



Valorisation de la lignine par catalyse hétérogène en condition sous-critique en milieux aqueux et eau/alcool

Woldemichael Sebhat

► To cite this version:

Woldemichael Sebhat. Valorisation de la lignine par catalyse hétérogène en condition sous-critique en milieux aqueux et eau/alcool. Catalyse. Université Claude Bernard - Lyon I, 2015. Français. NNT : 2015LYO10273 . tel-01297040

HAL Id: tel-01297040

<https://theses.hal.science/tel-01297040>

Submitted on 2 Apr 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 273-2015

Année 2015

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Pour obtenir le

DIPLOME DE DOCTORAT

DE L'ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Spécialité : Procédés

(arrêté du 7 août 2006)

Présentée par :

Woldemichael Sebhat

**Valorisation de la lignine par catalyse hétérogène en
condition sous-critique en milieux aqueux et eau/alcool**

Directeur de thèse : Prof. Pascal FONGARLAND

Co-directeur de thèse : Dr. Laurent DJAKOVITCH

Soutenue publiquement le 03 décembre 2015 devant le jury :

Prof. Nicolas BROSSE	Professeur des universités, Université de Lorraine	Rapporteur
Dr. Karine VIGIER DE OLIVEIRA	Maître de conférences, Université de Poitiers	Rapporteur
Dr. Alain QUIGNARD	Chef de projet, IFPEN	Membre
Dr. Benjamin BOISSIER	Directeur de site et responsable d'équipe R&D, Novasep	Membre
Prof. Pascal FONGARLAND	Professeur des universités, Université Claude Bernard Lyon1	Directeur de thèse
Dr. Laurent DJAKOVITCH	Directeur de Recherches CNRS, Université Claude Bernard Lyon1	Co-directeur

Thèse préparée à l'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon



N° d'ordre : 273-2015

Année 2015

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Pour obtenir le

DIPLOME DE DOCTORAT

DE L'ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Spécialité : Procédés

(arrêté du 7 août 2006)

Présentée par :

Woldemichael Sebhat

Valorisation de la lignine par catalyse hétérogène en condition sous-critique en milieux aqueux et eau/alcool

Directrice de thèse : Prof. Pascal FONGARLAND

Co-directeur de thèse : Dr. Laurent DJAKOVITCH

Soutenue publiquement le 03 décembre 2015 devant le jury :

Prof. Nicolas BROSSE	Professeur des universités, Université de Lorraine	Rapporteur
Dr. Karine VIGIER DE OLIVEIRA	Maître de conférences, Université de Poitiers	Rapporteur
Dr. Alain QUIGNARD	Chef de projet, IFPEN	Membre
Dr. Benjamin BOISSIER	Directeur de site et responsable d'équipe R&D, Novasep	Membre
Prof. Pascal FONGARLAND	Professeur des universités, Université Claude Bernard Lyon1	Directeur de thèse
Dr. Laurent DJAKOVITCH	Directeur de Recherches CNRS, Université Claude Bernard Lyon1	Co-directeur

Thèse préparée à l'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

Vice-président du Conseil Scientifique

Directeur Général des Services

M. François-Noël GILLY

M. le Professeur Hamda BEN HADID

M. le Professeur Philippe LALLE

M. le Professeur Germain GILLET

M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Faculté d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON

Directeur : Mme. la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Département Biologie

Département Chimie Biochimie

Département GEP

Département Informatique

Département Mathématiques

Département Mécanique

Département Physique

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Polytech Lyon

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. F. DE MARCHI

Directeur : M. le Professeur F. FLEURY

Directeur : Mme Caroline FELIX

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Directeur : M. le Professeur Georges TOMANOV

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Directeur : M. Jean-Claude PLENET

Directeur : M. Y.VANPOULLE

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Directeur : M. le Professeur E.PERRIN

Directeur : M. G. PIGNAULT

Directeur : M. le Professeur C. VITON

Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Directeur : M. N. LEBOISNE

Table des matières

Liste des abréviations	11
Introduction générale	13
Références	15
CHAPITRE I : Synthèse bibliographique	17
1. Généralités sur la matière lignocellulosique	19
1.1 Composition de la lignocellulose	19
1.1.1 La cellulose	20
1.1.2 Les hémicelluloses	21
1.1.3 La lignine	21
1.1.4 Les extractibles organiques et inorganiques	21
1.2 La place de la lignocellulose dans une bioraffinerie	21
1.2.1 Disponibilité de la ressource	22
1.2.2 Les voies de valorisation envisagées	22
2. La structure de la lignine	25
2.1 Biosynthèse de la lignine	25
2.2 Les procédés d'extraction de la lignine	27
2.2.1 Les procédés Alcalins (sulfate)	27
2.2.2 Les procédés acides (sulfites)	28
2.2.3 L'extraction par solvants organiques, Organosolv	29
2.3 La chimie de la délignification	30
2.3.1 Délignification	30
2.3.2 Les réactions de condensation	33
3. Les voies de conversion de la lignine en milieu aqueux et en présence de solvant	34
3.1 L'eau sous/super critique: un milieu adapté aux traitements de la lignine ?	36
3.1.1 Les études de conversion de la lignine dans l'eau supercritique	37
3.1.2 Les études de conversion de la lignine en conditions sous-critique	41
3.2 Oxydation de la lignine en milieu aqueux	46
3.2.1 Nature de l'oxydant	47
3.2.2 Différents types de catalyseurs	47
3.2.3 Le cas de la production de la vanilline par oxydation	50
3.3 Hydrogénolyse et hydrogénation de la lignine en synthons aromatiques	51
3.3.1 Solvant donneur d'hydrogène	51
3.3.2 Hydrogène moléculaire	56
4. Conclusion et positionnement de la thèse	59

5. Références.....	61
CHAPITRE II: Partie expérimentale.....	67
1. Procedures and reactor for lignin conversion.....	69
1.1 Batch Reactor	69
1.1.1 Description of the apparatus.....	69
1.1.2 Modus operandi	69
1.2 Trickle-bed reactor	70
1.2.1 Description of the apparatus.....	70
1.2.2 Modus operandi	71
1.2.3 Validation of trickle-bed reactor	73
1.2.4 Hydrodynamic considerations.....	73
1.3 Fractionation step for lignin analysis.....	75
1.3.1 General presentation of fractionation protocol.....	75
1.3.2 Solvent and acid screening for precipitation and liquid-liquid extraction	76
1.3.3 Definition of yields.....	78
2. Starting materials	79
3. Catalyst preparation and analysis	81
3.1 Catalyst preparation protocol	81
3.2 Catalyst characterization	82
4. Analytical tools for reaction products	84
4.1 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR).....	84
4.2 Nuclear magnetic resonance (NMR)	86
4.3 Chromatographic techniques	90
4.3.1 Gas Chromatography.....	90
4.3.2 Liquid Chromatography.....	91
5. General information	96
5.1 Safety and handling.....	96
5.2 Errors analysis.....	96
6. References.....	98
CHAPITRE III : Conversion de la lignine par solvolys catalytique en réacteur fermé	99
1. Catalytic Valorization of lignin with solvothermal approach. Part 1: the use of an aqueous solution.....	101
1.1 Introduction.....	102
1.2 Material and procedures.....	103
1.2.1 Standard procedure for lignin conversion.....	103
1.2.2 Sample fractionation	103

