

Vers la déconstruction du bois en petites molécules : le potentiel des solvants organiques supercritiques

Résumé Les solvants organiques utilisés en conditions supercritiques constituent une multitude de milieux réactionnels dotés de pouvoirs solvants modulables, qui dépendent de la nature du solvant utilisé pur ou en mélange et des paramètres physiques modulés par la température et la pression. Appliqués à la déconstruction du bois, on entrevoit la possibilité de dépolymériser préférentiellement les composantes carbohydrates ou lignines. Ces conditions, couplées à l'emploi d'une catalyse hétérogène chimique, pourraient permettre la formation sélective de familles de petites molécules issues de la dépolymérisation contrôlée des composantes du bois. Cet article présente le potentiel et les limitations de cette voie.

Mots-clés Solvants organiques supercritiques, fractionnement sélectif du bois, catalyse hétérogène.

Abstract Towards the deconstruction of wood into small molecules: the potential of supercritical organic solvents-heterogeneous catalysis coupling

Organic solvents used under supercritical conditions constitute a wide variety of reaction media with adjustable solvent powers, which depend on the nature of the solvent used pure or as a mixture and on their physical parameters modulated by the temperature and the pressure. Applied to wood deconstruction, we can expect the possibility of preferential depolymerization of the carbohydrate or lignin components. These conditions, coupled with the use of heterogeneous chemical catalysis, could allow the selective formation of families of small molecules resulting from the controlled depolymerization of wood components. The potential and limitations of this pathway are presented in this article.

Keywords Supercritical organic solvents, wood selective fractionation, heterogeneous catalysis.

De la biomasse lignocellulosique brute en produits chimiques

La dure réalité de l'année 2022 nous a montré que notre dépendance au gaz et autres ressources pétrolières se transforme en arme de guerre. Cette crise énergétique révèle l'urgence des pays de disposer d'énergies renouvelables, gages de leur indépendance, qui répondront aussi à l'urgence climatique. Alors que l'usage des biomasses lignocellulosiques non alimentaires nous promettait de limiter cette dépendance aux énergies fossiles, on peut faire le dur constat

que deux décennies de recherche n'ont pas permis de dégager une place significative à la biomasse dans le mixte des énergies renouvelables sur lesquelles nous pouvons compter aujourd'hui.

Le défi est difficile en raison de la complexité de la biomasse lignocellulosique, solide constitué de biopolymères différents, à base de carbohydrates (cellulose et hémicelluloses) ou à base phénolique, la lignine (*figure 1*). Ces biopolymères sont imbriqués et liés par liaisons hydrogènes et covalentes, ce qui confère à la biomasse lignocellulosique (BLC) une très grande résistance. Cette matière première solide renferme de fait

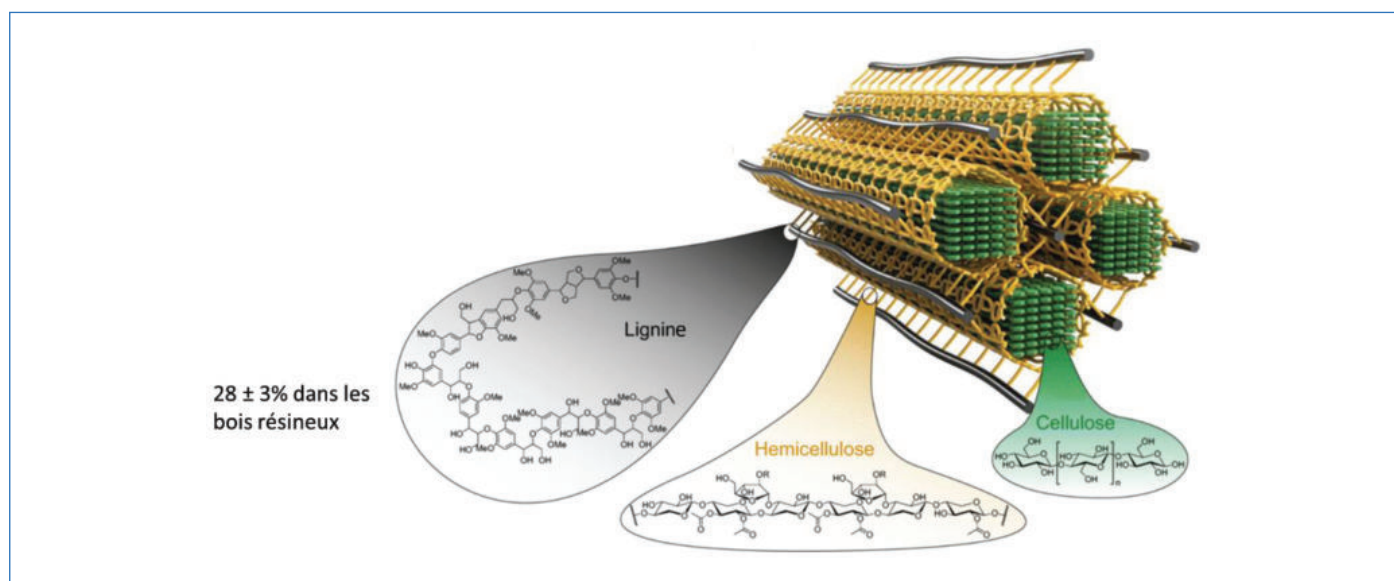


Figure 1 - La biomasse lignocellulosique (bois) : une matière première complexe renfermant trois substrats différents aux niveaux structures, compositions, polarités et résistances : hémicellulose, cellulose et lignine.

trois substrats différents aux niveaux structures, compositions, polarités et résistances.

Les sucres et les composés aromatiques renfermés dans ces substrats peuvent être convertis en divers produits liquides incluant des bases carburants et autres petites molécules.

Dans ce domaine, la catalyse hétérogène est considérée comme un outil puissant pour développer des procédés plus éco-efficaces et améliorer les sélectivités des transformations. Cependant, la viabilité des procédés dépend aussi de l'utilisation d'une source de carbone abondante et bon marché, comme les déchets issus de la BLC.

La pyrolyse et la liquéfaction sont les deux procédés thermo-chimiques qui produisent des liquides directement à partir de biomasse solide. Si des biohuiles (liquides ayant une valeur énergétique mais nécessitant des post-traitements) sont obtenues par ces deux voies, seule la liquéfaction permet de produire directement et plus ou moins sélectivement des familles de petites molécules liquides de plus forte valeur ajoutée. La liquéfaction reste la voie la moins explorée des deux. Elle consiste en une dégradation thermique de la biomasse solide dans un solvant dense (état liquide ou supercritique) à des températures intermédiaires (250-450 °C) et sous pression (> 1 MPa). L'eau surchauffée ou des solvants organiques tels que les alcools sont les plus utilisés.

La transformation directe de la cellulose isolée par catalyse hétérogène a constitué une étape dans ce domaine, marquée par les travaux de Fukuoka et Dhepe en 2006 [1], qui ont montré qu'un catalyseur solide, Pt/Al₂O₃, permettait la formation directe de sorbitol. L'étape suivante a été l'emploi de biopolymères natifs, non isolés, afin de s'affranchir des étapes coûteuses de fractionnement. Le paradigme était que la lignine ou l'hémicellulose pouvait limiter l'efficacité du catalyseur solide pour les raisons suivantes :

- l'accessibilité à la cellulose, enrobée dans ces deux biopolymères, serait limitée ;

- dans les conditions sévères de conversion de la cellulose, fraction la plus récalcitrante du bois, on pourrait s'attendre à une conversion non contrôlée des deux fractions les plus fragiles du bois, lignine et hémicellulose, en produits lourds de recondensation. Ces dépôts carbonés conduiraient à un empoisonnement du catalyseur solide plus important.

