stabiliser les paramètres réactionnels (température/pression/mélange) un volume total de 1,2L de mélange réactionnel a été injecté à chaque expérience et le prélèvement en continu du produit a permis de réaliser le suivi du rendement en furfural et de la conversion du xylose au cours du temps. Le ratio 1-pentanol/eau a été maintenu à 2 et les concentrations massiques en xylose et en acide sulfurique par rapport à la phase aqueuse ont été respectivement de 7,5 et 1,5%. Les résultats, présentés à la Figure V-8, ont été obtenus suivant une stabilisation du système réactionnel (à l'eau puis avec le mélange pendant environ 90min) après le début de l'injection du mélange réactionnel.

À 190°C, un rendement en furfural plus élevé (~71%) a été obtenu dans le réacteur continu par rapport aux 67% obtenus dans le réacteur batch. Ceci s'explique avant tout par les temps de chauffage et refroidissement plus rapides dans le réacteur continu. En effet, dans le réacteur batch, le chauffage de la solution (mise sous pression et agitée) est compris entre 14 à 17min pour des températures de réaction de 160 et 220°C respectivement. De même, le temps nécessaire au refroidissement du mélange réactionnel de la température de réaction à la température ambiante est aussi d'environ 15min. À contrario, ces temps de chauffage et refroidissement sont fortement diminués dans le réacteur en continu. La longueur de la section de chauffage est de 0,2m et celle de réaction de 0,8m. Ainsi, pour un temps de résidence de

10min, le temps de montée en température est de seulement 2,5min. Le refroidissement est tout aussi efficace grâce au serpentín, plongé dans un bain de glace, dont le diamètre est réduit à ¼ de pouce afin d'augmenter les échanges thermiques. Le refroidissement rapide diminue alors le temps de réaction du furfural formé avec les composés secondaires. Partant de ces faits, les réactions de résinification et de condensation favorisées au cours des températures intermédiaires sont limitées dans le réacteur continu par rapport au réacteur batch [25].

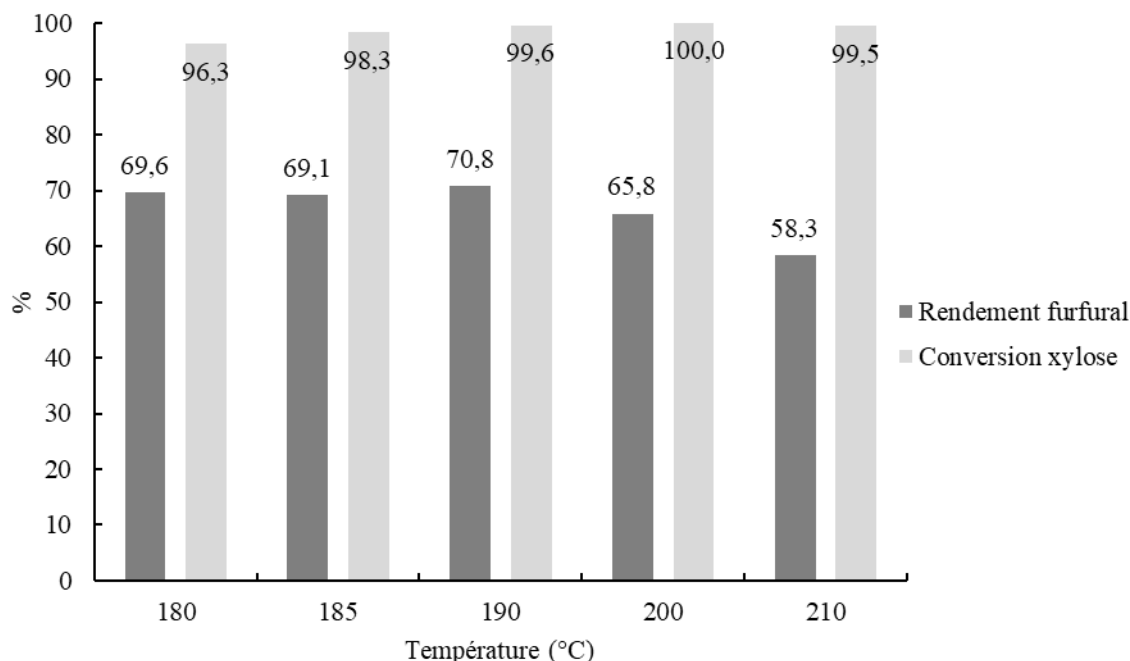


Figure V-8: Influence de la température de réaction sur la conversion du xylose en furfural dans un réacteur en continu. (Conditions : 180 à 210°C, 10min, ratio 1-pentanol/eau = 2, 7,5% de xylose et 1,5% d'acide sulfurique).

De plus, à la sortie du réacteur en continu, les phases aqueuse et organique sont séparées donc la surface d'échange entre ces deux phases est réduite tout autant que les possibles interactions entre le furfural, le catalyseur et les produits secondaires. Au contraire, dans le réacteur batch, le mélange est agité jusqu'à l'ouverture du réacteur afin de favoriser son refroidissement. Une émulsion, bien que plus visible une fois le réacteur ouvert, doit être maintenue par cette agitation. Le furfural formé est donc mis en contact avec les produits de la phase aqueuse tel que le catalyseur par cette augmentation de l'interface.

Les rendements en furfural obtenus dans le réacteur continu sont une amélioration notable par rapport à ceux obtenus dans le réacteur batch. Des pistes d'amélioration dans le réacteur continu s'ouvrent aussi. En effet, dans le réacteur batch, une température de réaction de 190°C a été

déterminée comme optimale. Cependant, des températures supérieures pour des temps de résidence inférieurs peuvent conduire à de meilleurs rendements en furfural dans le réacteur continu car les produits de dégradation, dont la formation est favorisée par des températures élevées, ne seront plus en contact prolongé avec le furfural formé. Les réactions de dégradation ayant un impact moindre sur la perte en furfural par rapport aux réactions de condensation et de résinification [29], cette augmentation de la température a donc été testée. De plus, une diminution du temps de résidence induit une diminution du volume du réacteur nécessaire, donc du coût des installations, pour un même débit de production. Une diminution du temps de résidence est réalisée en augmentant le débit d'injection du mélange réactionnel, qui provoque également une augmentation de la turbulence du mélange au sein du réacteur. Cette augmentation de la turbulence devrait favoriser le maintien de l'émulsion entre les deux phases et ainsi favoriser l'extraction du furfural par la phase organique. En parallèle, cette augmentation devrait favoriser l'homogénéisation de la température du mélange et éviter des gradients de température sur la section du réacteur tubulaire.

V.3.2. Amélioration de la conversion du xylose en furfural en combinant une diminution du temps de résidence avec une augmentation de la température

Comme énoncé précédemment, les réactions de condensation et de résinification sont limitées à des températures supérieures à 200°C. Ainsi, les temps de chauffage et de refroidissement où les températures sont inférieures à 200°C ont été réduits. Pour cela, le temps de résidence a été diminué (correspondant à une augmentation du débit) et la puissance de chauffe augmentée. Une température moyenne de 206°C, c'est-à-dire de 198°C au niveau du thermocouple 1 (positionné à la fin de la préchauffe), de 209°C au niveau du thermocouple 2 (positionné au milieu du réacteur) et de 210°C au thermocouple 3 (positionné au 3/4 du réacteur) a été fixée. La pression a été de 450psi et le temps de résidence de 2min. Le suivi des températures et de la pression dans le réacteur est présenté à la Figure V-9.

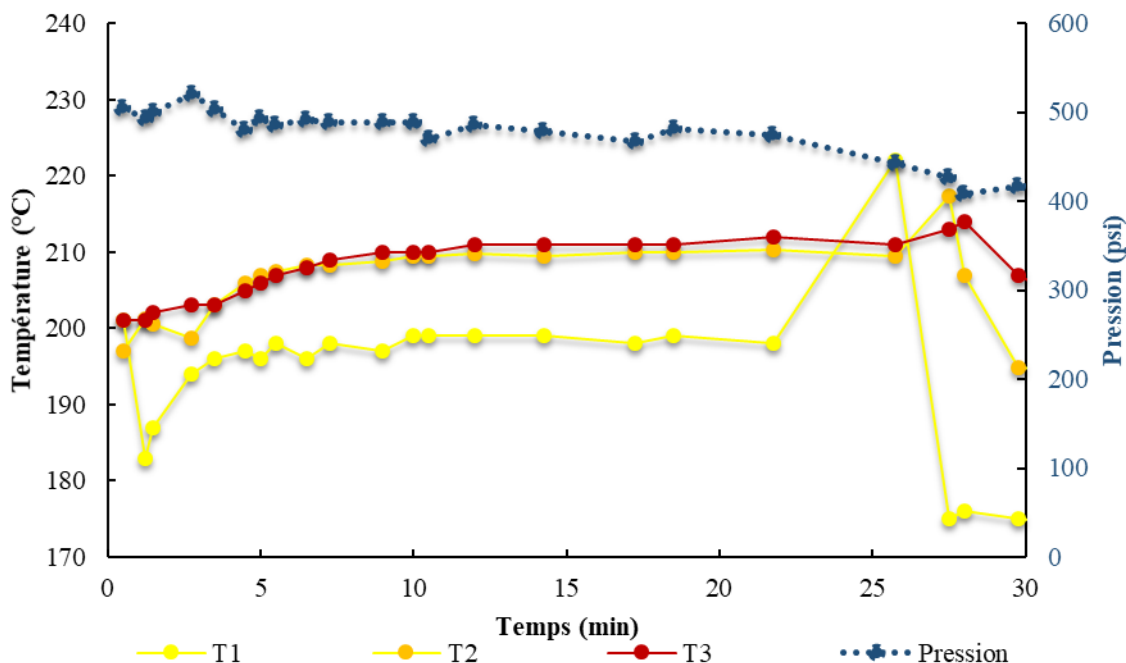


Figure V-9: Suivi des températures par 3 thermocouples, placés resp. en fin de préchauffe (T1), au milieu (T2) et aux 3/4 (T3) du réacteur continu, ainsi que de la pression. (Conditions : 2min, ratio 1-pentanol/eau = 2, 7,5% de xylose et 1,5% d'acide sulfurique).

Ces conditions d'opération ont permis d'obtenir une conversion quasiment totale du xylose de 99% et un rendement en furfural entre 65 et 71% (Figure V-10). La proportion de furfural solubilisé en phase organique est constante ($91,5 \pm 1\%$) par rapport au furfural total produit tout au long des expérimentations. À 25min, le mélange réactionnel a été épuisé et le rinçage à l'eau a commencé expliquant la diminution du rendement en furfural observée à ce moment ainsi que les pics de température. Dans le réacteur continu, les conversions en xylose et les rendements en furfural sont proches de ceux à une température de 190°C pour un temps de résidence de 10min obtenus dans le réacteur batch. La diminution du temps de résidence combinée à une augmentation de la température de réaction est donc positive sur la réaction de déshydratation du xylose en furfural. Une augmentation de la température a été testée afin de déterminer si au-delà de 200°C, les réactions de résinification et de condensation sont limitées. Cependant, pour atteindre cette température, la puissance de chauffe installée n'a pas été suffisante. Le réacteur a été donc rempli de billes en borosilicate de 3mm. L'ajout d'un packing de bille de verre a permis de diminuer le volume du réacteur donc une possibilité de diminuer le débit d'injection du mélange réactionnel afin d'obtenir le même temps de résidence de 2min. Cette diminution du débit implique une diminution de la puissance de chauffe nécessaire pour atteindre une même

température sur une longueur de tube fixée. Ultimement, une température de 215°C a été atteinte avec cette configuration (Figure V-11).

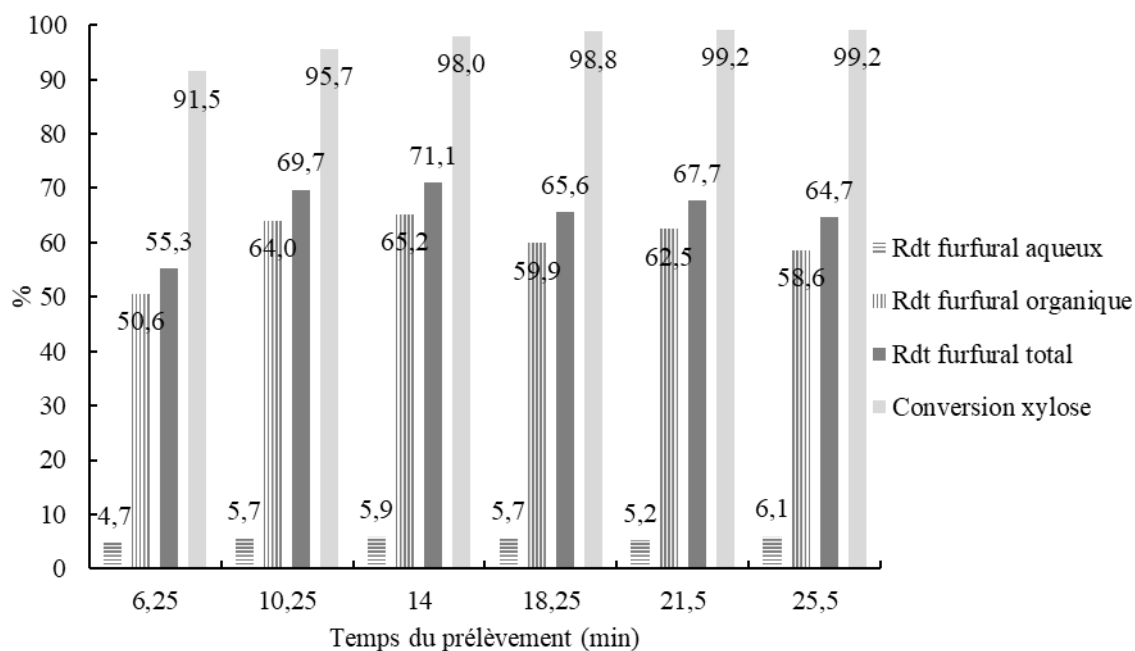


Figure V-10: Suivi de la conversion du xylose en furfural dans un réacteur en continu. (Conditions : $T_{moyenne} = 206^{\circ}\text{C}$, 2min, ratio 1-pentanol/eau = 2, 7,5% de xylose et 1,5% d'acide sulfurique).