1.2.3	Catalyst preparation	103
1.2.4	Product identification and quantification	104
1.2.5	Solids characterization	104
1.3	Results and discussion	105
1.3.1	Hydrothermal approach, preliminary studies	105
1.3.2	Catalytic hydrothermal approach.....	109
1.4	Conclusion	120
1.5	References.....	121
2.	Catalytic Valorization of lignin with solvothermal approach. Part 2: the use of alcohol solutions 123	
2.1	Introduction.....	124
2.2	Material and procedures	125
2.2.1	Standard procedure for lignin conversion.....	125
2.2.2	Sample fractionation	125
2.2.3	Catalyst preparation	125
2.2.4	Product identification and quantification	126
2.2.5	Solids characterization	126
2.3	Results and discussion	126
2.3.1	Solvothermal approach, the comparison of different alcohols	126
2.3.2	Catalytic solvothermal approach.....	129
2.3.3	NMR analysis of selected samples	131
2.3.4	Investigation on Pd/ZrO ₂	136
2.4	Conclusion	139
2.5	References.....	140
3.	Réflexion sur la valorisation de la lignine en réacteur fermé.....	141
	CHAPITRE IV: Conversion de la lignine en réacteur continu	143
1.	Introduction au chapitre IV	145
2.	The potential of a continuous reactor on the conversion of lignin using water/ethanol mixture. 147	
2.1	Introduction.....	148
2.2	Materials and procedures	149
2.2.1	Starting chemicals	149
2.2.2	Apparatus and procedure.....	150
2.3	Results and discussion	152
2.3.1	Effect of ethanol to water ratio on lignin conversion	152
2.3.2	Effect of base on lignin conversion	154

2.3.3	Effect of lignin type on the yield of monomers.....	156
2.3.4	Characterization of selected solid samples	159
2.4	Conclusion	170
2.5	References.....	171
3.	Réflexion sur le choix de réacteur	172
	Conclusion générale.....	173
	Annexes	177
1.	Annex 1: GC-MS identified molecules and their retention time	178
2.	Annex 2: DLS and solubility measurement of alkaline Kraft lignin.....	179
3.	Annex 3: TGA of different lignins	181
4.	Annex 4: Analysis of ash from alkaline lignin	182
5.	Annex 5 HSQC spectras of PM fractions.....	183
5.1	Aliphatic region of initial and PM fraction after treatment	183
5.2	Non-oxygenated region of initial and PM fractions from batch runs	184
6.	Annex 6: HSQC spectra of THF extracted AP fraction	185
7.	Annex 7: Stability of solutions	186

Liste des abréviations

ACV	Acetovanillone
AP	Aqueous Phase
APCI	Atomospheric Pressure Chemical Ionization
ATG (TGA)	Analyse thermogravimétrique
BTX	Benzène, Toluène, Xylène
CIMV	Compagnie Industrielle de la Matière Végétal
COOH	Groupeement carboxyle
DCM	Dichlorométhane
DMF	Dimethylformamide
DMP	Dimethoxyphenol
DMSO	Dimethylsulfoxyde
DRX (XRD)	Diffraction des rayons X
ESI	Electrospray Ionization
EtOH	Ethanol
FCBA	Institut technologique Forêt Cellulose Bois-construction Ameublement
FT-IR	Fourier Transform Infrared spectroscopy
G	Guaiacyl unit
GAC	Guaiacylacetone
GC-FID	Gas chromatographie coupled with a flame ionisation chromatography
GC-MS	Gas chromatographie coupled with a mass detector
GFC	Gel Filtration Chromatography
GPC	Gel Permeation Chromatography
Gu	Guaiacol
H	<i>p</i> -Hydroxyphenyl unit
ICP	Inductively Coupled Plasma
i-PrOH	Isopropanol
LC-MS	Liquid chromatographie coupled with a mass detector
MeOH	Méthanol
Mw	Masse molélaire moyenne en masse
OP	Organic Phase
PDI	Polydispersity Index
PID	Régulateur Proportionnel-Intégral-Dérivé
PM	Precipitated Matter
PSS	Polystyrene sulfonate
RMN (NMR)	Résonance Mgnétique nucléaire
S	Syringyl unit
SEC	Size Exclusion Chromatography
THF	Tetrahydrofuran
V	Vanillin

Introduction générale

Pour assurer la viabilité des différentes filières chimiques, la substitution d'une partie des produits issus du pétrole est un enjeu majeur. Certes, le pétrole servant à alimenter le secteur chimique (hors énergie) ne manquera pas dans un futur proche, mais « nous ne pouvons pas utiliser des ressources durablement si elles sont consommées plus rapidement qu'elles ne sont produites et nous ne pouvons pas produire de déchets plus rapidement qu'ils ne sont recyclés en produits utiles par la Terre »^[1]. Or, nous avons suffisamment de connaissances pour affirmer aujourd'hui qu'il est possible de fournir de grands intermédiaires à l'industrie chimique sans utiliser les ressources épuisables de carbone fossile. En effet, la biomasse étant renouvelable à court terme, son utilisation correspond à une politique de développement durable. Le défi est de créer une économie écoresponsable basée sur des ressources renouvelables suffisamment compétitives face aux ressources fossiles.

La biomasse de type lignocellulosique constitue une alternative très attrayante du fait qu'elle n'entre pas en concurrence directe avec la chaîne alimentaire. De plus, l'empreinte carbone sera minimisée, la biomasse agissant comme une pompe de gaz carbonique présent dans l'atmosphère. Le coût relativement faible est un argument supplémentaire en faveur de l'utilisation de cette matière. Même si la lignocellulose n'est pas en concurrence directe avec les secteurs alimentaires, les questions de gestion des terres arables devront être examinées. Les autres inconvénients majeurs liés à l'utilisation de la biomasse sont sa variabilité selon les saisons et sa faible densité volumique. Ainsi, la logistique doit être repensée afin d'acheminer les ressources à faible coût et toute l'année. Des éléments de réponse sont apportés par l'émergence d'un nouveau concept de bioraffineries qui seront installées à proximité des ressources et capables de transformer la biomasse efficacement. En effet, la matière lignocellulosique est majoritairement composée de trois macromolécules : la cellulose qui est un polymère de glucose, la lignine composée d'aromatiques et l'hémicellulose qui est un polymère de sucres C5-C6. Plusieurs flux de produits sont envisageables à partir de ces macromolécules, et les bioraffineries du futur doivent être capable de valoriser tous les composants de la biomasse lignocellulosique^[2]. Les industries papetières sont des bioraffineries d'une autre ère qui fractionnent la lignocellulose pour produire de la pâte à papier à partir de la cellulose. Mais les deux autres macromolécules sont souvent utilisées comme sources d'énergie pour alimenter les unités ou se limitent à des applications à faible valeur ajoutée. La rentabilité de ces unités peut être améliorée en valorisant la lignine et l'hémicellulose en d'autres produits à haute valeur ajoutée^[3]. Il faut veiller toutefois à ne pas rompre l'équilibre énergétique des usines. Deux approches de bioraffinages sont en cours de développement : la conversion thermochimique et la

conversion biologique de la lignocellulose. Cependant celles-ci réservent peu de voies de valorisation à la lignine^[4].