Les avantages en faveur de la conversion directe des biopolymères natifs du bois découlent de l'hypothèse que les composants natifs du bois, dans leur structure originale, pouvaient être plus réactifs et plus sélectivement convertis. En effet, il est maintenant généralement accepté que les procédés de fractionnement et d'isolement des composantes du bois modifient leurs structures originales et peuvent les rendre plus récalcitrants. Les exemples de travaux partant de biomasse brute pour produire des familles de petites molécules au moyen de catalyses hétérogènes sont plus récents. Ils sont marqués par les travaux pionniers de T. Zhang sur la formation directe de propylène et éthylène glycols (~ 50 % de rendement par rapport aux carbohydrates) en phase aqueuse au moyen de catalyseurs de types carbures métalliques [2]. Des approches plus récentes, nommées « lignin first », transforment la lignine native en dérivés phénoliques, tout en préservant une partie carbohydrate du bois à l'état solide. Ces procédés sont mis en œuvre en milieu solvants alcooliques, sous pression d'hydrogène et en présence de catalyseurs métalliques [3].

Une stratégie de liquéfaction attire de plus en plus d'intérêt au moyen de fluides supercritiques (SC) [4], dont l'eau SC ou les solvants organiques tels que les alcools SC. Les fluides SC ont des propriétés de solvation et d'extraction uniques en raison de leur diffusivité de type gaz et de leur densité de type liquide, qui peuvent leur conférer une capacité à dissoudre les matériaux non solubles dans les solvants usuels (voir encadré). Par conséquent, ces fluides sont de bons candidats pour la liquéfaction de la biomasse solide. Dans ce domaine, l'eau SC a déjà fait l'objet d'efforts soutenus de recherche, l'eau étant considérée comme un solvant « vert » par excellence. Cependant, l'eau SC présente des inconvénients qui découlent des conditions expérimentales sévères liées à ses coordonnées critiques élevées (T_c = 374 °C, P_c = 220 Atm) couplées à la solubilité limitée des produits organiques formés dans le milieu réactionnel aqueux refroidi à température ambiante. En effet, le procédé de liquéfaction implique la transformation des biopolymères solubilisés par des réactions de coupure C-O ou C-C suivies de l'élimination d'atomes d'oxygène par déshydratation, décarboxylation... Cela produit des composés liquides moins polaires, de solubilité limitée dans l'eau liquide.

Les solvants organiques SC présentent certains avantages par rapport à l'eau SC : en premier lieu, des coordonnées critiques plus basses, voire très basses pour les gaz liquéfiés (voir tableau) et aussi une meilleure capacité à mieux solubiliser les produits issus de la déconstruction de la biomasse.

La séparation des produits liquides obtenus en solvants organiques est aussi facilitée. Si l'eau SC favorise des produits de types acides carboxyliques ou glycols dont la séparation du milieu aqueux reste un verrou, les solvants organiques supercritiques de types alcools ou oléfines, appelés aussi solvants réactifs, permettent la fonctionnalisation des dérivés issus de la biomasse sous forme d'esters, d'éther, d'acétals. Ces composés sont facilement séparables par les techniques usuelles de séparation comme la distillation. L'emploi de gaz liquéfiés, comme le CO₂, d'alcanes et alcènes légers [5], les foranes... présentent de surcroît l'avantage majeur de pouvoir être séparés facilement des produits de liquéfaction par simple détente, ce qui assure aussi leur recyclage indispensable.

Les solvants organiques supercritiques appliqués à la valorisation

La littérature relative au comportement des matériaux lignocellulosiques au contact des fluides organiques SC devient de plus en plus abondante. Elle couvre les aspects extraction, modification à cœur du bois, liquéfaction totale et fractionnement sélectif [4]. Les premières études sur l'interaction des fluides organiques SC avec les matières lignocellulosiques, en 1930, se sont concentrées sur l'extraction de constituants de faible poids moléculaire à partir de matières végétales [6]. Si les gaz liquéfiés sont appliqués en extraction, aujourd'hui le CO₂ SC s'est imposé, étant facilement accessible avec une technologie bien établie et par le fait que le CO₂ est un composé non toxique et peu coûteux. Dans l'industrie agro-alimentaire, le procédé d'extraction de la caféine par le dioxyde de carbone en conditions supercritiques est un exemple d'application industrielle des fluides supercritiques [7]. Pour les applications d'extraction, des températures proches de la température critique sont privilégiées et une règle générale existe : les capacités d'extraction d'un fluide SC

Propriétés des fluides supercritiques : un pouvoir solvant modulable par effets physiques et chimiques

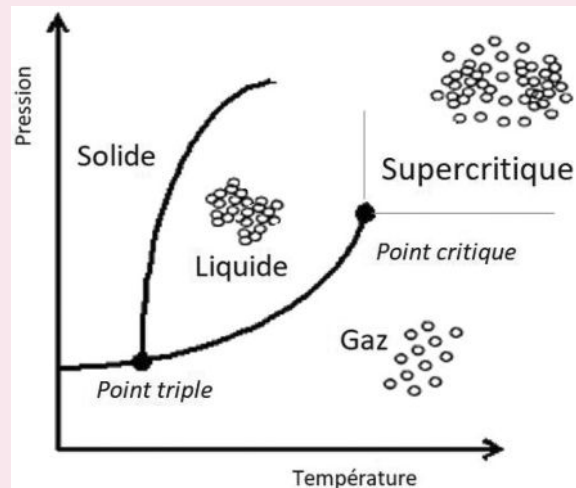


Diagramme de phase d'un corps pur.

Quand deux molécules s'approchent l'une de l'autre en milieu fluide, dans le cas d'une densité suffisante de molécules, il peut y avoir phénomène de condensation. C'est l'état liquide : à basse température, les forces d'interaction moléculaires sont supérieures à l'énergie cinétique moyenne des molécules. À l'état gazeux, à température élevée, l'énergie cinétique des molécules est supérieure aux forces d'interaction et le mouvement des molécules est libre. Il existe une température au-delà de laquelle l'augmentation de densité (ou de pression) ne peut plus entraîner de phénomènes de condensation. On parle alors de fluide supercritique (SC). À l'état supercritique, quelques molécules se déplacent librement et d'autres molécules s'associent en clusters, formant des clusters entre molécules de solvant. Ou bien, quand les forces d'interaction solvant-soluté sont supérieures aux forces d'interaction solvant-solvant, il y a formation d'un cluster de solvant autour du soluté, phénomène à l'origine des propriétés de solvation des fluides SC. La phase supercritique n'est pas homogène, les clusters se forment et se dissipent sans cesse [20].

Ainsi, au-dessus de la température critique et de la pression critique, les états gazeux et liquide ne sont plus distincts et il ne reste qu'une seule phase. En se rapprochant du point critique, le liquide devient moins dense à cause de la température élevée et le gaz plus dense à cause de la pression élevée, si bien que ces phases finissent par n'en former plus qu'une. Les fluides supercritiques

possèdent des propriétés intermédiaires entre celles d'un liquide (haute densité) et celles d'un gaz (haute diffusivité et faible viscosité), qui en font d'excellents solvants d'extraction.

Les densités des fluides SC sont relativement élevées et se rapprochent de celles des liquides à pression élevée. Quant à la diffusivité et la viscosité, les valeurs sont assez proches du gaz. Une forte diffusivité va améliorer le transfert de matière et une faible viscosité assurera un mélange plus intense. Beaucoup de propriétés sont reliées à la densité, qui dépend de la nature chimique du fluide et de la pression. C'est le cas notamment du pouvoir solvant qui peut être quantifié par le paramètre d'Hildebrand δ , qui caractérise les forces de cohésion moléculaires par unité de volume, et qui évolue dans le domaine SC avec la densité du fluide SC et donc la pression [21]. Un accroissement de la densité et de la pression favorise le pouvoir de solvation. La densité, le coefficient de diffusion et la viscosité sont des paramètres essentiels qui régissent le pouvoir d'extraction des fluides SC. La température et la pression peuvent être ajustées pour réguler ces propriétés physiques dans la région SC. Il est possible d'estimer les propriétés des fluides supercritiques, purs ou en mélange, en faisant appel à des modèles thermodynamiques [16].