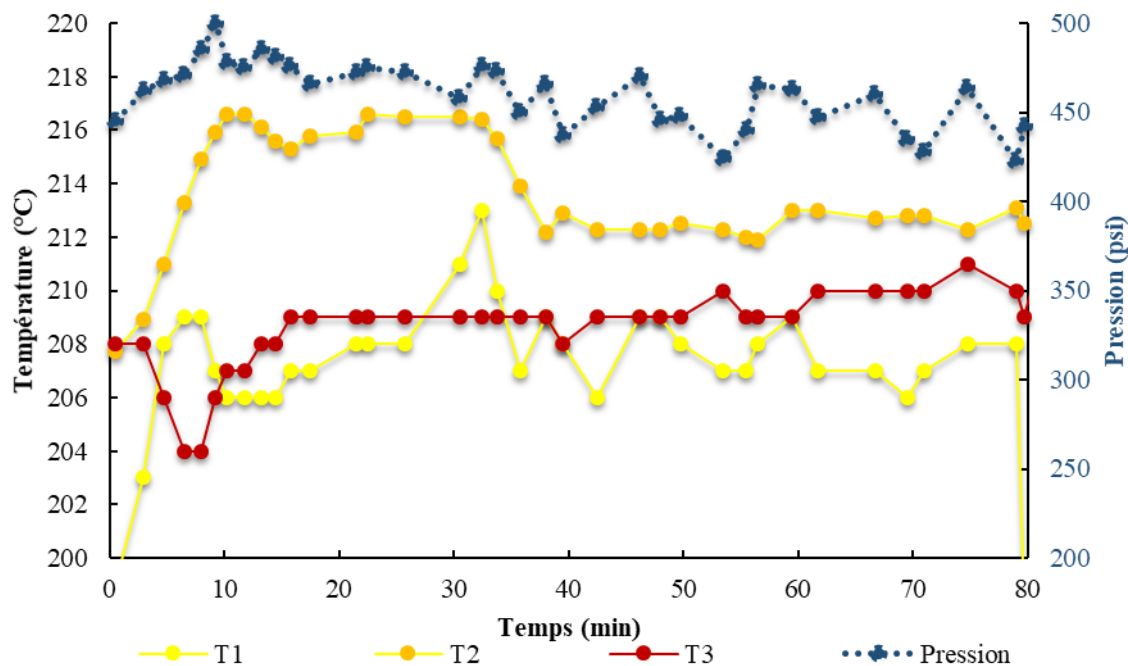


Figure V-11: Suivi des températures par 3 thermocouples, placés resp. en fin de préchauffe (T1), au milieu (T2) et au 3/4 (T3) du réacteur en continu garni de billes de verre, ainsi que de la pression. (Conditions : 2min, ratio 1-pentanol/eau = 2, 7,5% de xylose et 1,5% d'acide sulfurique).

Pour obtenir un temps de résidence de 2min, un débit de 12mL/min a été nécessaire au lieu des 37,5mL/min sans le remplissage. Ces conditions ont mené à une conversion du xylose de 95,0% et un rendement en furfural de 74,7% à 22min qui ont diminué au cours de la réaction jusqu'à 64% à 59min (Figure V-12). Cette diminution s'explique par la diminution de la température au niveau du thermocouple 2 occasionnée par une diminution de la température de consigne pour le thermocouple 1. En effet, une augmentation de la température a été observée vers 30min au bas du réacteur de 207°C à 211°C. Dans le but de stabiliser cette température, une diminution de la consigne a été réalisée ce qui a entraîné une diminution de la température au milieu du réacteur de 3°C. Deux paliers sont visibles, un avant 30min où les rendements en furfural atteignent les 74,7% et l'autre après 30min où les rendements en furfural se stabilisent autour des 64%. Les températures ne sont peut-être pas l'unique raison de ces variations. En plus de la variation de la température, cette diminution du rendement en furfural peut être occasionnée par des phénomènes de rétention/accélération du mélange réactionnel au sein des billes qui vont artificiellement faire varier les temps de résidence. Pour des temps de résidences plus longs, les réactions secondaires vont être favorisées ce qui va produire plus de produits secondaires. L'augmentation de la concentration de produits secondaires dans le milieu va favoriser les réactions secondaires avec le furfural et les intermédiaires de réaction pour former encore plus de produits secondaires ce qui aboutirait par une diminution progressive du rendement en furfural au cours du temps. Dans le cas de passages privilégiés dans le réacteur, le temps de résidence est diminué jusqu'à ne plus être suffisant pour convertir totalement le xylose. Ceci s'exprime par une conversion en xylose qui diminue au cours du temps. Dans l'optique de vérifier ces hypothèses, une réaction sur un temps plus important (80min) a été conduite aux mêmes températures que celles utilisées pour la réaction précédente sans billes à environ 206°C. Les résultats sont présentés partie suivante.

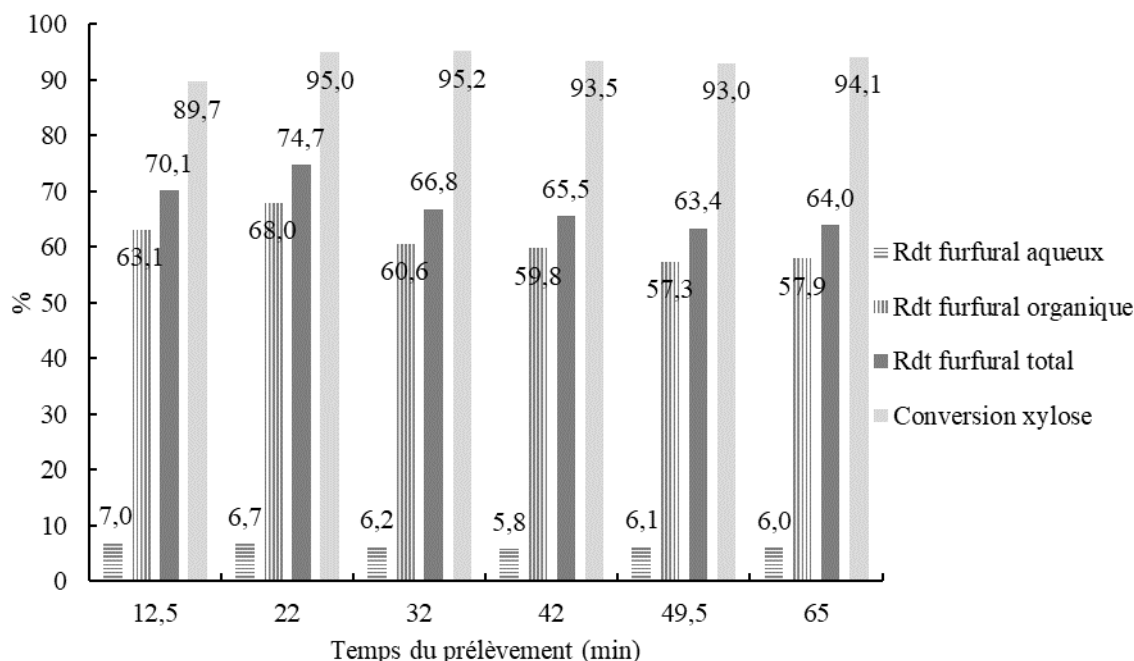


Figure V-12: Suivi de la conversion du xylose en furfural dans un réacteur en continu garni de billes de verre. (Conditions : $T_{maximale} = 215^{\circ}\text{C}$, 2min, ratio 1-pentanol/eau = 2, 7,5% de xylose et 1,5% d'acide sulfurique).

Les études sur l'influence de la combinaison température/temps de résidence au sein du réacteur en continu visent l'objectif de diminuer le temps de résidence de la réaction afin de limiter les coûts d'investissement pour un futur dimensionnement du projet au niveau industriel. En parallèle, afin d'obtenir une conversion en xylose totale et de limiter les réactions secondaires de résinification et de condensation, la température a été augmentée. Une division par 5 du temps de résidence, et donc du volume réactionnel, accompagnée d'une augmentation de la température à 215°C a abouti à un rendement en furfural de près de 75% pour une conversion en xylose approchant les 95%.

V.3.3. Régime permanent

Les études préalables ont pointé une diminution des rendements en furfural au cours de la réaction en continu avec le réacteur rempli de billes en verre comparativement au même réacteur sans les billes. Une augmentation du temps de réaction va permettre de déterminer si un régime permanent peut être atteint avec ou sans billes en verre ainsi qu'une comparaison aux mêmes températures avec et sans billes. Dans un premier temps, les températures de réaction ont été fixées dans le réacteur muni de billes aux températures atteintes avec le réacteur sans billes soit à 178°C à la fin de la préchauffe (T1), 205°C au milieu du réacteur (T2) et 209°C au 3/4 du réacteur (T3). Les températures se sont stabilisées à partir de 40min de réaction (Figure V-13)

à une pression de 450psi. Une diminution de la température de consigne au niveau du 1er thermocouple a été nécessaire afin d'éviter l'augmentation de la température observée au cours des réactions précédentes et de stabiliser la température à 197°C vers 40min. Or, cette diminution a induit une diminution de 211 à 209°C de la température au niveau du 2ème thermocouple mais non du 3ème qui augmente de 205 à 208°C.

Le suivi de la conversion du xylose en furfural au cours de la réaction a été réalisé (Figure V-14). La répartition du furfural entre les deux phases est toujours d'environ 91,7% dans la phase organique pour un ratio 1-pentanol/eau de la mixture injectée de 2, atteint à la sortie du réacteur entre 28,5 et 68,5min de fonctionnement. Le rendement en furfural se stabilise vers 68% comparativement aux réactions précédentes, effectuées avec un réacteur rempli de billes, où il diminuait progressivement avec l'augmentation de la température vers 40min (Figure V-12). De même, la conversion du xylose se stabilise autour des 95%. Les températures fixées étant plus basses que celles précédemment utilisées avec le réacteur muni de billes, des conversions en xylose inférieures seraient attendues or, elles sont similaires.

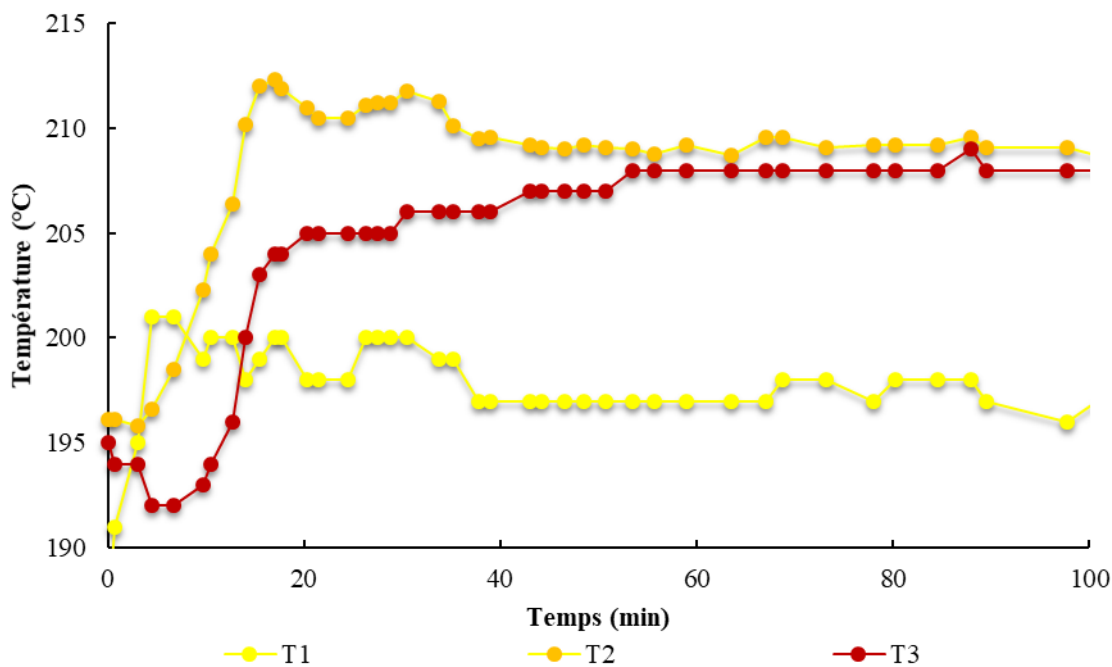


Figure V-13: Suivi des températures par 3 thermocouples, placés resp. en fin de préchauffe (T1), au milieu (T2) et au 3/4 (T3) du réacteur continu garni. (Conditions : 2min, ratio 1-pentanol/eau = 2, 7,5% de xylose et 1,5% d'acide sulfurique, P=450psi).