Dans le cadre de notre étude, la valorisation de la lignine en synthons aromatiques est étudiée. Le potentiel de l'eau sous-critique ainsi que des mélanges eau/alcools sont explorés pour fragmenter la matrice de la lignine. En effet, l'eau présente des caractéristiques physico-chimiques intéressantes autour de son point critique : solubilisation de composés organiques, concentration en ions hydroxyde et hydrogène accrue^[5].

Cette thèse est présentée en quatre chapitres : le premier chapitre est une revue bibliographique. Après avoir rappelé les principales caractéristiques de la lignocellulose et plus particulièrement de la lignine, nous dresserons ensuite l'état de l'art sur les voies de conversion de la lignine en milieu aqueux et alcools. Dans un deuxième chapitre sont présentés les outils analytiques utilisés, ainsi que le matériel et la méthodologie adoptée. Le troisième chapitre est divisé en deux parties : la première partie présente les essais de conversion de la lignine en milieux aqueux en présence de catalyseurs monométalliques supportés sur oxydes, puis, dans une deuxième partie, des essais dans des mélanges eau/alcools sont présentés. Nous achèverons cette partie en évoquant l'effet du catalyseur Pd/ZrO₂ ou du palladium en solution sur l'obtention de molécules d'intérêts. Le dernier chapitre traite l'utilisation d'un réacteur en flux continu pour la conversion de la lignine en utilisant un mélange eau/éthanol.

Nous concluons enfin en rappelant les principaux résultats obtenus au cours de cette thèse et présenterons les verrous pour la valorisation efficace de la lignine. Dans ce mémoire les résultats sont présentés sous forme d'articles scientifique (pas encore publiés)..

Références

- [1] J. H. Clark, F. E. I. Deswarte, T. J. Farmer, *Biofuels Bioprod. Biorefining* **2009**, *3*, 72–90.
- [2] A. J. Ragauskas, C. K. Williams, B. H. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, C. A. Eckert, W. J. Frederick, J. P. Hallett, D. J. Leak, C. L. Liotta, et al., *Science* **2006**, *311*, 484–489.
- [3] M. Moshkelani, M. Marinova, M. Perrier, J. Paris, *Appl. Therm. Eng.* **2013**, *50*, 1427–1436.
- [4] B. E. Dale, R. G. Ong, *Biotechnol. Prog.* **2012**, *28*, 893–898.
- [5] P. E. Savage, *J. Supercrit. Fluids* **2009**, *47*, 407–414.

CHAPITRE I : Synthèse bibliographique

1. Généralités sur la matière lignocellulosique

La biomasse représente un ensemble de matière organique vivante ou issue d'organismes vivants. Elle se compose majoritairement de carbone, d'hydrogène d'oxygène et d'azote. Une simple classification de la biomasse terrestre permet de distinguer trois familles : la matière lignocellulosique (résidus forestiers, paille, bagasse), les matières huileuses (colza, tournesol, palmier à huile) et la biomasse riche en glucides (céréales, cannes à sucre, betteraves sucrières). Cette classification découle directement des voies de transformation existantes de la biomasse.

Dans ce chapitre, nous allons présenter quelques généralités sur la matière lignocellulosique, sa composition, et l'état actuel de sa valorisation. Ensuite, nous allons nous intéresser à la biosynthèse de la lignine puis nous présenterons les filières de sa production. Par la suite, la chimie de la délignification est abordée à travers le cas du procédé Kraft. Enfin, nous dresserons une revue des voies de conversions en milieu hydrothermale et dans des solvants. La biomasse lignocellulosique est une ressource carbonée abondante et relativement disponible partout sur terre. Elle n'est généralement pas utilisée dans l'alimentation humaine, et son utilisation peut contribuer à améliorer l'efficacité des filières de recyclage notamment pour les déchets issus de l'industrie du bois. L'une des valorisations les plus connues pour la biomasse lignocellulosique est son utilisation dans l'industrie papetière dans laquelle la cellulose est utilisée pour la pâte à papier. Néanmoins, la filière de valorisation de la biomasse lignocellulosique pour la chimie est assez récente, repose sur le développement des bio-raffineries et n'est pas encore réellement mature^[1].

1.1 Composition de la lignocellulose

La matière lignocellulosique est composée de trois bio-polymères : la cellulose et l'hémicellulose qui représentent la fraction glucidique et la lignine qui est la fraction polyaromatique. Elle contient également des minéraux et des extractibles en faible concentration. Selon la biomasse, sa composition peut varier, mais on observe aussi des changements pour une même matière d'un endroit à un autre dans la plante. La structure assez complexe de la matière lignocellulosique lui confère une résistance aux dégradations biologiques et aux aléas de la nature.

Table 1 : Composition massique (% pds) de différentes essences de bois, adapté de [2]

Essences de bois	Cellulose	Hémicelluloses	Lignine	Autres extractibles
Sapin	48,2	20,5	26,9	6,36
Pin Sylvestre	46,8	25,3	24,2	6,68
Pin Maritime	47,1	25,2	25,6	5,5
Peuplier	51,1	21,4	22,7	5,45
Bouleau	48,8	33	18,4	7,08
Hêtre	44,8	38,2	22,5	5,33
Châtaignier	40	16	22	15,2
Chêne	44	19	20	14,6

1.1.1 La cellulose

La cellulose est un polymère linéaire de D-glucose lié par des liaisons glycosidiques de type $\beta(1-4)$, le motif répétitif est le dimère cellobiose. Des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires confèrent une grande stabilité à sa structure semi-cristalline. Le degré de polymérisation est variable selon son origine et peut varier entre 925-5500. La cellulose est de loin le biopolymère le plus abondant sur terre. L'industrie papetière est une des grandes filières de production de cellulose, avec une production annuelle de 401 million de tonnes en 2012 [3].