Les propriétés des fluides supercritiques peuvent être modifiées de façon importante en jouant légèrement sur les conditions opératoires près du point critique, et une combinaison optimale entre pouvoir solvant (densité élevée) et propriétés de transport (forte diffusivité et faible viscosité) peut être établie [22]. Pour les solvants polaires, on peut également ajuster la constante diélectrique de cette façon. En ajoutant au CO₂ SC un co-solvant polaire (méthanol, éthanol, diméthyl-éther...) même en faible quantité, on peut ainsi sensiblement augmenter son pouvoir de solvation. L'eau, à température et pression ambiante, est un très mauvais solvant pour les produits organiques. En revanche, l'eau SC est un excellent solvant pour ces composés, avec des propriétés de solvation à 300 °C comparables à celles de l'acétone à 25 °C [23].

Il est aussi important de souligner que la tension superficielle nulle des fluides SC permet une pénétration facile dans les pores de matériaux poreux tels que le bois.

Corps pur	Tc (°C)	P (Atm)	Corps pur	T (°C)	Pc (Atm)
eau	374,0	220,0	n-pentane	196,7	33,0
CO ₂	31,1	73,9	n-butane	152,1	37,0
NH ₃	132,8	112,8	isobutène	144,9	39,5
acétone	235,5	47,6	propane	96,8	41,9
méthanol	240,0	79,5	éthylène	9,3	49,7
éthanol	243,0	63,8	CHF ₃	26,3	47,9
butan-2-ol	263,0	41,0	diméthyl-éther	127,1	53,0

Tableau - Pressions et températures critiques de corps purs utilisés comme solvants supercritiques. (Base de données du logiciel Simulis, ProSim).

augmentent avec la pression. Un autre domaine a fait l'objet d'efforts de recherche soutenus : la liquéfaction totale de la biomasse solide en liquide à valeur énergétique (biohuile) ou petites molécules [8-9]. On voit aussi apparaître un intérêt pour la modification du bois à cœur par un composé organique au moyen de solvants supercritiques [4]. Bien plus rarement, le fractionnement sélectif des composantes du bois est abordé [10-12].

Fractionnement sélectif des biopolymères : peu d'avancée depuis les années 1970

Il est attendu de la théorie de Hildebrand que la solubilité d'un composé est maximale lorsque le paramètre de solubilité du solvant correspond à celui du soluté. On entrevoit là un outil vers le fractionnement sélectif des biopolymères du bois, de structure, composition et polarité différentes. En accord

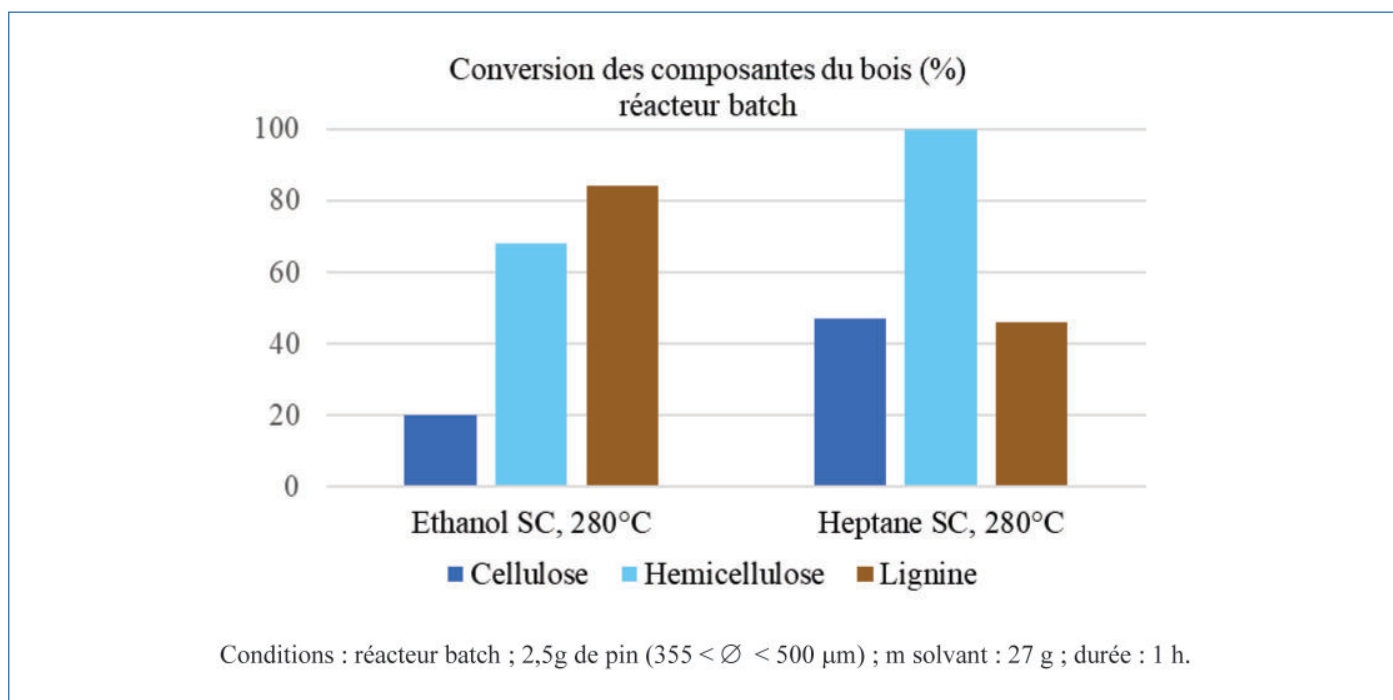


Figure 2 - Fractionnement des composantes du bois en milieu éthanol SC et n-heptane SC à 280 °C en réacteur batch : déconstruction inattendue des carbohydrates par le n-heptane SC, et déconstruction parallèle de la lignine et de l'hémicellulose par l'éthanol SC.

avec ce principe, l'eau et des solvants organiques liquides peuvent dépolymériser et liquéfier préférentiellement les composantes carbohydrates ou lignine du bois. L'eau surchauffée à 190 °C est à même de dépolymériser l'hémicellulose et la cellulose de la sciure de bois brute en acide lactique en présence d'un catalyseur acide de Lewis en préservant la fraction lignine [13]. À l'opposé, les procédés dénommés « lignin first » qui mettent en œuvre des alcools en phase liquide voire subcritiques, permettent de dépolymériser et liquéfier la lignine en monomères phénoliques en présence d'une catalyse métallique, tout en préservant la composante carbohydrate dans le résidu solide [3]. L'utilisation de solvants organiques supercritiques de nature chimique différente apparaît comme un outil unique pour tenter de déconstruire sélectivement le bois. En phase supercritique, de rares articles décrivent le fractionnement sélectif des composantes du bois, surtout en utilisant des solvants autres que les alcools, et des désaccords existent. Très probablement, cela s'explique par la difficulté de l'analyse compositionnelle du résidu solide qui contient, en plus de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine non converties, des produits carbonés solides issus de réactions de recondensation des fragments des oligomères. Seule la maîtrise de l'analyse compositionnelle du résidu solide permet de déterminer la conversion de chacune des composantes du bois, et ce verrou est peu relaté dans la littérature [14]. Dans ce domaine, l'équipe de J. Metzger a réalisé des travaux précurseurs en 1979 [10]. Au moyen d'un réacteur semi-continu contenant un lit fixe de sciure de bois, ils ont étudié l'aptitude d'une large gamme de solvants organiques supercritiques à fractionner sélectivement les composantes du bois de bouleau. Les solvants SC étudiés dans des conditions identiques de température et pression sont l'éther, le n-pentane, le propan-2-ol, l'acétone, le méthanol, l'acétate d'éthyle, le butan-2-ol et le propan-1-ol. Ils ont confirmé que les alcools avaient une préférence pour la délignification. Par contre, contre toute attente, ils ont montré que le n-pentane supercritique favorise la liquéfaction des

carbohydrates, tout comme les éthers et les esters supercritiques. Plus récemment, nous avons pu confirmer, en réacteur batch en conditions isothermes à 280 °C, le comportement inattendu du n-heptane SC pour déconstruire préférentiellement les composantes carbohydrates du pin, et confirmer aussi l'aptitude de l'éthanol pour délignifier le pin. Cependant, il s'avère que cela se fait parallèlement à la déconstruction de la composante carbohydrate la plus fragile, l'hémicellulose (figure 2). Le devenir de la composante hémicellulose est peu relaté dans la littérature. À noter qu'à plus basse température (250 °C), l'hémicellulose est aussi convertie parallèlement à la lignine en milieu éthanol SC ; seule la cellulose n'est pas dépolymérisée [12].