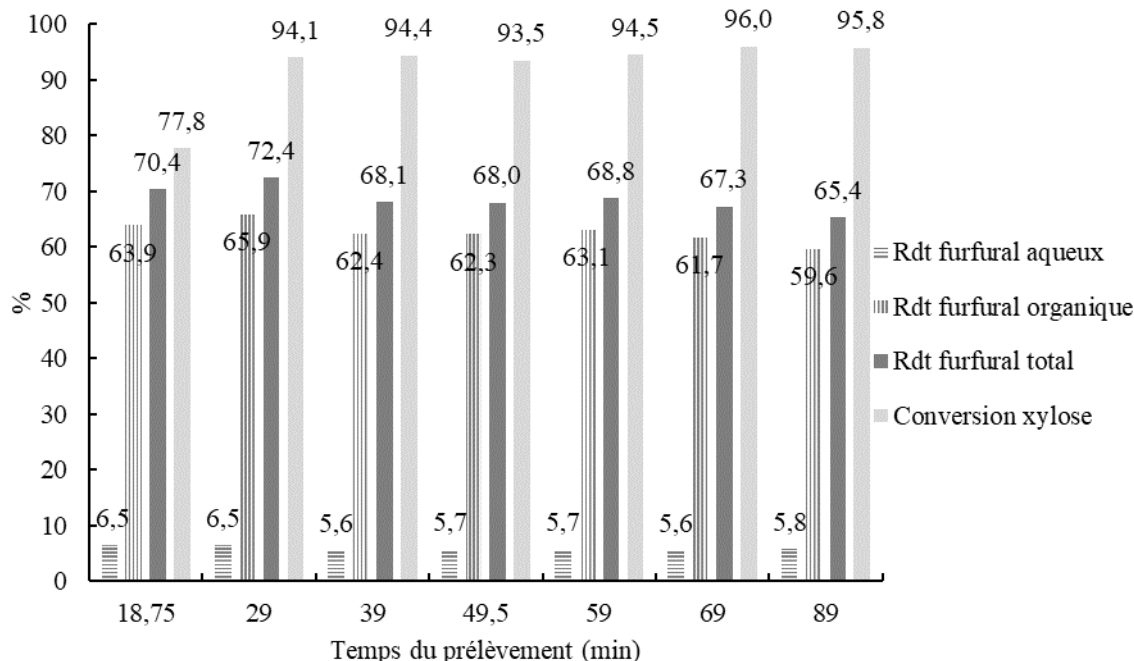


Figure V-14: Suivi de la conversion du xylose en furfural dans les phases aqueuse et organique dans un réacteur continu garni. (Conditions : $T_{maximale} = 215^{\circ}\text{C}$, 2min, ratio 1-pentanol/eau = 2, 7,5% de xylose et 1,5% d'acide sulfurique).

Ainsi, la température n'est possiblement pas le seul paramètre influant sur la diminution du rendement en furfural au cours du temps. Une confirmation de l'influence des billes au sein du réacteur est évaluée en réalisant une réaction longue aux mêmes conditions ($T_{maximale} = 215^{\circ}\text{C}$, $t_{résidence} = 2\text{min}$, ratio 1-pentanol/eau = 2, 7,5% de xylose et 1,5% d'acide sulfurique massiques par rapport à la phase aqueuse, $P=450\text{psi}$) sur le réacteur sans billes. En effet, cette diminution du rendement apparaît vers 38min (Figure V-12), temps à partir duquel la réaction est déjà terminée dans le réacteur sans billes (Figure V-9). Pour un même volume réactionnel le débit est de 37,5mL/min sans les billes contre 12mL/min avec les billes. Le temps en fonctionnement du réacteur total est donc d'environ 25min sans les billes contre 1h avec les billes pour un même volume de mixture injectée de 1,2L. Le réacteur sans billes est maintenu à des températures constantes durant 2h de 177°C à la fin de la préchauffe (T1), de 200°C au milieu du réacteur (T2) et de 212°C au 3/4 du réacteur (T3) (Figure V-15). La montée en température à 38min est plus faible que celles observées pour les réactions réalisées avec le réacteur muni de billes. Une légère augmentation de la température de 200°C à 202°C est observée au niveau du thermocouple 2 de 6 à 120min.

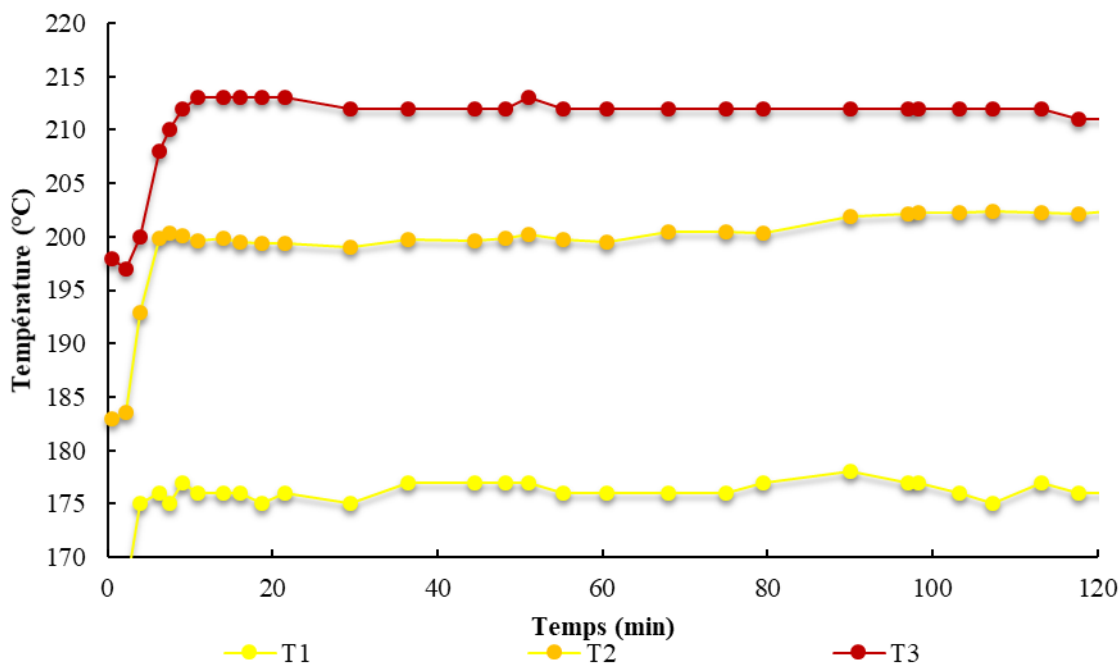


Figure V-15: Suivi des températures par 3 thermocouples, placés resp. en fin de préchauffe (T1), au milieu (T2) et au 3/4 (T3) du réacteur continu non-garni. (Conditions : 2min, ratio 1-pentanol/eau = 2, 7,5% de xylose et 1,5% d'acide sulfurique, P=450psi).

La conversion en xylose est quasiment totale à environ 99% (Figure V-16). Le rendement en furfural forme trois palliers de 18 à 37min de 37 à 77min, et de 77 à 112min. Avant 18min, le système n'a pas encore atteint le régime permanent et, à 37min et 77min un rechargement du réservoir a été réalisé avec la solution initialement préparée puis traitée aux ultrasons juste avant son ajout au réservoir. L'abaissement du rendement en furfural à 37 et 77min correspond aux prélèvements sur le mélange pendant le rechargement. L'émulsion est alors moins belle que précédemment c'est-à-dire qu'elle est moins fine que juste après le traitement aux ultrasons et difficilement entretenue par l'agitateur magnétique. Ceci pourrait avoir un impact direct sur le rendement en furfural en diminuant la surface d'échange entre les deux phases aqueuse et organique et donc son extraction hors de la phase aqueuse par la phase organique. Rong et al. (2012) ont pu observer cette diminution des rendements en furfural quand la taille des gouttes d'eau dispersées dans la phase organique (toluène) augmentait [57]. Les concentrations de certains produits de dégradation tel l'acide formique ou acétique dans la phase aqueuse sont constantes au cours de la réaction (Figure V-17).

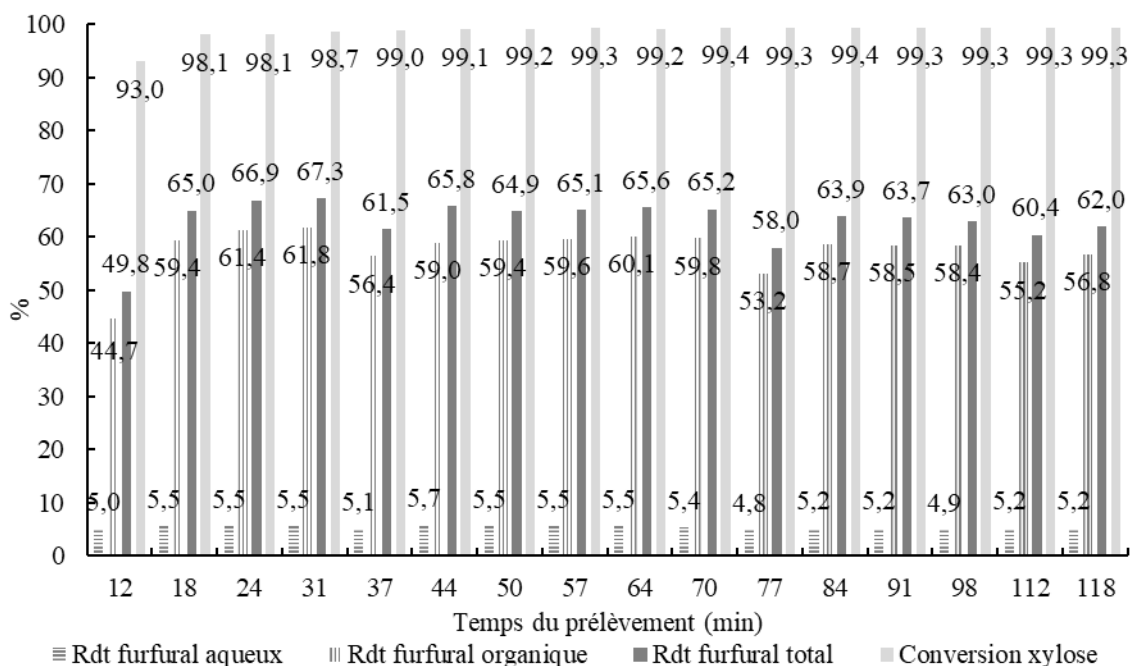


Figure V-16: Suivi de la conversion du xylose en furfural dans les phases aqueuse et organique dans un réacteur continu non garni. (Conditions : $T_{maximale} = 212^{\circ}\text{C}$, 2min, ratio 1-pentanol/eau = 2, 7,5% de xylose et 1,5% d'acide sulfurique).

À cette température (212°C), les principaux produits secondaires attendus en phase aqueuse sont les produits de décomposition. Agirrezabal-Telleria et al. (2011) ont notamment identifié l'acide formique et acétique ainsi que le glycolaldéhyde ou le dihydroxyacétone bien que leur réaction ait été conduite à 175°C [63]. Des produits secondaires issus de décompositions ont bien été détectés à l'aide du HPLC (Figure V-17). Le suivi de leur concentration montre une augmentation progressive de la concentration d'acide lactique à la sortie du réacteur allant de 0,77 à 2,75g/L. À l'inverse, la concentration en acide formique est d'environ 1g/L tout au long de l'expérience de même que celle de l'acide glycolique qui demeure constante à 0,37g/L. Les acides lévulinique et acétique, quant à eux sont détectés sous forme de traces, c'est-à-dire à des concentrations se rapprochant de la limite de quantification du HPLC. L'augmentation de temps de réaction a permis d'observer l'évolution du milieu réactionnel au cours du temps. Des variations persistent telles que la concentration en acide lactique ou le rendement en furfural qui peuvent être corrélées avec des variations de la température de quelques degrés, une accumulation du mélange réactionnel au sein du réacteur ou encore, une variation des caractéristiques du mélange réactionnel injecté. Ainsi, bien que les variations observées soient relativement faibles à partir de 18min, des expériences complémentaires devront être effectuées afin de pouvoir affirmer avoir atteint un régime permanent.