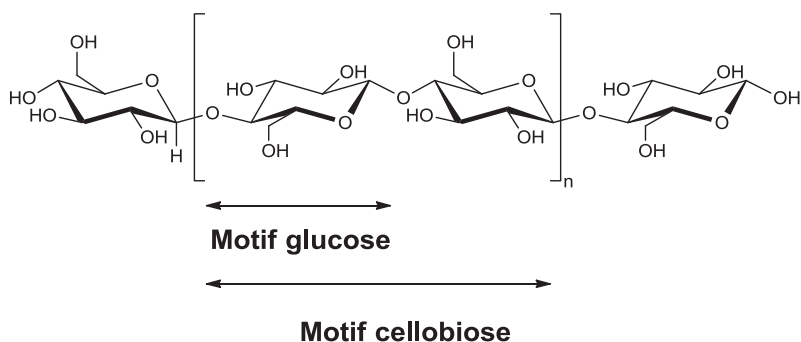


Figure 1 : Structure de la cellulose

1.1.2 Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des hétéropolymères ayant comme monomères des pentoses, mais contiennent également des hexoses et des acides carboxyliques. Les liaisons glycosidiques sur la chaîne latérale sont de type $\beta(1-4)$ et, sur les ramifications, de type $\alpha(1-2)$ et $\alpha(1-3)$. Les hémicelluloses jouent le rôle de pontage entre les fibres de cellulose, la matrice de la lignine et d'autres composés de la paroi végétale. Contrairement à la cellulose, les hémicelluloses ont tendance à être plus courtes et plus ramifiées.

1.1.3 La lignine

La lignine est un biopolymère très différent des deux précédemment cités en termes de structure et de composition. Elle est constituée d'unités phénylpropanes plus ou moins méthoxylées. Ces unités monomériques sont liées par des liaisons éthers ou carbone-carbone créant ainsi une grande diversité de liaisons possibles. Des liaisons covalentes et hydrogène avec les hémicelluloses forment ainsi une matrice complexe. Le caractère hydrophobe de la lignine permet d'éviter l'absorption incontrôlée de l'eau dans la paroi végétale. La lignine joue aussi le rôle de barrière aux attaques fongiques et bactériennes des fractions glucidiques.

1.1.4 Les extractibles organiques et inorganiques

Comme leurs noms l'indiquent, les extractibles sont des composés de la biomasse que l'on peut extraire avec des solvants. Les extractibles regroupent toute une famille de composés présents dans la biomasse lignocellulosique autres que les macromolécules constitutives. Leur nature et leur teneur sont très diverses selon les espèces. Les extractibles organiques peuvent être classifiés en trois familles de produits : les composés phénoliques (tannins, flavonoïdes, stilbènes ...), les terpénoïdes et terpènes et enfin les composés aliphatiques (résines, acides gras, alcaloïde...). Ces molécules donnent les caractéristiques particulières à une essence, c'est-à-dire sa couleur, son odeur et aussi sa résistance aux agents de dégradation biologique. Les extractibles inorganiques (cendres) sont en majorité composés de calcium, potassium et magnésium.

1.2 La place de la lignocellulose dans une bioraffinerie

Une définition du terme de "bioraffinerie" qui fait consensus, avancée dans le projet européen Euroview par W. Soetaert, est la suivante : les bioraffineries sont « des bio-industries intégrées, mettant en œuvre différentes technologies pour fabriquer des produits chimiques, des biocarburants, des produits alimentaires pour l'homme et les animaux, des biomatériaux (y compris des fibres) et de l'énergie à partir de matières premières de la biomasse » ^[4]. Cette définition assez large peut ainsi inclure les filières papetières qui transforment le bois pour produire des pâtes à papier, les industries oléagineuses qui extraient de l'huile à usage alimentaire ou énergétique et les industries sucrières qui, à partir de la canne à sucre ou de la betterave, produisent du sucre. Ces

filières sont donc des bioraffineries qui existent déjà et dont la maturité est relativement avancée. Or, dans ces industries, la valorisation est sélective à une fraction particulière, et pour la plupart, les coproduits sont utilisés comme source d'énergie^[5].

1.2.1 Disponibilité de la ressource

La production annuelle de matière lignocellulosique s'élève à 200 milliards de tonnes ^[6]. L'industrie papetière, la principale filière de transformation de lignocellulose n'en consomme que 3%. Avec l'émergence des bioraffineries de 2^{ème} génération, la part des industries chimiques dans la transformation de ces produits va croître ^{[6][7]}. Selon le département de l'énergie (DOE) américain, 1,3 milliards de tonnes de matière serait disponible pour le secteur chimique rien qu'aux Etats-Unis sans perturber les besoins alimentaires et en matériaux ^[8]. L'abondance de cette ressource est un élément clé pour son exploitation à grande échelle et pour satisfaire les besoins énergétiques et en carbone de demain. Cependant, la faible densité énergétique et volumique de cette matière nécessite plusieurs étapes de transformation pour égaler celle du pétrole. A titre de comparaison, les dérivés pétroliers ont une teneur d'énergie de 44 MJ/kg alors que celle de la biomasse lignocellulosique se situe autour de 14MJ/kg ^[9]. Pourtant, le prix, en se basant sur la teneur en énergie de la lignocellulose, est beaucoup moins cher (0-3\$/GJ) que celui du pétrole brute (7,1-14,2\$/GJ) ^[6]. Actuellement, la densification de la biomasse est une étape qui n'est pas rentable face au pétrole notamment car elle nécessite un apport en énergie assez important. Les résidus lignocellulosiques sont souvent humides donc sujets à la prolifération de microorganismes qui peuvent altérer la matière de départ. Ainsi, les moyens d'acheminement et de stockage doivent répondre à ces contraintes, car cela peut avoir une grande influence sur la transformation^[10].

1.2.2 Les voies de valorisation envisagées

Les deux voies en développement sont les voies biochimiques et thermochimiques.

Conversion biochimique : elle consiste à utiliser les fractions glucidiques pour produire des alcools et des acides par fermentation ou du méthane et du dioxyde de carbone par méthanisation. Avant l'étape de fermentation, la lignocellulose est prétraitée pour rendre les fractions glucidiques accessibles et plus réactives^[11]. L'hydrolyse enzymatique ou chimique de la lignocellulose permet d'obtenir un hydrolysats contenant des C5 et d'autres produits (furanes, phénols, acides...). Les microorganismes doivent être capables de fermenter le mélange de sucres sans être inhibés par la présence d'autres produits non-glucidiques^[12]. La digestion anaérobie des résidus transforme la lignocellulosique en méthane, gaz carbonique, gaz soufrés dans certains cas et en liqueur aqueuse.