Cette spécificité des alcanes SC à déconstruire préférentiellement les carbohydrates, nous l'avons récemment confirmée en réacteur tubulaire semi-continu, rempli d'un lit fixe de sciure de pin et traversé par un flux ascendant de n-pentane SC [5, 15]. La mise en œuvre d'un solvant SC en réacteur tubulaire semi-continu présente l'avantage par rapport au réacteur batch de pouvoir contrôler de façon indépendante la température et la pression, c'est-à-dire de conduire des comparaisons de fluides SC en conditions isothermes et isobares.

En réacteur semi-continu, en conditions isothermes (280 °C) et isobares (80 bars), le pouvoir solvant du n-pentane SC vis-à-vis des carbohydrates est vérifié, en particulier son aptitude à déconstruire totalement l'hémicellulose et très significativement la cellulose, à hauteur de 65 %, à des temps de contact relativement courts (figure 3). On remarque par contre qu'en conditions isobares (80 bars) et isothermes (280 °C), un même taux de délignification (78 %) est atteint avec ces deux solvants SC de structure chimique totalement différente, l'éthanol SC et le n-pentane SC. La différence entre ces deux solvants se situe surtout au niveau de la plus grande aptitude du n-pentane SC à attaquer les carbohydrates. Les propriétés physiques d'un corps pur ou d'un mélange sont modulables dans le domaine supercritique en fonction de la température et de la pression : densité, diffusivité, viscosité, constante

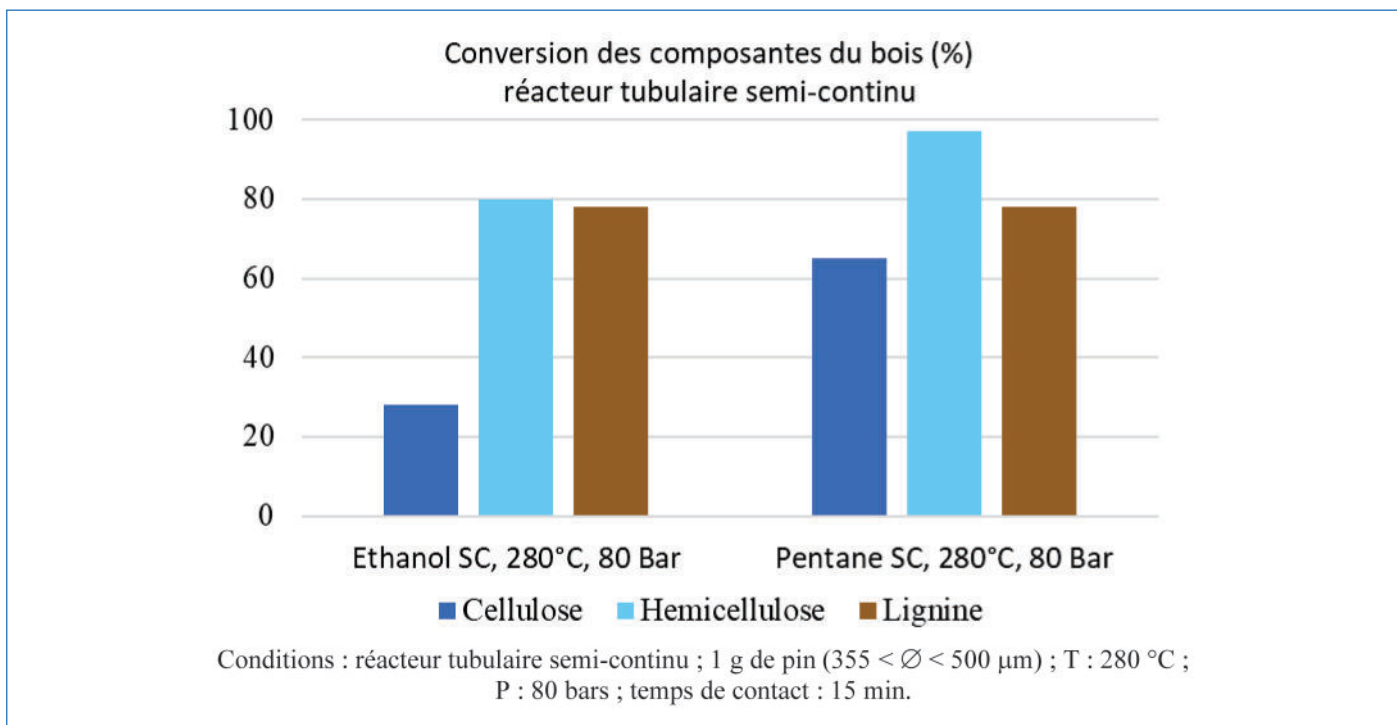


Figure 3 - Fractionnement des composantes du bois en milieu éthanol SC et n-pentane SC en conditions isobare (80 bars) et isotherme (280 °C) en réacteur tubulaire semi-continu, montrant l'aptitude du n-pentane SC à déconstruire préférentiellement les carbohydrates, et la délignification comparable de l'éthanol-SC et du n-pentane SC.

diélectrique, paramètre d'Hildebrandt... en plus du phénomène de formation de clusters solvant-solvant ou solvant-soluté, phénomène dynamique et force motrice du pouvoir de solvation de ces fluides. S'il est possible de modéliser les propriétés thermodynamiques des fluides SC, purs ou en mélanges [16], il semble que la solubilité des matériaux structurellement compliqués comme le bois dans divers solvants SC peut difficilement être prédite par la théorie et qu'elle doit être déterminée de façon expérimentale.

Un équilibre difficile pour déconstruire le bois en petites molécules

Une fois la solubilisation-dépolymérisation d'une ou deux composantes du bois contrôlée dans le solvant supercritique, la présence d'un catalyseur solide adéquat pourrait favoriser la transformation sélective des oligomères solubilisés vers des petites molécules d'intérêt, d'autant plus facilement si le milieu supercritique contient un composé réactif comme les alcools ou les oléfines.

Cette méthodologie couple les étapes suivantes :

- déconstruction contrôlée d'un ou deux composantes par le milieu organique supercritique (dans des conditions de température et pression compatibles avec la stabilité des catalyseurs hétérogènes du fait des coordonnées critiques modérées des solvants organiques SC) ;
- transformation sélective des oligomères solubilisés vers des familles de dérivés de monomères tels que des furanes, esters ou des dérivés phénoliques sous l'action du catalyseur hétérogène, à même de catalyser les réactions bimoléculaires solvant-monomères dans le cas de solvants réactifs, tout en limitant les réactions de recondensation entre monomères.

En bon accord avec cette méthodologie, la présence d'un catalyseur solide acide de type zéolithe H-Beta (nanoparticules) dans le milieu éthanol SC utilisé pour fractionner le bois

change la nature des produits issus du fractionnement (figure 4) :

- dans l'éthanol SC seul, à 250 °C, les produits liquides lourds (biohuiles) sont majoritaires, alors que les petites molécules liquides analysables en GC-MS sont minoritaires (esters, furanes...)

- la présence de la zéolithe acide H-Beta a permis une augmentation sensible du rendement en petites molécules d'intérêt (21 % par rapport au bois sec), avec majoritairement la formation de lévulinate d'éthyle [17] ;

- par contre, il était inattendu qu'une catalyse acide favorise la formation de produits carbonés solides à un rendement par rapport au bois augmenté de 2 à 19 %, tout comme la formation de produits gazeux, rarement formés en solvants organiques SC contrairement à l'eau SC.

De plus, contrairement à nos hypothèses, le fractionnement du bois a été modifié : alors que la cellulose n'était pas attaquée en milieu éthanol SC à 250 °C, en présence du catalyseur solide acide, la cellulose est convertie à hauteur de 76 % et les deux composantes plus fragiles sont presque totalement converties.