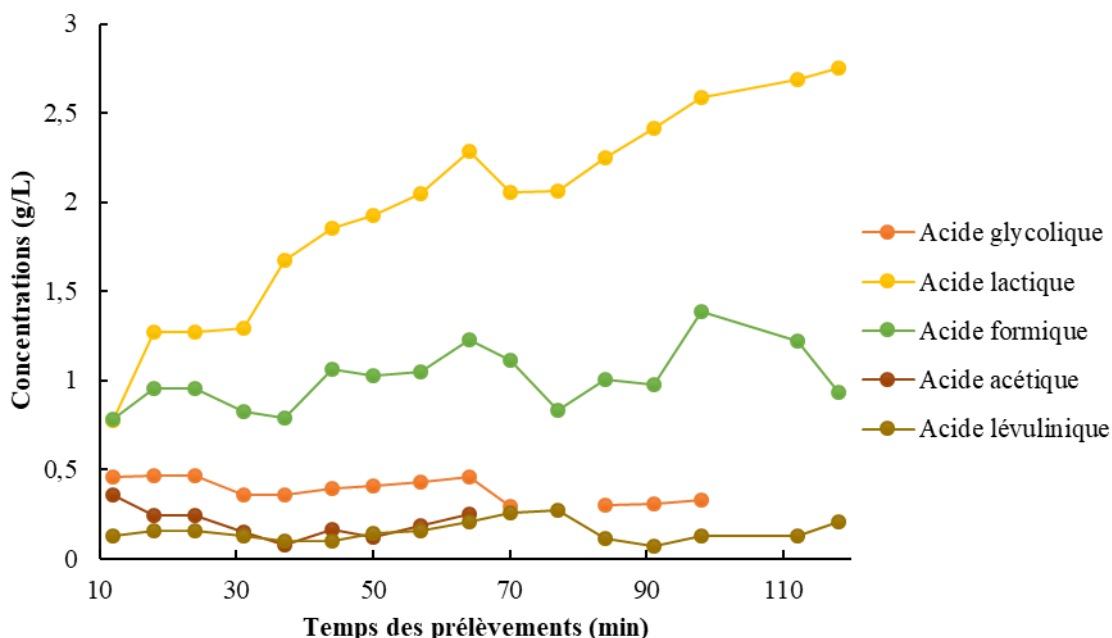


Figure V-17: Suivi des concentrations des acides glycolique, lactique, formique, acétique et lévulinique en phase aqueuse au cours du temps dans un réacteur continu non-garni. (Conditions : $T_{maximale} = 212^{\circ}\text{C}$, 2min, ratio 1-pentanol/eau = 2, 7,5% de xylose et 1,5% d'acide sulfurique).

Les paramètres réactionnels optimaux déterminés (215°C , 2min, ratio 1-pentanol/eau=2, 7,5% de xylose et 1,5% d'acide sulfurique) ont été appliqués pour les tests suivants sur une solution hémicellulosique synthétique. En effet, ce projet a pour objectif de valoriser les hémicelluloses résiduelles du procédé de conversion de la cellulose de la biomasse lignocellulosique en bioéthanol au niveau industriel. Ainsi, des tests avec le système biphasique 1-pentanol/eau, préalablement optimisé en réacteur batch et continu sur une solution de xylose pur, ont été réalisés sur des hémicelluloses synthétiques dans le réacteur continu tubulaire. Lors de ces tests, l'influence de la composition des hémicelluloses sur le rendement en furfural et la conversion des pentoses, le xylose et l'arabinose, a été évaluée. La solution modèle choisie est celle de sorgho sucré, une biomasse étudiée au sein du laboratoire pour la quantité de sucres libres disponibles fermentescibles en éthanol [95].

V.3.4. Solution hémicellulosique synthétique

L'objectif de ce projet est de convertir les sucres à cinq carbones résiduels de la fermentation de la cellulose et des hémicelluloses. Les composés majoritaires présents dans la solution aqueuse suite à la fermentation des sucres à six carbones en éthanol (et à la distillation de ce dernier) sont le xylose, l'arabinose, l'acide acétique et le glycérol pour la biomasse choisie : le

sorgho [95]. La composition de la solution d'hémicelluloses synthétique utilisée est présentée Tableau V-2 avec les quantités exprimées en pourcentage massique par rapport à la phase aqueuse.

Tableau V-2: Composition des solutions synthétiques hémicellulosiques utilisées exprimée en %m par rapport à l'eau.

| | |
|----------------|------|
| Xylose | 7,1% |
| Arabinose | 0,6% |
| Glycérol | 0,2% |
| Acide acétique | 0,9% |

Dans un premier temps, la conversion en furfural des pentoses (xylose et arabinose) de la solution hémicellulosique synthétique a été étudiée dans le réacteur en continu. La réaction a été menée à 215°C pour un temps de résidence de 2min. Comparativement à celle précédemment menée avec une solution de xylose pur, les rendements en furfural obtenus sont similaires avec 66% pour la solution synthétique et 65% pour la solution de xylose pur. De même pour les conversions, les pentoses de la solution synthétique ont été convertis à 99,6% par rapport à 99,2% pour le xylose pur. Ensuite, les mêmes tests ont été réalisés mais en l'absence de l'un des composés dans la solution hémicellulosique synthétique afin de déterminer leur influence respective sur la réaction et de confirmer que l'un des composés n'ait pas un effet positif compensé par l'effet négatif d'un autre sur la réaction de conversion des pentoses en furfural. Tout d'abord, la conversion de l'arabinose par rapport au xylose en furfural a été évaluée. L'arabinose, comme le xylose, est un sucre à cinq carbones et un composant des hémicelluloses. De nombreuses études ont été réalisées afin de déterminer les cinétiques de réaction de l'arabinose en furfural comparativement au xylose. Cependant, en fonction des conditions réactionnelles appliquées les cinétiques de déshydratation de l'arabinose se sont avérées similaires, supérieures ou encore inférieures [18] à celles identifiées avec le xylose [38]. Ainsi, les taux de conversion en furfural en présence ou non d'arabinose ont été évalués dans les conditions réactionnelles établies précédemment. Enfin, l'influence de l'acide acétique sur la conversion du xylose en furfural a été testée dans les mêmes conditions. Les résultats des triplicatas sont présentés à la Figure V-18 (moyenne et extrêmes). L'étude montre que la présence ou non d'arabinose de même que l'acide acétique n'a pas d'impact notable sur le rendement en furfural. En effet, les rendements en furfural obtenus dans les trois expériences (avec l'arabinose et l'acide acétique, sans l'arabinose ou sans l'acide acétique) sont compris

entre 63,9 et 65,8% avec des barres d'erreurs supérieures. Une légère diminution, de 99,6% à 98,4%, de la conversion des pentoses est à noter en absence d'acide acétique. Ce dernier peut possiblement avoir un effet catalytique sur la conversion du xylose et de l'arabinose.

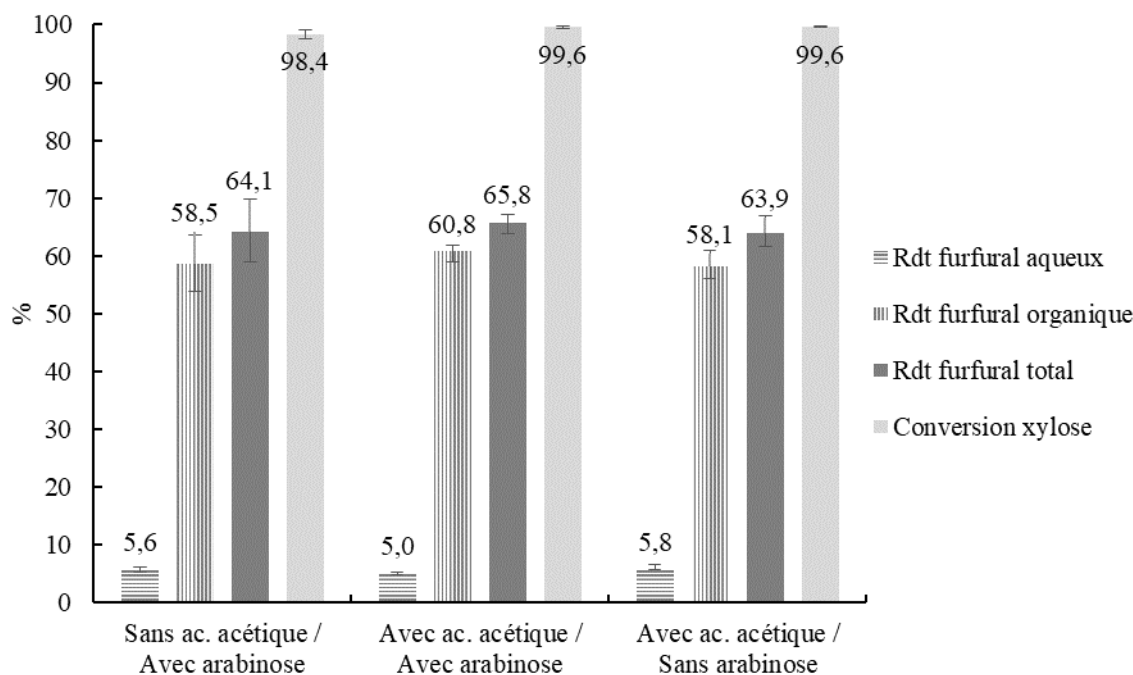


Figure V-18: Impact de l'acide acétique sur la conversion des pentoses (xylose et/ou arabinose) en furfural, dans les phases aqueuse, organique et totale dans un réacteur continu garni. (Conditions : $T_{maximale} = 215^{\circ}\text{C}$, 2min, ratio 1-pentanol/eau = 2, hémicelluloses synthétiques (7,1% de xylose, avec ou sans 0,6% d'arabinose, 0,1% de glycérol et avec ou sans 0,9% d'acide acétique) et 1,5% d'acide sulfurique, $P=450\text{psi}$).

En bref, l'influence de l'acide acétique et de l'arabinose ne semblent pas impacter la conversion des sucres à 5 carbones en furfural. Les écarts de rendement en furfural observés sont plutôt corrélés aux variations des températures de la réaction. En effet, le rendement en furfural ne varie que de plus ou moins 1% en fonction de la présence ou l'absence de l'acide acétique et/ou de l'arabinose pour des barres d'erreurs supérieures. Une conversion totale des pentoses est obtenue à la suite de la réaction. Ainsi, les conditions réactionnelles sont suffisantes pour assurer la conversion en furfural de l'arabinose comme du xylose.

V.3.5. La biomasse lignocellulosique

Au vu des résultats précédents, une solution réelle d'hémicelluloses a été testée. La solution hémicellulosique provenait d'une entreprise partenaire, CRB Innovations, et elle a été obtenue par explosion à la vapeur de la biomasse de feuillus. Les feuillus, comme les herbes ou pailles, sont riches en xylose, mettant ainsi en exergue la mise au point de ce procédé. La solution a

ensuite été fermentée, distillée puis concentrée. La première étape consiste à fermenter les sucres à 6 carbones (hexoses) en éthanol qui est par la suite récupéré par distillation. La solution qui en découle comprend majoritairement des sucres à cinq carbones, des acides organiques et de l'éthanol résiduel. La solution, après une filtration à 0,45 μ m, est additionnée d'acide sulfurique à hauteur de 1,5%massique par rapport à la solution aqueuse. Cette solution d'hémicelluloses acidifiée a ensuite été utilisée pour les expériences suivantes conduites avec un ratio volumique 1-pentanol/solution hémicellulosique acidifiée de 2 dans les conditions déterminées précédemment de 215°C pour un temps de résidence de 2min. Le traitement aux ultrasons de la solution 1-pentanol/solution hémicellulosique a mené à une émulsion (Figure V-19). Avant le traitement, la phase organique, jaune claire, est visible au-dessus de la phase aqueuse quasiment noire puis, à la fin du traitement aux ultrasons, une seule phase brune et opaque demeure visible. Cette émulsion est maintenue dans le réservoir d'injection du réacteur continu tout au long de la réaction par un barreau magnétique.



Figure V-19: Mélange hémicellulosique acidifié/1-pentanol avant (gauche) et après (droite) traitement aux ultrasons (4min de pulses (4s+1s de pause) à 480W).

Préalablement, la composition de la solution hémicellulosique a été déterminée par des analyses au chromatographe ionique (Dionex) et HPLC. Les analyses Dionex (Figure V-20) ont montré la composition initiale en sucres ainsi que celles au fur et à mesure des prélèvements de la réaction en continu. Le xylose est largement majoritaire avec une concentration de 47,2g/L et, en deuxième, l'arabinose avec une concentration de 2,8g/L.