Conversion thermochimique : ce procédé permet de « casser » la structure de la biomasse pour produire des fragments plus petits (bio-huile, syngas) qui pourront être par la suite utilisés pour « reconstruire » des molécules (voie dite de « destruction-reconstruction »). On distingue deux approches : la pyrolyse et la gazéification. La

pyrolyse consiste à dégrader la matière en absence d'oxygène à des températures de 450-550°C. On obtient alors un mélange de solides (char), de bio-huiles et de gaz (CH_4 , CO , CO_2). Selon la durée de la pyrolyse, il est possible d'ajuster les produits. En l'occurrence, la pyrolyse rapide permet de maximiser la fraction liquide. La gazéification est réalisée en présence d'air, d'oxygène ou/et de vapeur d'eau avec des teneurs maîtrisées afin d'éviter la combustion. Un gaz de synthèse composé en majorité de H_2 , CO_2 et CO est obtenu ainsi qu'un résidu solide.

Conversion chimique : Les transformations chimiques de la biomasse consistent à la traiter par différentes approches pour aboutir à un intermédiaire valorisable. Il est impossible de faire l'inventaire des voies de conversion en un bref exposé, mais ces procédés sont souvent appliqués à la fraction glucidique de la biomasse. Ce sont par exemple des étapes hydrogénolyse, d'hydrolyse, d'oxydation sélective etc.

Afin de créer une filière viable capable de fournir de grands intermédiaires pour la chimie, la valorisation complète de tous les constituants de la lignocellulose est une nécessité^[1]. La biomasse lignocellulosique présente plusieurs avantages, or il existe certains verrous à débloquent avant de voir des bioraffineries capables de rivaliser avec les raffineries classiques.

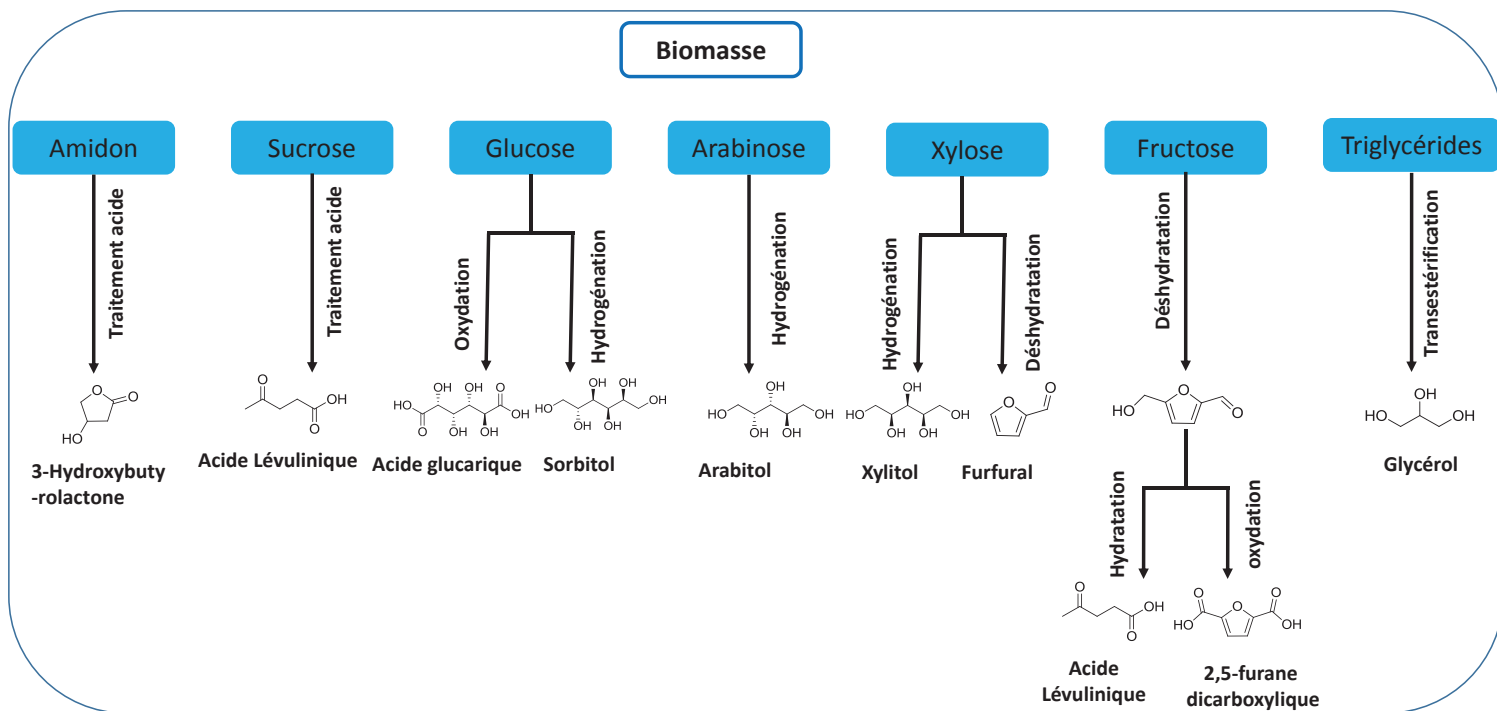


Figure 2: Voies de transformations chimiques de molécules plateformes issues de la biomasse^[13].

Malgré un potentiel important avec sa composition unique à base de noyau aromatique, la lignine, deuxième biopolymère le plus abondant sur terre, est sous exploitée. La récalcitrance de cette matière freine sa conversion chimique. Or, plusieurs indicateurs annoncent déjà des changements dans les années à venir. Dans un rapport intitulé « Finding Untapped Value: Converting Lignin to Higher Value Chemicals », Lux Research

Inc prévoit que les premiers produits à haute valeur ajoutée issus de la lignine arriveront sur le marché dès 2021.

2. La structure de la lignine

La lignine est composée d'unités phénylpropane (C9) avec des groupements et liaisons qui peuvent varier selon l'origine de la biomasse et le procédé d'extraction utilisé. Ainsi, on peut dire que la lignine regroupe une famille de composés ayant certes les mêmes unités de base, mais avec des structures, réactivités et des masses molaires différentes.

2.1 Biosynthèse de la lignine

Une voie de synthèse suggérée pour la lignine est la suivante : par photosynthèse, le gaz carbonique atmosphérique est transformé en glucides. Une partie de ces glucides donne, par une voie acide shikimique, des acides aminés phénylpropanes. Ces acides forment par voie biosynthétique les alcools qui servent d'unités de base pour la lignine^[14,15]. Les alcools de base sont le *p*-coumarylique, le coniférylique et le sinapylique, et subissent ensuite une oxydation enzymatique puis une polymérisation pour former la lignine. L'oxydation radicalaire de ces monolignoles semble être un processus aléatoire par la nature même de cette réaction, le caractère aléatoire de la synthèse de la lignine restant néanmoins un sujet de débat^[16]. Les deux enzymes impliquées dans cette réaction, la peroxydase et la laccase, ne sont pas spécifiques et n'importe quelle espèce phénolique peut être intégrée à la lignine, ce qui amène à penser à une structure aléatoire^[16]. Or, Banoub *et coll.* suggère davantage une voie maîtrisée et une structure plutôt linéaire pour la lignine native^[17,18]. Pour élucider cette structure, une lignine CIMV (Compagnie Industrielle de la Matière Végétale), qui est une lignine extraite par une méthode plus « douce » est étudiée par RMN et spectromètre de masse (MS-MS); cette équipe a mis en évidence la présence d'oligomères linéaires de longueurs variables. Goring déjà, en 1989, proposait une structure linéaire^[19], et la plupart des publications récentes se penche pour des structures en chaînes linéaires pour la lignine native^[15]. La lignine semble être ainsi le fruit d'un hasard contrôlé.