L'accumulation des produits de réaction dans l'autoclave, en particulier l'eau issue des réactions d'estérification et d'éthérisation, doit bouleverser les propriétés physico-chimiques du milieu réactionnel et être à l'origine des changements intervenus au niveau du fractionnement du bois.

On ne peut que dresser le constat suivant : cette méthodologie couplant le contrôle du fractionnement du bois par le milieu organique SC et la formation sélective de petites molécules grâce à un catalyseur hétérogène ne peut pas être mise en œuvre en réacteur batch (figure 5).

Batch ou semi-continu : quel réacteur ?

La mise en œuvre d'une transformation en solvant SC est simple en réacteur batch mais l'évolution des propriétés

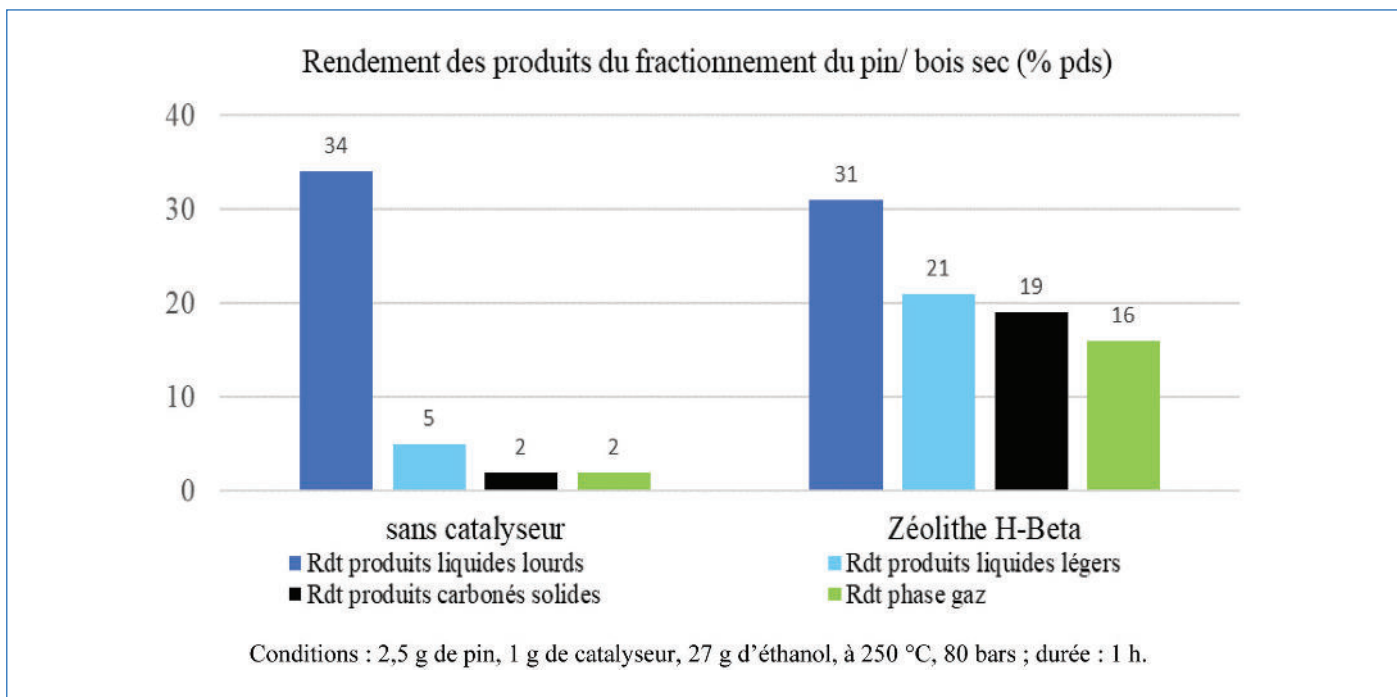


Figure 4 - Rendements en produits gazeux, liquides (petites molécules et biohuiles) et produits carbonés solides issus de la solvolysse du pin dans l'éthanol SC à 250 °C. Effet de l'ajout du catalyseur hétérogène acide, la zéolithe H-Beta (Si/Al = 10,5).

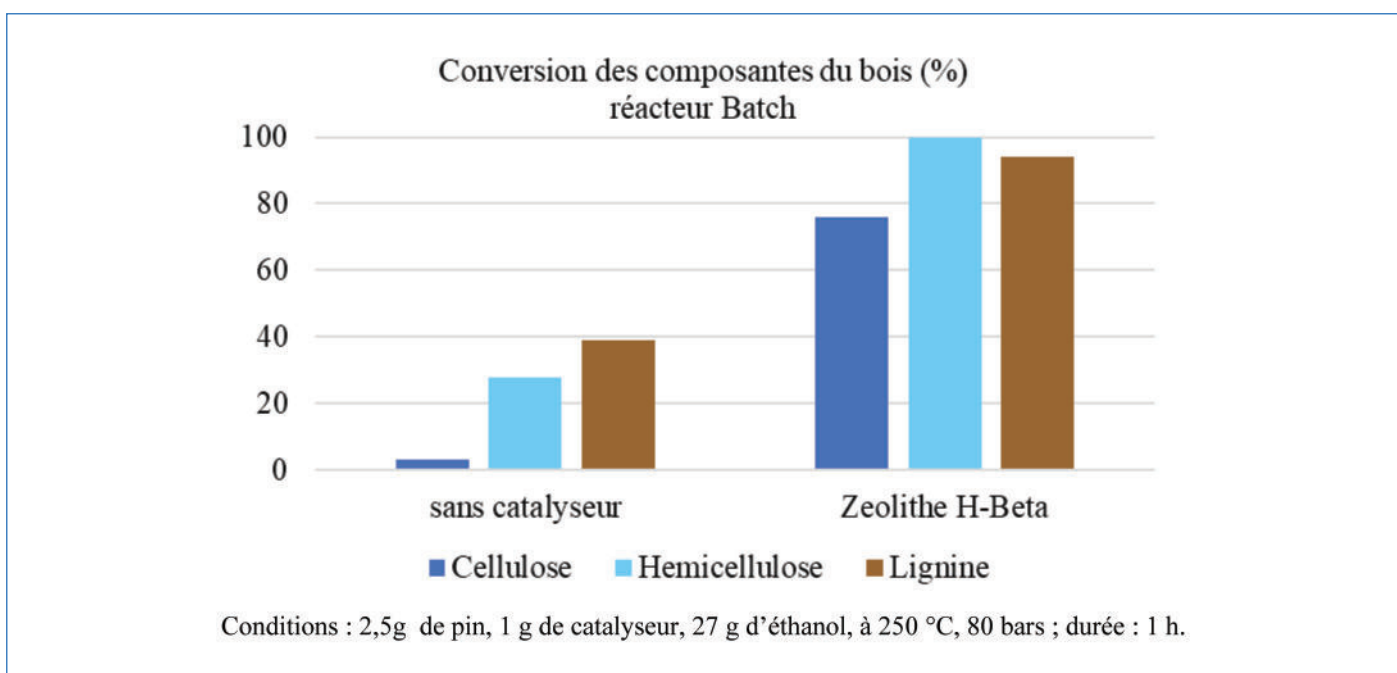


Figure 5 - Conversion de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine dans l'éthanol SC, à 250 °C, en réacteur batch : influence de l'ajout d'un catalyseur acide hétérogène, la zéolithe H-Beta (Si/Al = 10,5).

du milieu SC au cours du temps, du fait de l'accumulation des produits de réaction, ne permet pas le contrôle du fractionnement du pin, alors qu'il s'agit d'un prérequis pour aller vers la formation plus sélective de petites molécules.

Le recours à un ou deux réacteurs tubulaires semi-continu, où un flux ascendant d'un fluide liquide ou SC traverse un lit fixe de biomasse, placé en amont d'un lit fixe de catalyseur solide, voire l'emploi d'un seul lit fixe constitué d'un mélange catalyseur solide/sciure de bois, est une mise en œuvre alternative au réacteur batch qui suscite de plus en plus d'intérêt [5, 15, 18] (figure 6).