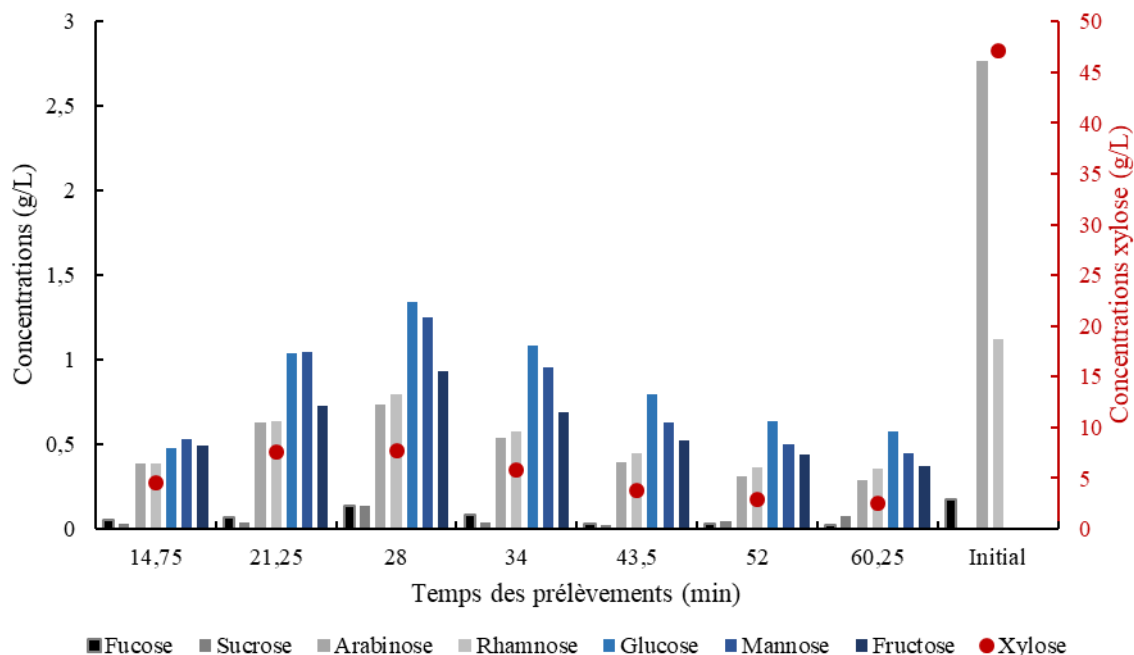


Figure V-20: Suivi des concentrations en sucres par analyse Dionex des phases aqueuses d'un mélange 1-pentanol/solution d'hémicelluloses à la sortie d'un réacteur continu garni de billes en verre. (Conditions : 215°C, 2min, ratio 1-pentanol/solution hémicellulosique acidifiée = 2).

La composition en acide organique et en alcool a quant à elle été déterminée par HPLC (Figure V-21) et, parmi les informations recueillies, 14,6g/L d'éthanol résiduel ont été détectés et ce malgré l'étape de distillation. Le réacteur en continu utilisé a été préalablement garni de billes de verre de 3mm afin de permettre d'atteindre des températures supérieures à 200°C. En effet, en diminuant le volume réactionnel, le débit appliqué a été diminué afin d'obtenir le même temps de résidence de 2min que précédemment. Le mélange réactionnel émulsifié était ici constitué de 1-pentanol et de la solution hémicellulosique acidifiée à l'acide sulfurique dont la composition a été préalablement quantifiée à la HPLC et à la Dionex.

Au cours de la réaction, des surpressions dans le réacteur sont apparues accompagnées d'une augmentation des températures au niveau des thermocouples situés à la fin de la période de chauffe ainsi qu'aux 3/4 de la portion où se déroule la réaction. Seule la température au milieu du tube réactionnel est restée stable. Le mélange étant plus visqueux, des pertes de charges plus importantes ont été induites et ainsi ont augmenté la pression au bas du réacteur. La différence de pression entre le haut du réacteur, où la pression est restée stable à 400-450psi, et le bas où la pression a dépassé les 300psi, a nécessité de dépressuriser au cours de la réaction afin de rester dans les limites acceptées par le montage.

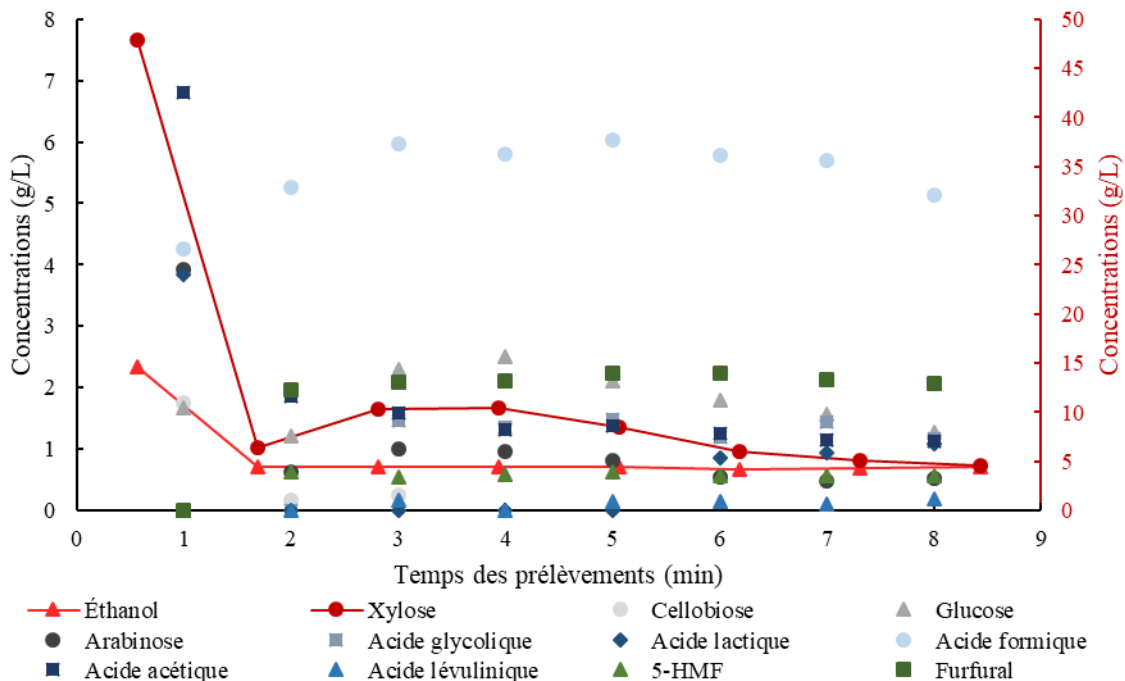


Figure V-21: Suivi des concentrations en sucres, en acides organiques et en solvants organiques par analyse HPLC des phases aqueuses d'un mélange 1-pentanol/solution d'hémicelluloses à la sortie d'un réacteur continu muni de billes en verre. (Conditions : 215°C, 2min, ratio 1-pentanol/solution hémicellulosique acidifiée = 2).

À la sortie, les phases aqueuse et organique se sont avérées être plus foncées que lors des réactions avec une solution de xylose pur ou d'hémicelluloses synthétiques. Ceci s'explique par le fait que la solution d'hémicelluloses était initialement plus foncée dû, notamment, à la présence de composés colorés dans la solution. Ces derniers réagissent vraisemblablement au cours de la réaction pour former des produits secondaires, eux aussi colorés et solubles dans les deux phases. Ces composés peuvent être à l'origine de l'augmentation de la viscosité de la solution et pourraient également contribuer à la perte de charge observée.

Ainsi, la diminution de la concentration des sucres après 30min de réaction pourrait être due à une perte de charge causée par les billes ou les variations de la température (Figure V-22). De plus, des dépressurisations ont été nécessaires au cours de la réaction à partir de 28min afin de ramener la pression à 450psi dans tout le réacteur. Bien que ces dépressurisations n'aient entraîné que peu de pertes du mélange réactionnel avec une variation du débit en sortie de moins de 0,3mL/min au cours de la réaction, elles ont pu avoir un effet non négligeable sur la réaction.

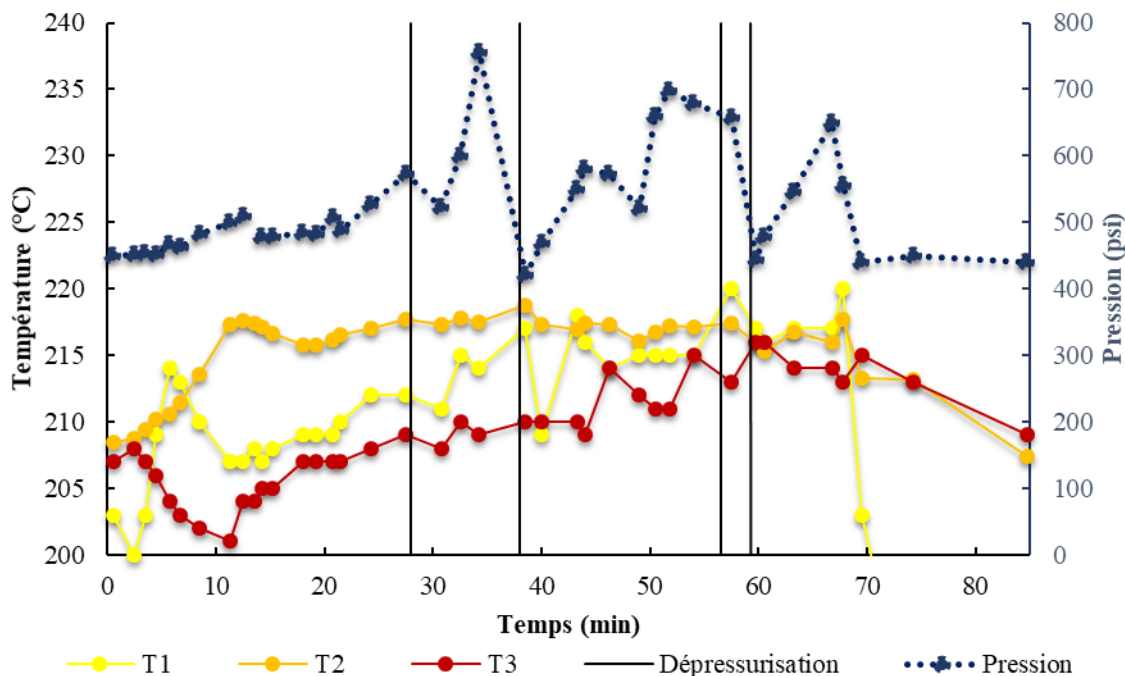


Figure V-22: Suivi des températures, de la pression et des dépressurisations au cours d'une réaction de conversion de pentoses d'hémicelluloses de feuillus en furfural. (Conditions : réacteur continu garni de billes en verre, $T_{maximale} = 219^{\circ}\text{C}$, 2min, ratio 1-pentanol/solution hémicellulosique acidifiée = 2).

Les conséquences des conditions réactionnelles sont observées au cours des prélèvements avec une augmentation de la concentration en sucres hémicellulosiques détectés à la Dionex de 7 à 13g/L (prélèvement réalisé à la 28ème minute) suivie d'une diminution continue (Figure V-20). Cette diminution de la concentration des sucres ou augmentation de leur conversion peut s'expliquer par l'augmentation de réactions secondaires au sein du réacteur qui peuvent réagir en chaîne entre eux ou/et sont favorisées par les augmentations de la température et de la pression. La conversion des pentoses (xylose et arabinose), bien qu'inférieure à celle quasiment totale obtenue à partir de la solution aqueuse de xylose pur dans les mêmes conditions, a également suivi cette tendance. En effet, elle a diminué de 92,4% à 14min jusqu'à 86,6% à la 28ème minute où elle a ensuite augmenté jusqu'à atteindre plus de 95% après 52min. Cependant, malgré les surpressions, cette expérience a permis d'atteindre un rendement en furfural de 68% avant la diminution progressive observée à partir de 28min (Figure V-23).

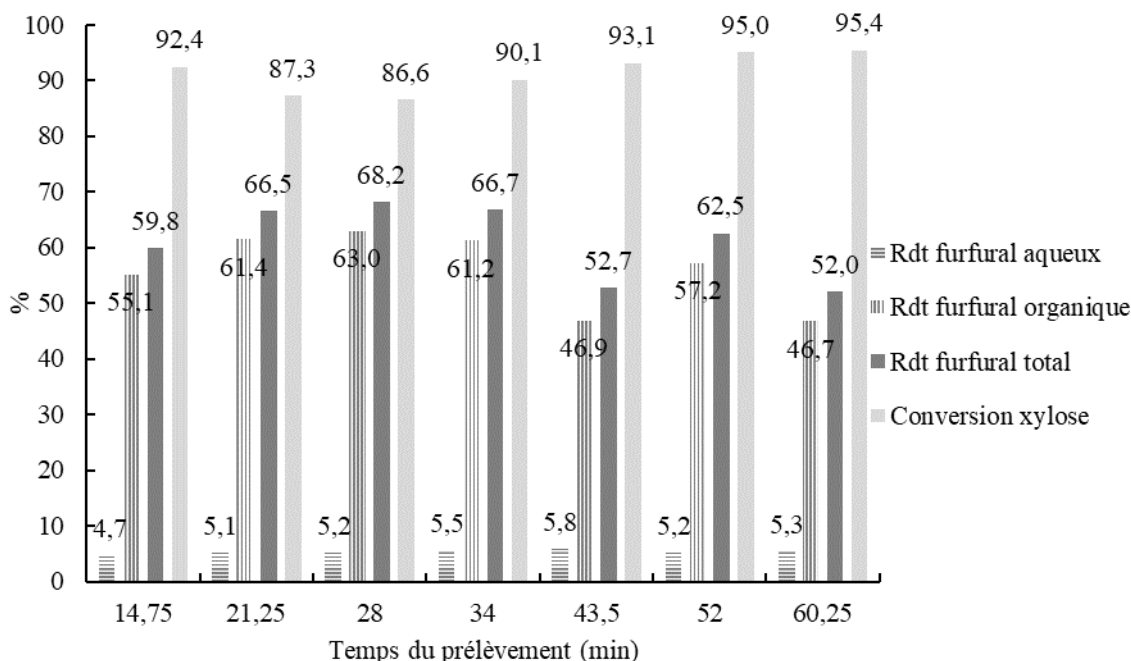


Figure V-23: Suivi de la conversion molaire des pentoses (xylose et arabinose), issus d'hémicelluloses de feuillus, en furfural en phases aqueuse et organique dans un réacteur continu garni. (Conditions : $T_{maximale} = 219^{\circ}\text{C}$, 2min, ratio 1-pentanol/solution hémicellulosique acidifiée = 2).