Les monolignoles de base donnent les dérivés *p*-hydroxyphényle (H), guaiacyl (G) et syringyle (S) une fois intégrés dans la lignine. Selon la biomasse, la concentration des unités H, G et S est variable, des variations au sein même d'une plante sont donc possibles^[20].

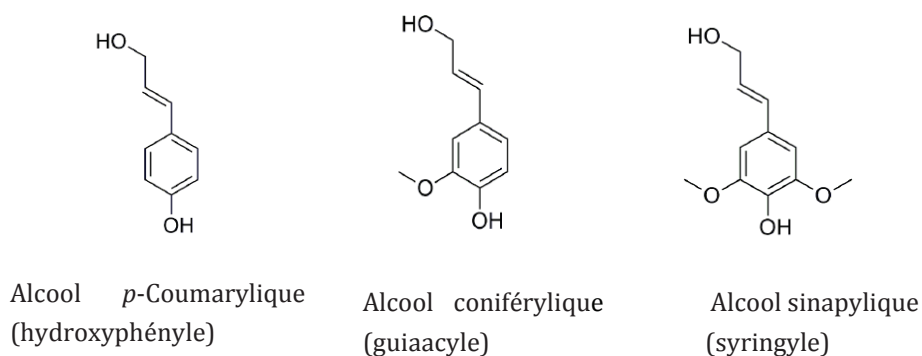


Figure 3 : Les monolignols de base de la lignine

Les unités phénylpropanes sont reliées par des liaisons C-C ou éther. Il existe une nomenclature spécifique pour la lignine : le carbone de l'aromatique lié à la chaîne latérale est 1 et celui du phénol 4. Les carbones de la chaîne latérale sont respectivement α , β et γ en partant du noyau aromatique. La liaison β -O-4 est la plus abondante [21].

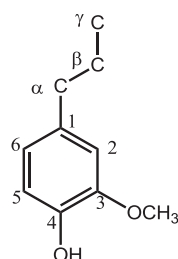
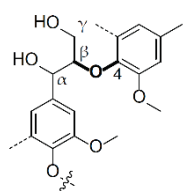
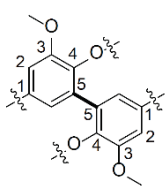
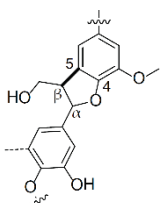
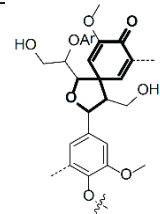
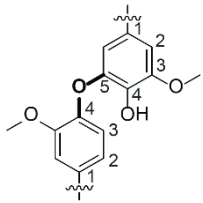
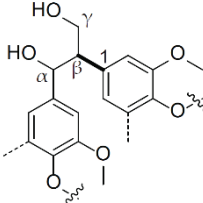
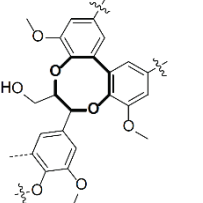
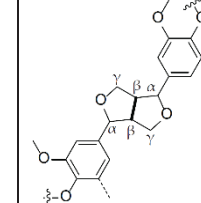


Figure 4 : Nomenclature des différents carbones de la lignine

Les différents types de liaisons observées après la lignification et extraction de la lignine sont répertoriés sur le (Table 2). La lignine extraite par différents procédés de l'industrie papetière ou des bioraffineries aura une structure plus ou moins différente de la lignine native.

Table 2 : Les différents types de liaisons observés sur les lignines [22]

	β -O-4	5-5	β -5	Spirodienone
Liaisons				
Bois résineux	45-50%	9,5-27%	9-12%	0-2%
Bois feuillus	60-62%	3-9%	3-11%	0-5%

Plantes annuelles	41-93%	n.d	3-37%	n.d
Liaisons	4-O-5	β-1	Dibenzodioxocine	β-β
				
Bois résineux	3,5-7%	1-9%	0-7%	2-6%
Bois feuillus	6,5-9%	1-7%	0-2%	3-12%
Plantes annuelles	n.d	0-0,5%	n.d	0-4%

2.2 Les procédés d'extraction de la lignine

Dans la filière papetière, la matière lignocellulosique est fractionnée dans le but d'isoler la fraction cellulosique afin de produire de la pâte à papier. Les deux autres fractions, la lignine et l'hémicellulose, sont solubilisées grâce à différents types de solutions selon le procédé. Avant de subir les traitements par différentes solutions, le bois est traité afin de faciliter la cuisson, cela inclus des étapes de lavage et de conditionnement qu'on n'abordera pas ici.

Dans l'industrie papetière, on retrouve deux grandes familles de procédés, les procédés alcalins utilisant des bases fortes et les procédés acides [23].

2.2.1 Les procédés Alcalins (sulfate)

Le procédé Kraft est inventé par Dahl en Allemagne en 1879. Depuis, ce procédé a subi plusieurs modifications afin d'améliorer les rendements et l'impact environnemental. Ce procédé reste toujours le plus répandu notamment grâce à son bilan énergétique qui peut être positif, autrement dit énergétiquement autonome. Ce procédé présente aussi l'avantage d'être assez flexible sur la matière première de départ et les produits chimiques utilisés sont recyclés avec des rendements élevés [24]. La matière lignocellulosique prétraitée est d'abord introduite dans un réacteur (lessiveur) et entre en contact avec la liqueur blanche qui est un mélange de sulfure de sodium et d'hydroxyde de sodium. Les copeaux de bois sont traités pendant quelques heures à une température comprise entre 130-170°C selon le type de bois et le procédé. La pâte à papier appauvrie en lignine est ensuite récupérée pour subir d'autres traitements, notamment pour réduire davantage la teneur en lignine responsable du jaunissement des papiers[25]. La solution

alcaline contenant la majeure partie des extractibles est appelée la liqueur noire. Cette solution contient à peu près 90% d'eau. Pour augmenter sa capacité calorifique, la liqueur noire passe ainsi par une série d'évaporateurs permettant d'atteindre une teneur en eau inférieure à 20%. La combustion de cette dernière dans une chaudière permet de générer suffisamment d'énergie pour l'unité. Les cendres de cette combustion contenant tous les inorganiques sont solubilisées dans l'eau pour donner la liqueur verte. Une unité de caustification permet d'obtenir de la soude à partir de cette liqueur en utilisant de la chaux.