À notre avis, seule cette mise en œuvre permet de ne pas modifier les propriétés du fluide SC au cours du fractionnement. Les temps contact peuvent être ajustés facilement tout comme la composition du fluide, ce qui ouvre la possibilité de fractionnement séquentiel du bois.

Le choix du positionnement respectif des lits de biomasse et de catalyseur n'est pas sans effet sur les rendements en produits liquides issus du fractionnement (figure 7). Une proximité optimale entre nanoparticules de catalyseur et particules de bois, apportée par un lit unique de sciure de bois en mélange avec le catalyseur, conduit à des rendements

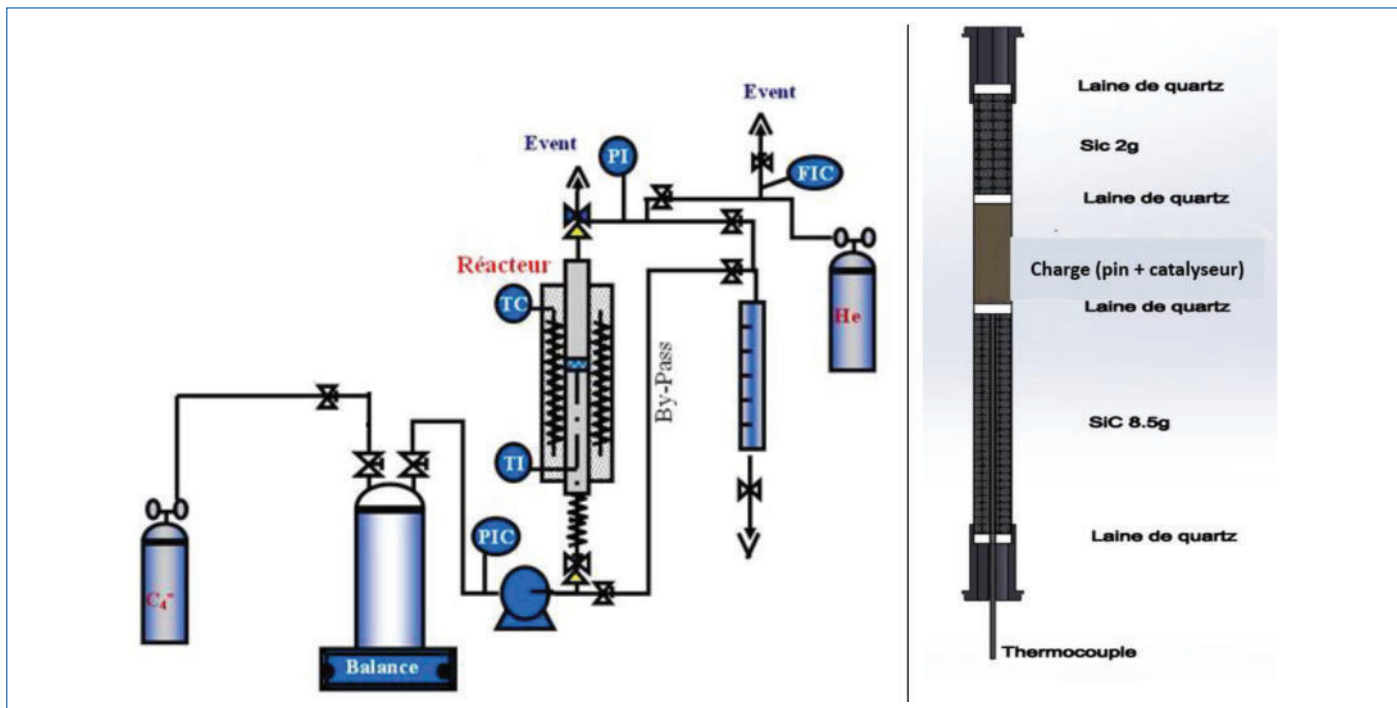


Figure 6 - Test semi-continu de fractionnement du bois en solvants organiques SC et détails du remplissage du réacteur tubulaire [5].

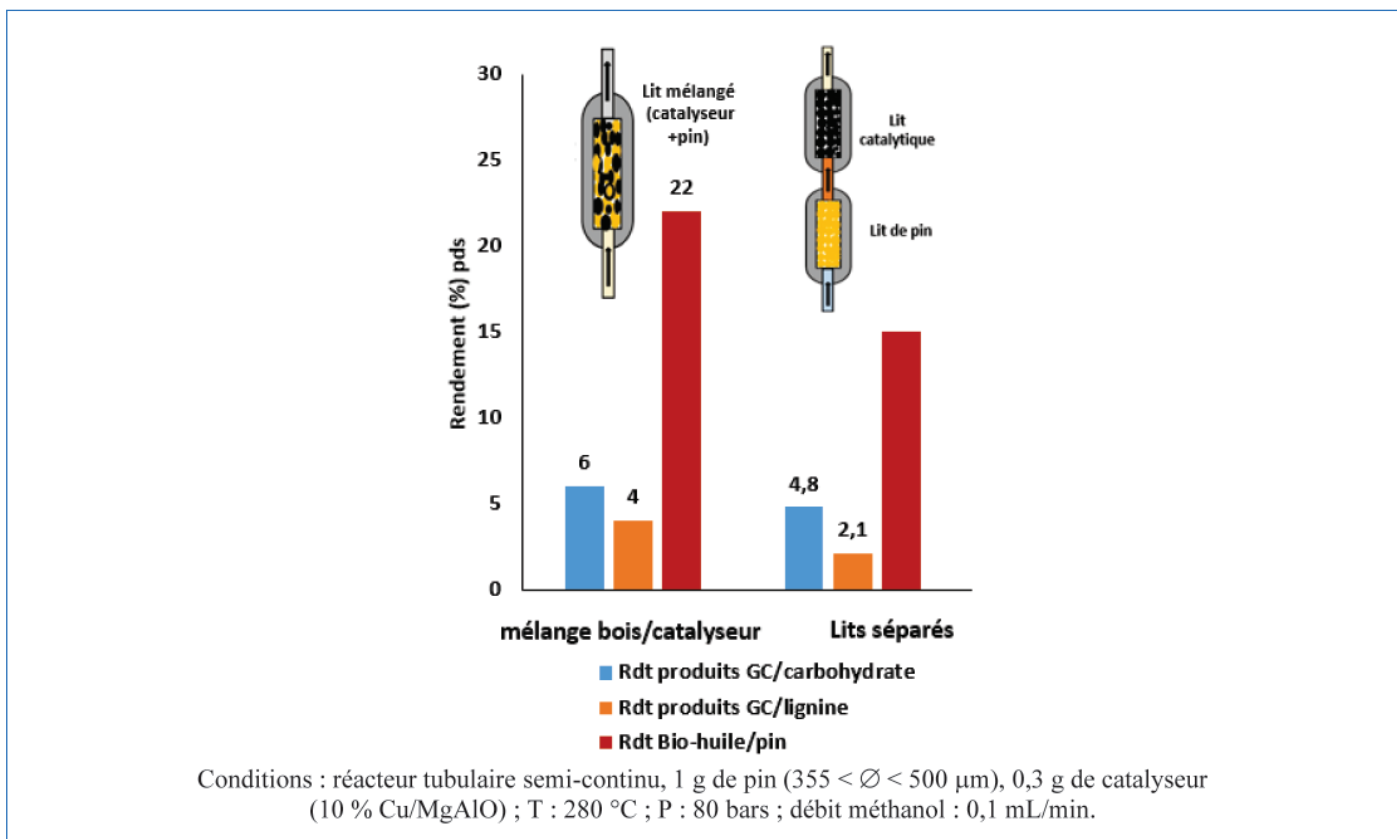


Figure 7 - Influence du remplissage du réacteur, lit unique (mélange bois/catalyseur) ou deux lits séparés (bois en amont du catalyseur) sur les rendements en produits liquides issus du fractionnement [19] : biohuile (liquide obtenu suite à l'évaporation du solvant), produits liquides légers dérivés des carbohydres (analysables par chromatographie gazeuse, GC), produits liquides légers dérivés de la lignine (analysables par GC).

supérieurs en biohuiles et monomères dérivés des carbohydres ou de la lignine.