Les proportions de furfural sont stables au cours du temps (à environ 92% en phase organique par rapport au furfural total produit) et similaires à celles obtenues avec la solution de xylose pur. Le 1-pentanol conserve ses capacités d'extraction du furfural malgré les autres composés présents en solution qui pourraient ultimement induire des phénomènes de saturation.

Ces résultats sont en adéquation avec ceux prévus préalablement. Le 1-pentanol est un solvant d'extraction du furfural efficace bien que la solution aqueuse soit composée d'autres produits induisant possiblement des réactions secondaires. Un rendement en furfural de 68% est obtenu à partir des pentoses issus d'une solution hémicellulosique post-fermentation des sucres à 6 carbones. L'intégration au sein d'un procédé de conversion de la biomasse de 2ème génération du procédé de valorisation des pentoses amélioré jusque-là s'est donc avéré réalisable.

V.3.6. Comparaison avec le procédé industriel Westpro

Ainsi, le mélange biphasique eau/1-pentanol a permis d'obtenir des conversions élevées des pentoses (incluant le xylose) en furfural quasiment totales. Les paramètres investigués et améliorés ($T = 215^{\circ}\text{C}$, $t_{résidence} = 2\text{min}$, ratio 1-pentanol/solution aqueuse = 2, $P=450\text{psi}$) ont mené à la mise en place d'un procédé en continu grâce auquel la conversion du xylose a été totale le tout accompagné d'un rendement en furfural de 70%. Les tests préliminaires effectués

sur une solution hémicellulosique de feuillus provenant d'un partenaire industriel ont donné des rendements en furfural atteignant 68% se rapprochant ainsi de ceux obtenus avec une solution de xylose commerciale. En comparaison (Tableau V-3), le procédé Westpro produisant la majorité du furfural actuel (~60%) a un rendement en furfural d'environ 50% pour une même concentration d'acide sulfurique en phase aqueuse de 15g/L [29]. De plus, le principal intrant de ce procédé est la rafle de maïs broyée dont seuls les pentoses sont valorisés, tandis que le procédé biphasique a été développé pour s'intégrer à des procédés de valorisation de la biomasse totale. Ainsi, une majorité de la matière carbonée est valorisée, diminuant ainsi la quantité d'effluents.

Tableau V-3: Comparatif des procédés Westpro et biphasique 1-pentanol/eau. [29]

| Procédé | Biphasique eau/1-pentanol | Westpro |
|----------------------------------|--|------------------------|
| Rendement en furfural | 68% | 50% |
| Temps de résidence | 2min | 5h |
| Température | 215°C | 160-165°C |
| Réactif utilisé | Solution d'hémicellulose post-fermentation | Rafles de maïs broyées |
| Concentration des réactifs | 75g/L d'eau | |
| Concentration d'acide sulfurique | 15g/L d'eau | 15g/L d'eau |
| Solvants | 1-pentanol/eau (ratio = 2) | Eau |
| Conversion des pentoses | 86-96% | - |

Le procédé Westpro doit également faire face à une production d'effluents acidifiés importante. Pour le procédé développé, la mise en place d'une unité de recyclage des phases aqueuse et organique serait à étudier afin de d'arriver à limiter la production d'effluents. L'utilisation d'un système biphasique présente des aspects positifs et négatifs pour le traitement du mélange produit. La récupération du furfural majoritairement présent en phase organique serait facilitée par une diminution du volume à traiter et le fait que l'azéotrope eau-furfural a une température d'ébullition inférieure au 1-pentanol, facilitant ainsi sa récupération par distillation. De plus, en l'absence de l'acide sulfurique qui catalyse les réactions de dégradation du furfural, les pertes en furfural lors de la distillation seraient limitées. Cependant, le coût qu'impliquerait la récupération du furfural présent dans la phase aqueuse ainsi que les possibles pertes en 1-pentanol lors de la récupération du furfural en phase organique seraient à évaluer. La viabilité

du projet pourrait être supportée par une étude sur l'impact du recyclage des phases aqueuses acides et organiques (après leur traitement) sur la réaction de conversion des pentoses en furfural et résidus solides dans le réacteur tubulaire continu. Dans le cas contraire, les rejets du procédé biphasique pourraient être supérieurs à ceux du procédé Westpro. Le procédé biphasique a un avantage supplémentaire sur le procédé Westpro, soit un temps de résidence considérablement inférieur (2min au lieu de 5h). Ainsi, bien que la température de réaction appliquée soit supérieure (210 au lieu de 160-165°C), ceci implique une diminution de la taille des infrastructures corrélée à leur coût.

V.4. Conclusion

L'objectif de cette étude était de tester, d'améliorer et d'adapter le mélange biphasique 1-pentanol/eau afin d'obtenir une conversion du xylose en furfural élevée. Au cours de l'étude, des choix ont été réalisés afin de limiter les coûts de production, d'investissement ainsi que l'impact environnemental du procédé. Les conditions réactionnelles ont pour cela été optimisées. Dans un premier temps au sein d'un réacteur batch, les temps et température réactionnels de 10min à 190°C conduisant à un rendement en furfural de plus de 67% ont été déterminés de même que le ratio volumique 1-pentanol/eau optimal de 2. De plus, la stabilité du 1-pentanol dans les conditions réactionnelles appliquées ainsi que son pouvoir d'extraction du furfural hors de la phase aqueuse ont été vérifiés. Environ 92% du furfural a été extrait par la phase organique pour un ratio volumique 1-pentanol/eau de 2. Ensuite, dans l'optique d'adapter le système à une production industrielle, l'étude a été réalisée dans un réacteur en continu. Cette évolution a amélioré le rendement en furfural de 67% à 70% et a montré la possibilité de trouver un compromis entre une réduction du temps de résidence de 10 à 2 minutes et une augmentation de la température de 190 à 215°C. Une fois l'impact des paramètres de température et de temps de résidence évalué, l'influence de la composition du mélange réactionnel d'une solution de xylose pur à une solution hémicellulosique synthétique contenant de l'arabinose, de l'acide acétique et du glycérol a été investiguée. Pour les deux solutions, le rendement en furfural ainsi que la conversion du xylose ou respectivement des pentoses ont été comparables. La présence d'acide acétique comme d'arabinose n'a pas eu d'impact clair sur la conversion des pentoses en furfural comparativement aux variations de températures. À terme, une solution de pentoses issus d'hémicelluloses dont les hexoses ont été préalablement

fermentés en éthanol (lui-même distillé), a remplacé la solution de xylose commercial ou celle synthétique. Un rendement molaire en furfural atteignant 68% a été obtenu pour une conversion des pentoses (arabinose et xylose) de 87% à 215°C pour un temps de résidence de 2min. Ceci est un résultat majeur du projet qui a permis de valider le procédé développé comparativement au procédé industriel Westpro (rendement en furfural de 50-60%). L'état du système a enfin été contrôlé une fois les conditions réactionnelles au sein du réacteur stabilisées. Les variations au sein du réacteur ont été estimées relativement faibles sans pour autant pouvoir conclure qu'un régime permanent au sein du réacteur a bien été atteint que le réacteur soit rempli ou non de billes en verre.

Un système de chauffe amélioré permettant de stabiliser plus efficacement et à plus haute température le réacteur permettrait d'assurer l'étude de l'influence des autres paramètres réactionnels sur la conversion du xylose en furfural. L'atteinte d'un régime permanent pourrait alors être vérifiée avec des conditions de chauffages stables. Ensuite, les expériences avec le mélange hémicellulosique réel dans le réacteur sans garnissage seraient à effectuer afin de déterminer si dans une telle situation la surpression occasionnée au bas du réacteur est limitée tout en conservant les résultats de conversion des pentoses en furfural.

Ultimement, les avantages apportés par rapport au procédé industriel majoritaire actuel Westpro, principalement un rendement en furfural supérieur (+18%) et un temps de résidence largement inférieur (de 150 fois), seront à temporiser par une étude sur l'extraction du furfural et le recyclage des phases.

CHAPITRE VI : CONCLUSIONS GÉNÉRALES

L'objectif global de ce projet est de développer une méthode de valorisation d'hémicelluloses en furfural par une réaction de déshydratation en milieu homogène. Afin d'augmenter le rendement en furfural de la réaction, un système biphasique émulsifié a été mis en place. Ce système a pour fonction de stabiliser rapidement le furfural produit hors de la phase aqueuse par la phase organique et en parallèle, l'émulsification a pour objectif d'améliorer le transfert du furfural entre les deux phases par une augmentation de la surface d'échange. Ainsi, la faible sélectivité du catalyseur homogène utilisé, l'acide sulfurique dilué (choisi pour son accessibilité et son prix) est compensée.

Les études préliminaires ont été réalisées dans un réacteur batch pour un meilleur contrôle sur les paramètres réactionnels à tester ainsi qu'une économie de produits. Dans un premier temps, le DMC a été utilisé comme solvant organique vert pour la réalisation des mélanges réactionnels. La température a été le premier paramètre évalué pour des conditions réactionnelles fixées de 1h de temps de résidence, une agitation de 400rpm, une pression initiale de 500psi d'azote et un mélange réactionnel de 150mL d'eau, DMC et méthanol (5/4/1), ainsi que d'acide sulfurique (10% massique par rapport à l'eau) et de xylose (50%). L'influence de la température s'est révélée déterminante et optimale à 180°C sur la conversion du xylose (99,4%), le rendement en furfural (58,5%) et la production de résidus insolubles (3,3%massiques). À une température inférieure à 180°C, soit 160°C, la conversion du xylose s'est avérée partielle (88,1%) et, en parallèle, l'augmentation de la température de 160°C à 200°C a induit une croissance de la production de résidus insolubles. Sur une plage de 0 à 90min, un temps de résidence de 30min a permis d'obtenir un rendement en furfural optimal de 62,6%, une conversion en xylose de 98,0% et une production de résidus insolubles de 1,2%. De même que pour la température, un temps de résidence inférieur à 30min conduit à une conversion partielle du xylose et l'augmentation du temps de résidence accroît la production de résidus insolubles. Le ratio de solvant a ensuite été évalué pour une température de 180°C et un temps de résidence de 30min. L'évaluation de l'influence du ratio eau/phase organique (DMC et méthanol aux proportions volumiques de 4 pour 1) de 0,4 à 0,6%vol. a mené à la conclusion que l'utilisation d'une phase organique permettait d'augmenter le rendement en furfural (de 60,3 à 63,1%) et de diminuer la production de résidus insolubles (de 0,8 à 2,6%). Cependant, le remplacement d'une partie du

DMC par du méthanol n'a pas été suffisant pour limiter l'hydrolyse du DMC en méthanol et dioxyde de carbone. Une étude plus poussée permettrait de déterminer s'il est possible de stabiliser le DMC notamment par un ajout préliminaire de CO₂ au lieu d'azote ou encore par l'utilisation d'un catalyseur plus sélectif. L'influence de la quantité d'acide sulfurique a, quant à elle, été testée de 7% à 13% et a abouti à des variations inférieures à 3% avec un rendement en furfural optimal (63%) à 10%. L'augmentation de la quantité d'acide a eu tendance à accroître la production de résidus insolubles et solubles en phase aqueuse. Des tests complémentaires sur une augmentation de la température et une diminution du temps de résidence ainsi que de la concentration en acide sulfurique pourraient mener à des rendements en furfural supérieurs ainsi qu'à une diminution de la production de composés secondaires.

Afin d'améliorer le système biphasique, l'influence d'un nouveau solvant organique plus stable dans les conditions réactionnelles appliquées, le 1-pentanol, a été investiguée dans des conditions similaires à celles testées précédemment avec le DMC. Le 1-pentanol a été choisi notamment pour sa capacité à créer des émulsions avec l'eau, sa température d'ébullition plus élevée que l'azéotrope furfural/eau ainsi que son impact environnemental moindre par rapport au toluène, solvant organique plus commun. De plus, il s'est avéré peu miscible avec la phase aqueuse et capable d'extraire 92% du furfural produit. Les tests réalisés sur les influences combinées de la température (de 180 à 220°C) et du temps de résidence (de 0 à 20min) ont mené à un rendement en furfural dans la phase organique maximal de 67% et une conversion totale en xylose pour une combinaison optimale de 190°C et 10min. Ensuite, l'influence du ratio 1-pentanol/eau a été évaluée pour des concentrations stables par rapport à la phase aqueuse puis pour une masse constante en xylose et acide sulfurique par rapport au volume réactionnel à des ratios respectivement de 1 à 3 et de 0,5 à 3. Ces études ont permis de mettre en évidence l'effet bénéfique du 1-pentanol sur la réaction en limitant la production de résidus insolubles et en favorisant la conversion du xylose en furfural malgré une augmentation de la concentration en phase aqueuse de xylose et d'acide sulfurique, une condition favorable à la production de résidus insolubles. Mais, un effet de dilution a été observé pour un ratio de 3 ainsi, un ratio de 2 a été conservé pour la suite des expérimentations.