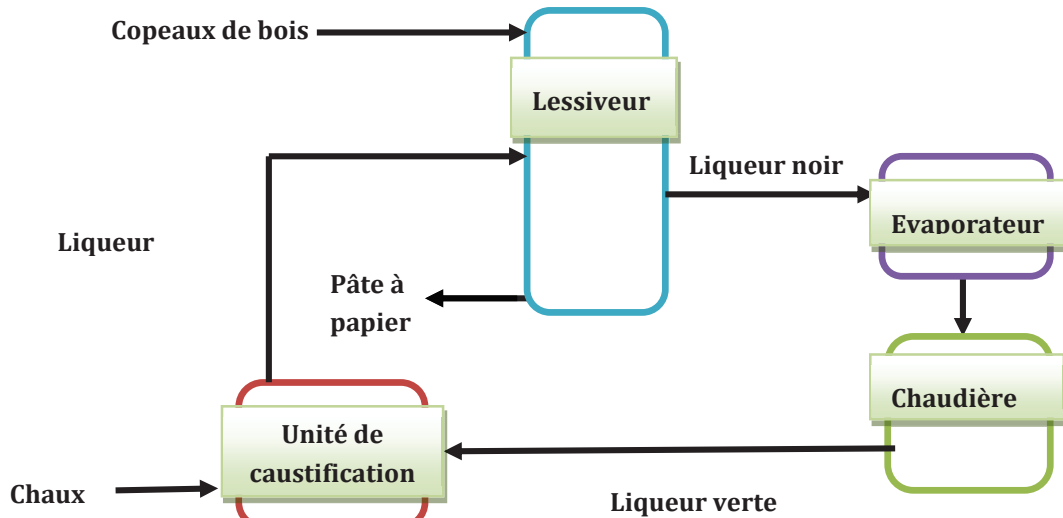


Figure 5 : Schéma simplifié du procédé Kraft

Le **procédé soude-anthraquinone** ou communément appelé soda s'est développé quelques années avant le procédé Kraft. Ce procédé est assez similaire au procédé Kraft mais reste assez marginal dans l'économie du papier. La matière lignocellulosique est traitée avec une solution de soude sous haute pression à une température ne dépassant pas 165°C. L'ajout d'anthraquinone (à hauteur de 0.1%) permet de stabiliser les hydrocelluloses, empêche qu'ils soient attaqués par le milieu alcalin et catalyse la délignification^[26]. Une pâte à papier de résistance comparable à celle du Kraft est obtenue et la liqueur noire est également brûlée dans une chaudière pour générer de l'énergie et récupérer les sels de la liqueur de départ. Comme dans le procédé kraft, les cendres sont régénérées dans des unités de caustification. L'absence de soufre dans les produits de cuisson est l'atout majeur de cette approche, permettant ainsi de réduire les odeurs et la corrosion dans ces unités.

2.2.2 Les procédés acides (sulfites)

De la même manière que dans les procédés alcalins, ici aussi, le but est de solubiliser la lignine et l'hémicellulose, pour isoler la pâte à papier. Des sels de sulfites ou bisulfites avec les contre-ions associés (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} ou Mg^{2+}) sont employés sur les copeaux de bois à une température comprise entre 120 et 160°C pendant 8 à 12 heures^[23]. La pâte à papier ainsi obtenue est relativement de bonne qualité et nécessite moins de lavage que la pâte kraft. La liqueur de cuisson appelée liqueur rouge ou marron est

incinérée; la fraction ligneuse peut être isolée pour donner le lignosulfonate, utilisée comme agent dispersant ou pour d'autres applications. Le recyclage des liqueurs de cuisson est moins aisé dans ce procédé. Dans les systèmes utilisant le sodium ou le magnésium, la récupération est faisable, dans les autres cas cela est impossible. Les unités sulfite sont souvent de petites tailles et ne sont capables de traiter que les bois résineux.

2.2.3 L'extraction par solvants organiques, Organosolv

Pour répondre aux problématiques environnementales qui se posent concernant les usines papetières classiques, une approche proposée est l'utilisation de solvants organiques moins agressifs que les sels alcalins et acides. A ce jour, ces procédés ne se limitent qu'à des échelles pilotes. On n'abordera ici que deux exemples connus. Le premier est le procédé CIMV et le deuxième est le procédé Alcell.

2.2.3.1 Le procédé CIMV

Le procédé porte le nom de l'entreprise qui l'a développé, la Compagnie Industrielle de la Matière Végétale (CIMV). La matière végétale est traitée par un mélange d'acide acétique, d'acide formique et d'eau à peu près à 100°C dans un diffuseur pendant environ 3h^[27]. La pâte est ensuite récupérée pour blanchiment et la liqueur de cuisson contenant les acides, la lignine et l'hémicellulose est concentrée par des évaporateurs. Cela permet de recycler les acides et d'isoler la lignine et l'hémicellulose sous forme solide. Ensuite, l'ajout d'eau sur ce solide permet de solubiliser les sucres (hémicellulose) et la lignine reste insoluble, permettant ainsi la séparation des trois composés de la matière lignocellulosique avec des puretés importantes^[28].

2.2.3.2 Le procédé Alcell

Ce procédé a été développé par Repap Technologies Inc. Une unité de démonstration a été construite dans le New Brunswick au Canada en 1989, mais la commercialisation du procédé ne s'est jamais faite notamment parce que Repap a fait faillite et que l'unité a fermé en 1997. Depuis, Lignol Innovations Corporation a acquis les droits sur ce procédé, l'a amélioré et le commercialise actuellement^[29]. L'extraction de la pâte à papier est réalisée dans une série de trois extracteurs avec une solution à 50% éthanol à 195°C. La liqueur contenant la lignine et l'hémicellulose est ensuite concentrée par des évaporateurs, puis la lignine Alcell est récupérée par précipitation. L'hémicellulose et les autres composés phénoliques de petites tailles sont isolés par évaporation^[30].

Table 3 : Composition chimique de différentes lignines techniques^[31]

Lignines	Teneur en cendres %	Teneur en soufre %	Teneur en sucres %	Masse molaire g/mol	Polydispersité
Lignine Kraft	0,5-3,0	1,0-3,0	1,0-2,3	jusqu'à 25000	2,5-3,5
Lignine Soda	0,7-2,3	0	1,5-3,0	jusqu'à 15000	2,5-3,5
Lignosulfonates	8,0-4,0	3,5-8,0	-	jusqu'à 150000	4,2-7,0
Organosolv	1,7	0	1,0-3,0	500-5000	1,5

Ainsi, ces différents procédés engendrent différents types de lignine avec des propriétés physico-chimiques très variables. Les réactions chimiques qui entrent en jeu ne sont pas les mêmes.