Comme mentionné précédemment, le réacteur tubulaire semi-continu présente l'avantage déterminant de pouvoir contrôler indépendamment la température et la pression, donc la densité, du milieu réactionnel. Simplement, il est

possible de comparer l'efficacité de divers fluides SC en conditions isothermes et isobares (ex. cf figure 3), ce qui est difficilement réalisable en réacteur batch.

Enfin, un autre avantage qu'ouvre cette mise en œuvre en réacteur tubulaire semi-continu est de pouvoir étudier (en principe) les mécanismes de fractionnement via le

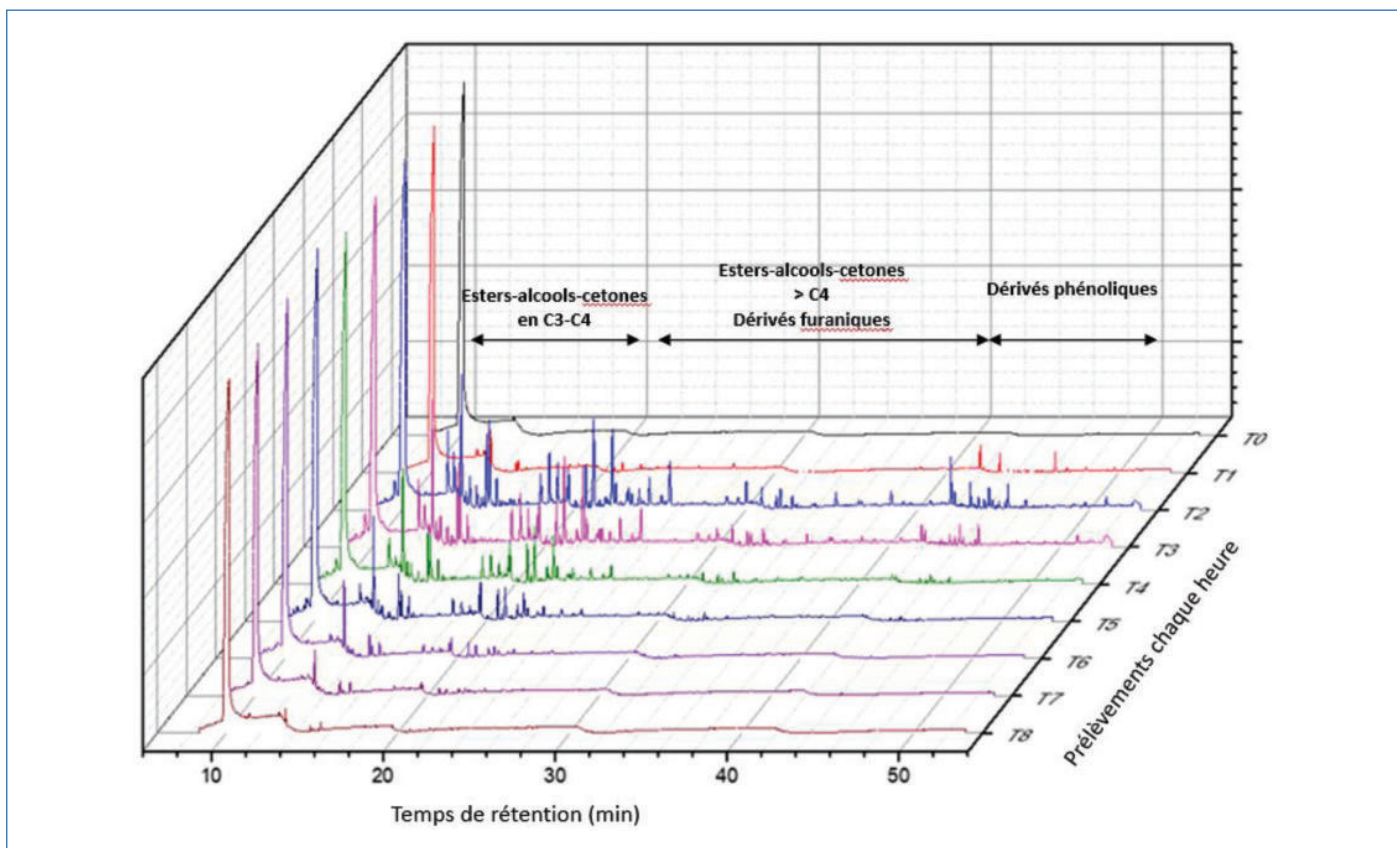


Figure 8 - Évolution de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse (GC-MS) des produits liquides issus du fractionnement de sciure de pin en réacteur tubulaire semi-continu en solvant méthanol SC et en présence d'un catalyseur solide Cu/MgAlO (10 % (poids) de Cu dispersé sur hydrotalcite à base de Mg et Al, calciné à 500 °C).

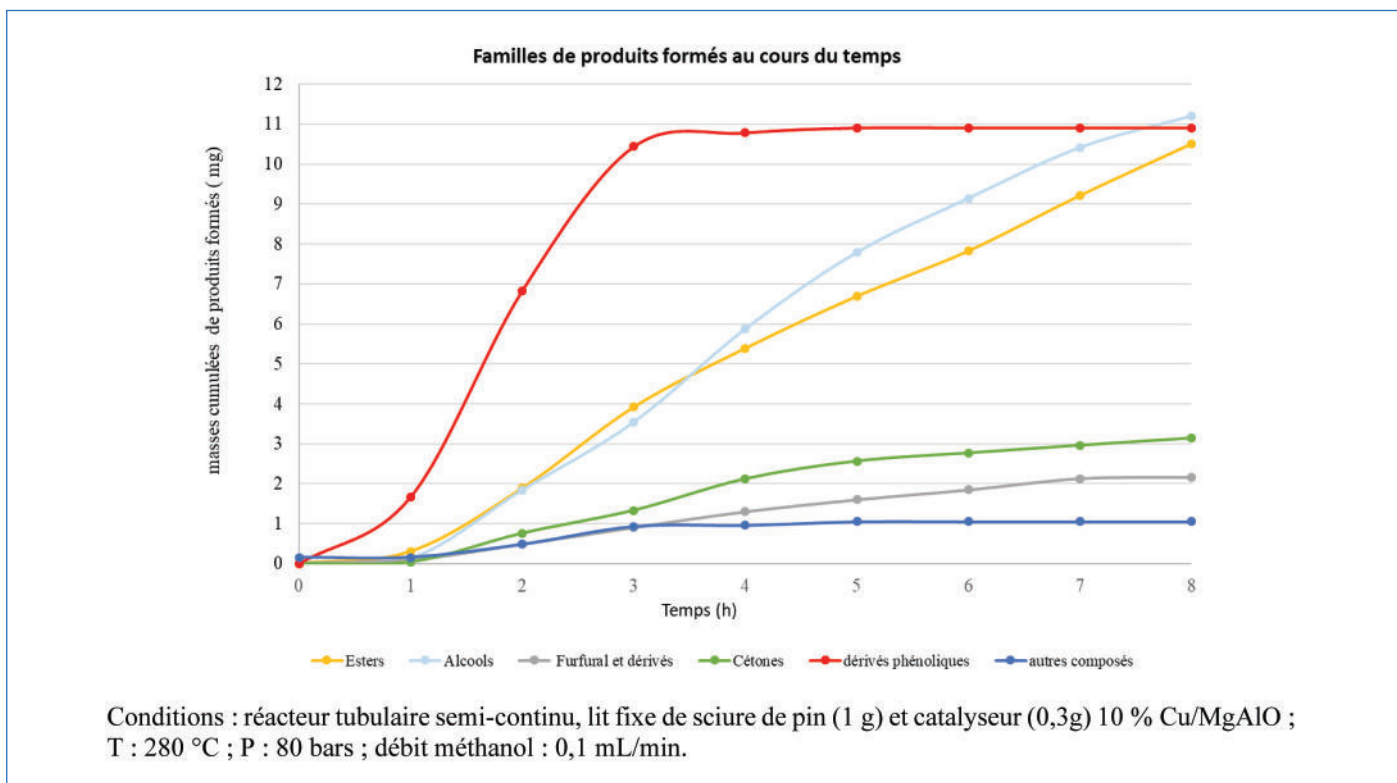


Figure 9 - Évolution des rendements cumulés en familles de petites molécules au cours du fractionnement du pin en réacteur tubulaire semi-continu, solvant méthanol SC, en présence de catalyseur Cu/MgAlO (10 % (poids) de Cu dispersé sur hydrotalcite à base de Mg et Al, calciné à 500 °C) [19].

prélèvement des produits liquides issus du fractionnement en cours de transformation ; ce qui permet le tracé des rendements cumulés des produits liquides issus du fractionnement au cours du temps (figures 8 et 9).