Ces études effectuées dans le réacteur batch ont posé les bases du développement de ce procédé de production du furfural et ont abouti au dimensionnement d'un réacteur en continu de 75cm³. Ce réacteur a permis d'obtenir les résultats préliminaires nécessaires au dimensionnement d'un

prototype de plus grande envergure qui permettra de diminuer l'écart entre la production en continu actuelle à l'échelle laboratoire et celle souhaitée à l'échelle industrielle (1,25L/h de furfural). Il a permis d'identifier les verrous technologiques de ce procédé et de les résoudre.

Tout d'abord, une comparaison avec les résultats obtenus préalablement à l'aide du réacteur batch a été effectuée avec les mêmes paramètres (ratio 1-pentanol/eau de 2, 75% de xylose, 15% d'acide sulfurique, 190°C, 10min) et mène à une amélioration du rendement en furfural à plus de 70% pour une conversion totale du xylose. Une évolution du couple paramétrique temps de résidence/température à 2min/215°C a permis d'obtenir un rendement proche de 70% tout en diminuant drastiquement le volume réactionnel prévisionnel nécessaire pour une production de furfural à l'échelle industrielle. De plus, les rendements en furfural pourraient être améliorés avec une combinaison temps de résidence/température plus précise. Par exemple, la conversion du xylose a été totale pour un temps de résidence de 2min ainsi, une réduction du temps de résidence serait envisageable afin de diminuer les réactions secondaires. De même, des systèmes de chauffage (notamment à la vapeur) et de refroidissement plus efficaces pourraient aussi être envisagés afin de limiter le temps de résidence du mélange à des températures intermédiaires qui seraient plus favorables aux réactions secondaires.

Ensuite, l'application des conditions réactionnelles à une solution hémicellulosique synthétique puis réelle a montré des résultats encourageants dans des conditions opératoires similaires. Les hémicelluloses synthétiques ont permis de déterminer l'influence des constituants des hémicelluloses réelles sur la réaction mais, en définitive, n'ont pas abouti à une variation notable du rendement en furfural en fonction de la présence ou non d'arabinose ou/et d'acide acétique initialement mais plutôt en fonction de la température. L'application des conditions préalablement améliorées sur des solutions hémicellulosiques réelles a pour objectif d'inclure ce projet de valorisation des hémicelluloses dans celui plus global de valorisation global de la biomasse lignocellulosique. Les solutions hémicellulosiques réelles, majoritairement composées de xylose (47,2g/L), d'arabinose et d'acide lactique (2,8g/L), d'acide acétique (6,8g/L) et d'éthanol résiduel (14,6g/L), ont mené à des rendements en furfural atteignant 68% et des conversions des pentoses supérieures à 86%. Ces résultats représentent une amélioration par rapport au principal procédé industriel actuel (Westpro) dont les rendements en furfural sont d'environ 50-60%. Les résultats obtenus pourront être confirmés par des répétitions et la réalisation de l'expérience sur des durées plus longues qui permettraient de s'assurer de la

stabilité du système de production du furfural. Le développement de la méthode sur des solutions hémicellulosiques provenant de différentes biomasses lignocellulosiques permettrait d'évaluer lesquelles seraient à même d'être valorisées notamment en fonction de leur concentration initiale en sucres (pentose et autres) et en acides organiques. Cette étude pourra être réalisée dans un réacteur sans packing pour diminuer la perte de charge et ainsi la surpression due à l'élévation de la viscosité de la solution qui a pu être observée pendant les tests sur les hémicelluloses réelles. Le développement d'une méthode de recyclage des phases aqueuse et organique après une étape de traitement (telle que le réajustement du pH et la distillation du furfural respectivement) permettraient de vérifier un des avantages du système biphasique. Cet avantage est l'obtention de deux phases distinctes dont l'une (organique) contenant la majorité du furfural pourra être distillée et, l'autre (aqueuse) contenant l'acide pourra être recyclée. Cette méthode éviterait de devoir neutraliser la solution pour pouvoir distiller le furfural sans qu'il ne se dégrade ou de rejeter des effluents acidifiés ou bien d'ajouter un solvant d'extraction. Cependant, considérant qu'une portion de la phase aqueuse acide est miscible dans la phase organique, il est possible que des réactions secondaires aient lieu lors de la récupération du furfural par distillation. Des tests sur les phases organiques extraites pourraient confirmer ou infirmer cette hypothèse.

LISTE DES RÉFÉRENCES

- [1] P. McKendry, “Energy production from biomass (part 1): Overview of biomass,” *Bioresour. Technol.*, vol. 83, no. 1, pp. 37–46, 2002.
- [2] V. Grammont, “Les biocarburants à partir de ressources lignocellulosiques : Présentation des filières et identification des risques,” p. 30, 2006.
- [3] J. Yanowitz, E. Christensen, and R. McCormick, “Utilization of renewable oxygenates as gasoline blending components,” *Contract*, vol. 303, no. 47, pp. 275–300, 2011.
- [4] S. Yuanchun, *Biomass : To win the future*. 2013.
- [5] BPstats, “BP Statistical Review of World Energy,” *BP Stat. Rev. World Energy*, no. June, pp. 1–48, 2016.
- [6] A. Eisentraut, “Sustainable Production of second-generation biofuels,” 2010.
- [7] Ressources naturelles Canada, “Les marchés de l’énergie 2014-2015,” 2015.
- [8] StatCan, “<http://www.statcan.gc.ca/tables-tableaux/sum-som/102/cst01/trade37b-fra.htm>,” *Ventes de carburants destinés aux véhicules automobiles, par province et territoire*. [Online]. Available: <http://www.statcan.gc.ca/tables-tableaux/sum-som/102/cst01/trade37a-fra.htm>.
- [9] J.-M. Lavoie, R. Beauchet, V. Berberi, and M. Chornet, “Biorefining lignocellulosic Biomass via the feedstock impregnation rapid and sequential steam treatment,” *Biofuels Eng. Process Technol.*, pp. 687–714, 2008.
- [10] E. M. Rubin, “Genomics of cellulosic biofuels,” *Nature*, vol. 454, no. 7206, pp. 841–845, Aug. 2008.
- [11] Y. Sun and J. Cheng, “Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production : a review,” *Bioresour. Technol.*, vol. 83, no. 1, pp. 1–11, 2002.
- [12] M. Marinova, “Potentiel de valorisation des hémicelluloses dans le contexte de la bioraffinerie forestière,” *Biosourcé*, vol. 3, 2016.
- [13] P. F. H. Harmsen, M. M. Hackmann, and H. L. Bos, “Green building blocks for bio-based plastics,” *Biofuels, Bioprod. Biorefining*, vol. 8, no. 3, pp. 306–324, 2014.
- [14] Cascades Inc., “Cascades - Communiqués et nouvelles - Cascades annonce d’importants investissements dans un projet de bioraffinage à son usine de Cabano,” *Témiscouata-sur-le lac, Québec*, 2015.
- [15] A.-C. Doiseau, “Déshydratation catalytique du xylose en furfural,” *Claude Bernard Lyon 1*, 2014.
- [16] F. Peng, P. Peng, F. Xu, and R. Sun, “Fractional purification and bioconversion of hemicelluloses,” vol. 30, pp. 879–903, 2012.
- [17] D. Yasuda, “Modeling the conversion of arabinose to furfural,” *Oregon State University*, 1989.
- [18] V. Choudhary, S. I. Sandler, and D. G. Vlachos, “Conversion of Xylose to Furfural Using Lewis and Brønsted Acid Catalysts in Aqueous Media,” *ACS Catal.*, vol. 2, no. 9, pp. 2022–2028, Sep. 2012.
- [19] C. Schädel, A. Blöchl, A. Richter, and G. Hoch, “Quantification and monosaccharide composition of hemicelluloses from different plant functional types,” *Plant Physiol. Biochem.*, vol. 48, no. 1, pp. 1–8, 2010.
- [20] T. Ahmad, L. Kenne, K. Olsson, and O. Theander, “The formation of 2-furaldehyde and formic acid from pentoses in slightly acidic deuterium oxide studied by ¹H NMR spectroscopy,” *Carbohydr. Res.*, vol. 276, no. 2, pp. 309–320, 1995.

- [21] M. J. Antal, T. Leesomboon, W. S. Mok, and G. N. Richards, "Mechanism of formation of 2-furaldehyde from D-xylose," *Carbohydr. Res.*, vol. 217, pp. 71–85, 1991.
- [22] H. Rasmussen, H. R. Sørensen, and A. S. Meyer, "Formation of degradation compounds from lignocellulosic biomass in the biorefinery: sugar reaction mechanisms," *Carbohydr. Res.*, vol. 385, pp. 45–57, 2014.
- [23] V. Choudhary, S. Caratzoulas, and D. G. Vlachos, "Insights into the isomerization of xylose to xylulose and lyxose by a Lewis acid catalyst," *Carbohydr. Res.*, vol. 368, pp. 89–95, 2013.
- [24] R. F. L. Vinit Choudhary, Ana B. Pinar, Stanley I. Sandler, Dionisios G. Vlachos, "Xylose Isomerization to Xylulose and its Dehydration to Furfural in Aqueous Media," *Am. Chem. Soc.*, vol. 1, no. 22, pp. 1724–1728, 2011.
- [25] D.F. Root, J. F. Saeman, and J. F. Harris, "Chemical conversion of wood residues: part II: kinetics of the acid-catalyzed conversion of xylose to furfural," *For. Prod. J.*, vol. 9, pp. 58–65, 1959.
- [26] R. Weingarten, J. Cho, W. C. Conner, Jr., and G. W. Huber, "Kinetics of furfural production by dehydration of xylose in a biphasic reactor with microwave heating," *Green Chem.*, vol. 12, no. 8, p. 1423, 2010.
- [27] TransFurans Chemicals, "Physical properties of furfural."
- [28] International Furan Chemicals B.V., "Safety Data Sheet : Furfural," Gorinchem, The Netherlands, 2015.
- [29] K. J. Zeitsch, *The chemistry and technology of furfural and its many by-products*, Sugar Seri. Amsterdam: Elsevier Science, 2000.
- [30] M. J. Climent, A. Corma, and S. Iborra, "Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels," *Green Chem.*, vol. 16, no. 2, pp. 516–547, 2014.
- [31] A. S. Mamman, J. Lee, Y Kim, I. T. Hwang, N. Park, Y. K. Hwang, J. Chang, "Furfural: Hemicellulose/xylose- derived biochemical," pp. 438–454, 2008.
- [32] Department of Energy (DOE), *Alternative Fuel Transportation Program; P-series fuels*. États-Unis, 1999.
- [33] R. Mariscal and M. Ojeda, "Environmental Science molecule for the synthesis of chemicals and fuels," *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, pp. 1144–1189, 2016.
- [34] K. Lamminpää, J. Ahola, and J. Tanskanen, "Kinetics of furfural destruction in a formic acid medium," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 104, pp. 60243–60248, 2014.
- [35] R. Karinen, K. Vilonen, and M. Niemelä, "Biorefining : Heterogeneously Catalyzed Reactions of Carbohydrates for the Production of Furfural and Hydroxymethylfurfural," pp. 1002–1016, 2011.
- [36] K. Yan, G. Wu, T. Lafleur, and C. Jarvis, "Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 38, pp. 663–676, 2014.
- [37] J.-F. Morin, "Etude de la déshydratation des pentoses dans un réacteur tubulaire visant la production de furfural en milieu biphasique," Université de Sherbrooke, 2008.
- [38] B. Danon, W. Hongsiri, L. van der Aa, and W. de Jong, "Kinetic study on homogeneously catalyzed xylose dehydration to furfural in the presence of arabinose and glucose," *Biomass and Bioenergy*, vol. 66, no. 0, pp. 364–370, 2014.
- [39] O. Yemiş and G. Mazza, "Acid-catalyzed conversion of xylose, xylan and straw into