Un vaste champ à explorer

De toute évidence, le recours aux solvants organiques super-critiques pour arriver à contrôler la déconstruction du bois en petites molécules est une voie à très fort potentiel qui reste

sous-explorée. On entrevoit l'étendue des milieux possibles en considérant les solvants organiques usuels, mais aussi les gaz liquéfiés tels que le CO₂, les alcanes ou alcènes légers et les foranes. Les gaz liquéfiés ont comme avantages déterminants par rapport aux solvants organiques usuels des coordonnées critiques basses, voire très basses, et des polarités variables. Ce sont là autant d'atouts pour relever le défi du fractionnement sélectif des composantes du bois en limitant la dégradation thermique et non contrôlée des oligomères solubilisés. De surcroît, pour certains, ils entrent dans la catégorie des solvants réactifs comme les alcènes légers. Et ces derniers présentent encore un atout supplémentaire par rapport aux alcools : celui de ne pas coproduire d'eau lors de la stabilisation des dérivés monomères par formation d'esters ou d'éthers. L'absence de formation d'eau est un gage de contrôle des phénomènes lors du fractionnement des composantes du bois et doit contribuer à la préservation des propriétés des catalyseurs hétérogènes qui, pour la plupart, sont peu stables en présence d'eau. Enfin, un dernier argument en leur faveur, et non des moindres, est leur facilité de recyclage par simple détente et recompression. On ne peut alors que s'étonner du manque de moyens alloués à l'exploration de cette voie et en même temps s'enthousiasmer devant ce vaste domaine à explorer.

- [1] A. Fukuoka, P.L. Dhepe, Catalytic conversion of cellulose into sugar alcohols, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, p. 5161-63.
- [2] C. Li, M. Zheng, A. Wang, T. Zhang, One-pot catalytic hydrocracking of raw woody biomass into chemicals over supported carbide catalysts: simultaneous conversion of cellulose, hemicellulose and lignin, *Energy Environ. Sci.*, **2012**, *5*, p. 6383-90.
- [3] T. Renders, G.V. den Bossche, T. Vangeel, K. Van Aelst, B. Sels, Reductive catalytic fractionation: state of the art of the lignin first biorefinery, *Curr. Opin. Biotechnol.*, **2019**, *56*, p. 193-201.
- [4] A. Krasikova, Supercritical fluid technologies in the chemistry of wood and its components, *Russian Journal of Physical Chemistry B*, **2015**, *9(7)*, p. 1065-73.
- [5] N. Essayem, G. Sapaly, M. Eternot, F. Rataboul, Method for preparing levulinic acid esters, WO 2014001486, **2014**.
- [6] A.D. Little, Process for the solvent extraction of wood, US 1762785, **1930**.
- [7] E.J. Beckman *et al.*, Green chemical processing using CO₂, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2003**, *42*, p. 1598-1602.
- [8] A. Alper, K. Tekin, S. Karagöz, Hydrothermal and supercritical ethanol processing of woody biomass with a high-silica zeolite catalyst, *Biomass Conversion and Biorefinery*, **2019**, *9*, p. 669-680.
- [9] K. Tekin, N. Hao, S. Karagoz, A.J. Ragauskas, Ethanol: a promising green solvent for the deconstruction of lignocellulose, *ChemSusChem*, **2018**, *11*, p. 3559-75.

- [10] P. Koll, B. Bronstrup, J. Metzger, Thermal-degradation of birch wood with supercritical gases (organic-solvents) in a high-pressure, high-temperature flow apparatus-liquefaction of wood and further evidence for an alternative cellulose pulp technology, *Holzforchung*, **1979**, *33*, p. 112-116.
- [11] Q. Li, D. Liu, X. Hou, P. Wu, L. Song, Z. Yan, Hydro-liquefaction of microcrystalline cellulose, xylan and industrial lignin in different supercritical solvents, *Bioresource. Technol.*, **2016**, *219*, p. 281-288.
- [12] N.Q. Bui, P. Fongarland, F. Rataboul, C. Dartiquelongue, N. Charon, C. Vallée, N. Essayem, Controlled pine wood fractionation with SC ethanol: a prerequisite towards raw lignocellulosic biomass conversion into chemicals and biofuels, *Comptes Rendus de Chimie*, **2018**, *21(6)*, p. 555-562.
- [13] Y. Swesi, C. Nguyen, T.T.H. Vu, F. Rataboul, M. Eternot, P. Fongarland, N. Essayem, Direct solid Lewis acid catalyzed wood conversion into lactic acid: kinetic evidences that delignification might not be a prerequisite, *ChemCatChem*, **2017**, *9(12)*, p. 2377-82.
- [14] N.Q. Bui, P. Fongarland, F. Rataboul, C. Dartiquelongue, N. Charon, C. Vallée, N. Essayem, FTIR as a simple tool to quantify unconverted lignin from chars in biomass liquefaction process: application to SC ethanol liquefaction of pinewood, *Fuel Processing Technology*, **2015**, *134*, p. 378-386.
- [15] M. Eternot, Transformation de la biomasse lignocellulosique en produits chimiques : couplage solvants organiques supercritiques/catalyseurs hétérogènes, Thèse, Université Claude Bernard Lyon 1, **2022**.
- [16] M. Montillet, Catalyse acide hétérogène en milieux supercritiques. Compréhension des phénomènes mis en jeu, Thèse, École Normale de Lyon, **2006**.
- [17] M. Eternot, N. Essayem, Catalytic wood fractionation into chemicals in supercritical ethanol and n-heptane: potential and limitations, *Catalyst*, **2022**, *12*, p. 1333.
- [18] E.M. Anderson, M.L. Stone, R. Katahira, M. Reed, G.T. Beckham, Y. Roman-Leshkov, Flowthrough reductive catalytic fractionation of biomass, *Joule*, **2017**, p. 613-622.
- [19] A.A. Komenan, M. Eternot, N. Essayem, Sequential fractionation of pine to bioproducts in supercritical methanol by using heterogeneous catalysts, FCCat 2022 (French Conference on Catalysis 2022), 30 mai-3 juin **2022**, Ronces-les-Bains.
- [20] S.C. Tucker, Solvent density inhomogeneities in supercritical fluids, *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, p. 391-418.
- [21] J.C. Giddings, M.N. Myer, L. McLaren, R.A. Keller, High pressure gas chromatography of nonvolatile species, *Science*, **1968**, *162*, p. 67-63.
- [22] M.A. Harmer, K.W. Hutchenson, Super acid catalysis in supercritical fluid reaction media for the formation of linear alkyl benzenes, *Chem. Comm.*, **2002**, *1*, p. 18-19.
- [23] J.M. Jennings, T.A. Bryson, J.M. Gibson, Catalytic reduction in subcritical water, *Green Chem.*, **2000**, *2(2)*, p. 87-88.

Awalah A. KOMENAN, doctorant, **Marion ETERNOT**, ingénieure d'étude CNRS, et **Nadine ESSAYEM***, directrice de recherche CNRS, Institut de recherche sur la catalyse et l'environnement de Lyon (IRCELYON), Université Lyon 1.

* nadine.essayem@ircelyon.univ-lyon1.fr



www.formula11-lille.com