- furfural by microwave-assisted reaction,” *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 15, pp. 7371–7378, 2011.
- [40] M. J. Campos Molina, R. Mariscal, M. Ojeda, and M. López Granados, “Cyclopentyl methyl ether: A green co-solvent for the selective dehydration of lignocellulosic pentoses to furfural,” *Bioresour. Technol.*, vol. 126, pp. 321–327, 2012.
- [41] W. Wang *et al.*, “An efficient process for dehydration of xylose to furfural catalyzed by inorganic salts in water / dimethyl sulfoxide system,” *Chinese J. Catal.*, vol. 35, no. 5, pp. 741–747, 2014.
- [42] R. O’Neill, M. N. Ahmad, L. Vanoye, and F. Aiouache, “Kinetics of aqueous phase dehydration of xylose into furfural catalyzed by ZSM-5 zeolite,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, no. 9, pp. 4300–4306, 2009.
- [43] W. De Jong and G. Marcotullio, “Overview of Biorefineries based on Co-Production of Furfural, Existing Concepts and Novel Developments,” *Int. J. Chem. React. Eng.*, vol. 8, no. A69, pp. 1–24, 2010.
- [44] “Furfural Market | DalinYebo: Biomass to Chemicals & Energy.” [Online]. Available: <http://dalinyebo.com/furfuralmarket>. [Accessed: 16-Apr-2018].
- [45] K. J. Zeitsch, “Process for the Manufacture of Furfural,” 2004.
- [46] H. J. Brownlee, “Furfural Manufacture from Oat Hulls1: I—A Study of the Liquid-Solid Ratio,” *Ind. Eng. Chem.*, vol. 19, no. 3, pp. 422–424, 1927.
- [47] J. Q. Li, “The Chemistry and Technology of Furfural and its Many By-products,” *Chem. Eng. J.*, vol. 81, no. 1–3, pp. 338–339, Jan. 2001.
- [48] W. Yang, P. Li, D. Bo, and H. Chang, “The optimization of formic acid hydrolysis of xylose in furfural production,” *Carbohydr. Res.*, vol. 357, pp. 53–61, 2012.
- [49] M. Dashtban, A. Gilbert, and P. Fatehi, “Production of Furfural: Overview and Challenges Production of Furfural: Overview and Challenges,” *Research gate*, no. August, 2015.
- [50] D. T. Win, “Furfural – Gold from Garbage,” *Assumpt. Univ. J. Technol.*, vol. 8, no. 4, pp. 185–190, 2005.
- [51] I. Agirrezabal-Telleria, I. Gandarias, and P. L. Arias, “Heterogeneous acid-catalysts for the production of furan-derived compounds (furfural and hydroxymethylfurfural) from renewable carbohydrates: A review,” *Catal. Today*, vol. 234, pp. 42–58, 2014.
- [52] C. M. Cai, T. Zhang, R. Kumar, and C. E. Wyman, “Integrated furfural production as a renewable fuel and chemical platform from lignocellulosic biomass,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 89, no. 1, pp. 2–10, 2014.
- [53] B. S. Kim *et al.*, “Kinetic study of the dehydration of D -xylose in high temperature water,” pp. 267–277, 2011.
- [54] X. Hu, C. Lievens, and C. Z. Li, “Acid-catalyzed conversion of xylose in methanol-rich medium as part of biorefinery,” *ChemSusChem*, vol. 5, no. 8, pp. 1427–1434, 2012.
- [55] T. Sako, T. Tagushi, T. Sugeta, N. Nakazawa, O. Teiji, and H. Toshihiko, “Kinetic study of furfural formation accompanying supercritical carbon dioxide extraction,” *J. Chem. Eng. Japan*, vol. 25, no. 4, pp. 372–377, 1992.
- [56] T. L.-K. Yong, N. Mohamad, and N. N. M. Yusof, “Furfural Production from Oil Palm Biomass Using a Biomass-derived Supercritical Ethanol Solvent and Formic Acid Catalyst,” *Procedia Eng.*, vol. 148, pp. 392–400, 2016.
- [57] C. Rong, X. Ding, Y. Zhu, Y. Li, L. Wang, Y. Qu, X. Ma, and Z. Wang, “Production of furfural from xylose at atmospheric pressure by dilute sulfuric acid and inorganic salts,”

- Carbohydr. Res.*, vol. 350, pp. 77–80, 2012.
- [58] L. Zhang, G. Xi, J. Zhang, H. Yu, and X. Wang, “Efficient catalytic system for the direct transformation of lignocellulosic biomass to furfural and 5-hydroxymethylfurfural,” *Bioresour. Technol.*, vol. 224, pp. 656–661, 2017.
- [59] T. vom Stein, P. M. Grande, W. Leitner, and P. Domínguez de María, “Iron-catalyzed furfural production in biobased biphasic systems: From pure sugars to direct use of crude xylose effluents as feedstock,” *ChemSusChem*, vol. 4, no. 11, pp. 1592–1594, 2011.
- [60] W. Yang, P. Li, D. Bo, H. Chang, X. Wang, and T. Zhu, “Optimization of furfural production from d-xylose with formic acid as catalyst in a reactive extraction system,” *Bioresour. Technol.*, vol. 133, pp. 361–369, 2013.
- [61] L. Zhang, G. Xi, K. Yu, H. Yu, and X. Wang, “Furfural production from biomass-derived carbohydrates and lignocellulosic residues via heterogeneous acid catalysts,” *Ind. Crops Prod.*, 2017.
- [62] J. van Buijtenen, J.-P. Lange, L. Espinosa Alonso, W. Spiering, R. F. Polmans, and R. J. Haan, “Furfural production by ‘acidic steam stripping’ of lignocellulose,” *ChemSusChem*, vol. 6, no. 11, pp. 2132–2136, 2013.
- [63] I. Agirrezabal-Telleria, A. Larreategui, J. Requies, M. B. Güemez, and P. L. Arias, “Furfural production from xylose using sulfonic ion-exchange resins (Amberlyst) and simultaneous stripping with nitrogen,” *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 16, pp. 7478–7485, 2011.
- [64] G. Marcotullio and W. De Jong, “Chloride ions enhance furfural formation from d-xylose in dilute aqueous acidic solutions,” *Green Chem.*, vol. 12, no. 10, p. 1739, 2010.
- [65] D. W. Rackemann, J. P. Bartley, and W. O. S. Doherty, “Methanesulfonic acid-catalyzed conversion of glucose and xylose mixtures to levulinic acid and furfural,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 52, pp. 46–57, 2014.
- [66] F. Tao, H. Song, and L. Chou, “Efficient process for the conversion of xylose to furfural with acidic ionic liquid,” *Can. J. Chem.*, vol. 89, no. 1, pp. 83–87, 2011.
- [67] L. Zhang, H. Yu, P. Wang, and Y. Li, “Production of furfural from xylose, xylan and corncob in gamma-valerolactone using FeCl₃·6H₂O as catalyst,” *Bioresour. Technol.*, vol. 151, pp. 355–360, 2014.
- [68] L. Zhang, H. Yu, P. Wang, H. Dong, and X. Peng, “Conversion of xylan, D-xylose and lignocellulosic biomass into furfural using AlCl₃ as catalyst in ionic liquid,” *Bioresour. Technol.*, vol. 130, pp. 110–116, 2013.
- [69] J. B. Binder, J. J. Blank, A. V. Cefali, and R. T. Raines, “Synthesis of furfural from xylose and xylan,” *ChemSusChem*, vol. 3, no. 11, pp. 1268–1272, 2010.
- [70] L. Zhang, H. Yu, and P. Wang, “Solid acids as catalysts for the conversion of D-xylose, xylan and lignocellulosics into furfural in ionic liquid,” *Bioresour. Technol.*, vol. 136, pp. 515–521, 2013.
- [71] S. J. You and E. D. Park, “Effects of dealumination and desilication of H-ZSM-5 on xylose dehydration,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 186, pp. 121–129, 2014.
- [72] A. S. Dias, S. Lima, D. Carriazo, V. Rives, M. Pillinger, and A. A. Valente, “Exfoliated titanate, niobate and titanoniobate nanosheets as solid acid catalysts for the liquid-phase dehydration of d-xylose into furfural,” *J. Catal.*, vol. 244, no. 2, pp. 230–237, Dec. 2006.
- [73] A. S. Dias, S. Lima, M. Pillinger, and A. A. Valente, “Acidic cesium salts of 12-tungstophosphoric acid as catalysts for the dehydration of xylose into furfural,” *Carbohydr. Res.*, vol. 341, no. 18, pp. 2946–2953, 2006.

- [74] B. Abismaïl, J. P. Canselier, A. M. Wilhelm, H. Delmas, and C. Gourdon, "Emulsification by ultrasound: Drop size distribution and stability," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 6, no. (1-2), pp. 75–83, 1999.
- [75] K. Schroën, M. Ferrando, S. de Lamo-Castellví, S. Sahin, and C. Güell, "Linking findings in microfluidics to membrane emulsification process design: The importance of wettability and component interactions with interfaces," *Membranes (Basel)*, vol. 6, no. 2, 2016.
- [76] M. A. Neves, I. Kobayashi, and M. Nakajima, "Development of Microchannel Emulsification Technology for Monodispersed Soybean and Olive Oil-in-Water Emulsions," *J. Arid L. Stud.*, vol. 100, pp. 97–100, 2009.
- [77] J. Floury, J. Legrand, and A. Desrumaux, "Analysis of a new type of high pressure homogeniser. Part B. study of droplet break-up and re-coalescence phenomena," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 59, no. 6, pp. 1285–1294, 2004.
- [78] F. Theron, "Conception et mise en oeuvre d'un procédé intensifié continu de microencapsulation par polycondensation interfaciale," *Génie des Procédés l'environnement*, 2009.
- [79] C. Pétrier, N. Gondrexon, and P. Boldo, "Ultrasons et sonochimie," *Tech. l'ingénieur*, vol. 33, no. 0, pp. 0–15, 2008.
- [80] A. Cucheval and R. C. Y. Chow, "A study on the emulsification of oil by power ultrasound," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 15, no. 5, pp. 916–920, 2008.
- [81] Special Metals Corporation, *High-Performance Alloys for Resistance to Aqueous Corrosion*. 2000.
- [82] A. S. Dias, M. Pillinger, and A. A. Valente, "Dehydration of xylose into furfural over micro-mesoporous sulfonic acid catalysts," *J. Catal.*, vol. 229, no. 2, pp. 414–423, 2005.
- [83] I. Agirrezabal-Telleria, F. Hemmann, C. Jäger, P. L. Arias, and E. Kemnitz, "Functionalized partially hydroxylated MgF₂ as catalysts for the dehydration of d-xylose to furfural," *J. Catal.*, vol. 305, pp. 81–91, 2013.
- [84] B. Pholjaroen, N. Li, Z. Wang, A. Wang, and T. Zhang, "Dehydration of xylose to furfural over niobium phosphate catalyst in biphasic solvent system," *J. Energy Chem.*, vol. 22, no. 6, pp. 826–832, 2013.
- [85] X. Hu, R. J. M. Westerhof, D. Dong, L. Wu, and C. Li, "Acid-Catalyzed Conversion of Xylose in 20 Solvents: Insight into Interactions of the Solvents with Xylose, Furfural, and the Acid Catalyst," 2014.
- [86] S.-H. Pyo, J. Hoon Park, T. Chang, and R. Hatti-Kaul, "Dimethyl carbonate as a green chemical," *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, vol. 5, pp. 61–66, 2017.
- [87] Hongkong Baijin International Trading Co. Ltd., "China Organic synthesis intermediate, Dimethyl carbonate 99.9%." [Online]. Available: <http://hkbaijin.en.made-in-china.com/product/eXxnoukPbMcV/China-Organic-synthesis-intermediate-Dimethyl-carbonate-99-9-.html>. [Accessed: 09-Nov-2017].
- [88] S. K. Kabra, E. Turpeinen, R. L. Keiski, and G. D. Yadav, "Direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide: A thermodynamic and experimental study," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 117, pp. 98–107, 2016.
- [89] S. Le Guenic, F. Delbecq, C. Ceballos, and C. Len, "Journal of Molecular Catalysis A : Chemical Microwave-assisted dehydration of D -xylose into furfural by diluted inexpensive inorganic salts solution in a biphasic system," *Journal Mol. Catal. A, Chem.*, vol. 410, pp. 1–7, 2015.

- [90] Q. Jing and X. Lü, "Kinetics of Non-catalyzed Decomposition of D-xylose in High Temperature Liquid Water," *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 15, no. 5, pp. 666–669, 2007.
- [91] K. Lamminpää, J. Ahola, and J. Tanskanen, "Kinetics of xylose dehydration into furfural in formic acid," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 18, pp. 6297–6303, 2012.
- [92] Wonda Business and Technology Services, "Furfural Chemicals and Biofuels from Agriculture," 2006.
- [93] N. U.S. National Library of Medicine, "TOXNET Toxicology data network," *HSDB: RESVERATROL*, 2013. [Online]. Available: <https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/71-41-0>. [Accessed: 17-Oct-2017].
- [94] S. Le Guenic, F. Delbecq, C. Ceballos, and C. Len, "Microwave-assisted dehydration of D-xylose into furfural by diluted inexpensive inorganic salts solution in a biphasic system," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 410, 2015.
- [95] J. Damay, I. Z. Boboescu, X. Duret, O. Lalonde, and J. M. Lavoie, "A novel hybrid first and second generation hemicellulosic bioethanol production process through steam treatment of dried sorghum biomass," *Bioresour. Technol.*, vol. 263, no. February, pp. 103–111, 2018.