2.3 La chimie de la délignification

Ici, on abordera la chimie de la délignification. On se limite certes au cas du procédé Kraft, mais cela apporte des éléments de compréhension quand on aborde des études sur la conversion de la lignine. Lors de la fabrication de la pâte à papier et les étapes de blanchiment de cette dernière, les différents types de liaisons de la lignine sont rompus avec des cinétiques variables. En plus de cette diversité de réactions pour différentes liaisons, selon le procédé d'extraction (Kraft, Soda, Sulfite ou Organosolv), on n'obtiendra pas les mêmes étapes. Plusieurs études sur des molécules modèles ont permis d'avoir une bonne compréhension sur les mécanismes réactionnels pendant la fabrication de pâte à papier. Les liaisons α -O-4 et β -O-4 représentent en moyenne 65% des liaisons dans la lignine; ainsi, on décrira les mécanismes de rupture de ces liaisons.

2.3.1 Délignification

Pendant la délignification par le procédé Kraft (130-170°C, 110-160 g/l de NaOH et Na₂S), deux réactions compétitives ont lieu : la dégradation de la lignine native en fragments solubles dans la liqueur d'extraction et des réactions de recondensation des fragments libérés^[32]. Les différents types de liaisons entre les unités C9 de la lignine ne sont pas affectés de la même façon pendant le traitement kraft. Les liaisons α -O-4 et β -O-4 sont rompues rapidement alors que les liaisons éthers, aryl-aryl sont plutôt stables ; les liaisons C-C restent également intactes. La liaison éther α -aryl est rompue assez rapidement dans la première étape de délignification^[32,33]. En milieu alcalin, un réarrangement du phénolate en quinone méthide permet la libération d'une unité C9, si celle-ci ne comporte pas une liaison en β (Figure 6).

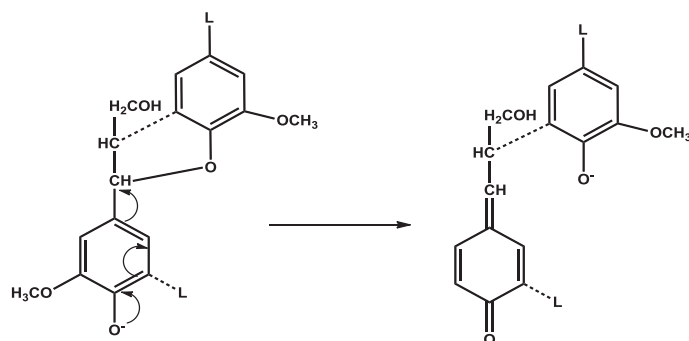


Figure 6 : Rupture d'une liaison α -aryl en milieu alcalin (les liaisons en pointillés représentent des liaisons possibles)^[32]

Les liaisons β -O-4 subissent la même étape initiale (formation d'une quinone méthide) si en α il y a un groupement qui peut être éliminé (hydroxyle, aroxy). Cette étape est suivie d'une addition non-réversible d'un ion hydrosulfure en α (Figure 8, voie d), ensuite, une attaque intramoléculaire du carbone β par le thiolate permet de libérer le groupement lié à ce dernier. Une structure de type alcool coniférylique est obtenue après élimination d'un soufre élémentaire^[34]. Cette voie de réaction est la plus privilégiée mais l'intermédiaire quinone méthide peut perdre un groupement γ -hydroxyméthyl pour former une structure éther enol sans perdre la liaison éther en β (Figure 8, voie c). Une réaction avec un autre groupement nucléophile peut être envisagée pour former une liaison C-C stable. Enfin, la quinone méthide peut être réduite pour former un méthylène en α (Figure 8, voie a)^[35].

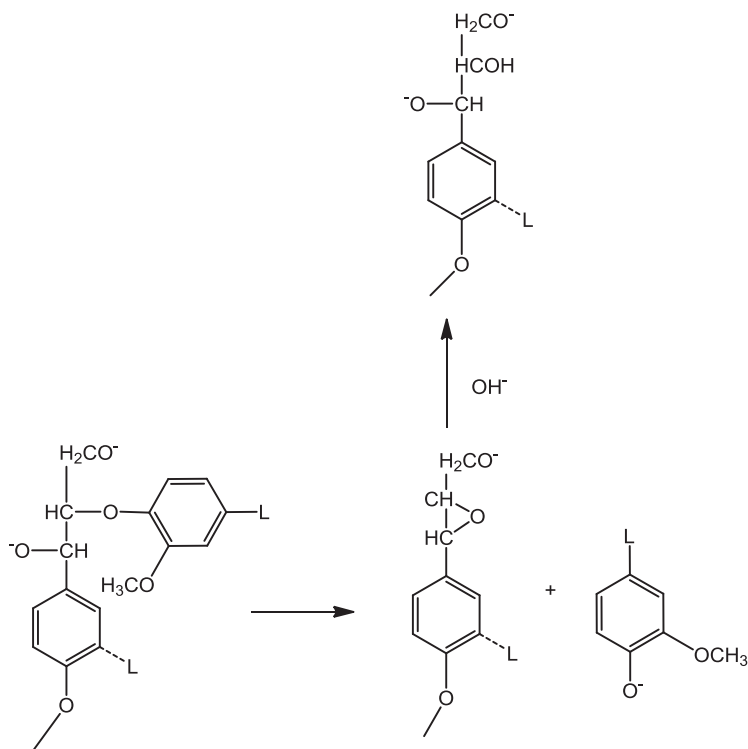


Figure 7 : Rupture d'une liaison β -O-4 non-phénolique

La rupture des liaisons β -O-4 non-phénoliques n'implique pas les ions hydrosulfures mais dépend fortement de la concentration en ^-OH . Cette étape est cinétiquement déterminante de l'étendue de la délignification parce que c'est la plus lente. Les groupements hydroxyles en α et γ sont ionisés en milieu alcalin et une attaque nucléophile du carbone- β forme un intermédiaire époxyde en libérant un groupement phénolique (Figure 7). L'époxyde est ouvert par d'autres composés nucléophiles du milieu (hydroxyde, hydrosulfures ou glucides).

La rupture des liaisons carbone-carbone constitue une très faible partie de la fragmentation de la lignine. Les carbones des noyaux aromatiques restent intacts, seuls les carbones de la chaîne latérale sont affectés c'est-à-dire les liaisons 1- α , α - β et β - γ . La rupture des liaisons C β -C γ passe par une élimination de formaldéhyde de l'intermédiaire quinone méthide (Figure 9 a). Or, cette fragmentation n'avance pas la délignification parce que le formaldéhyde libéré conduit à des réactions de condensation^[32,35]. Pour les liaisons 1- α et α - β , une rupture par rétro-aldolisation permet de libérer un composé carbonylé et un deuxième fragment (Figure 9 b et c).

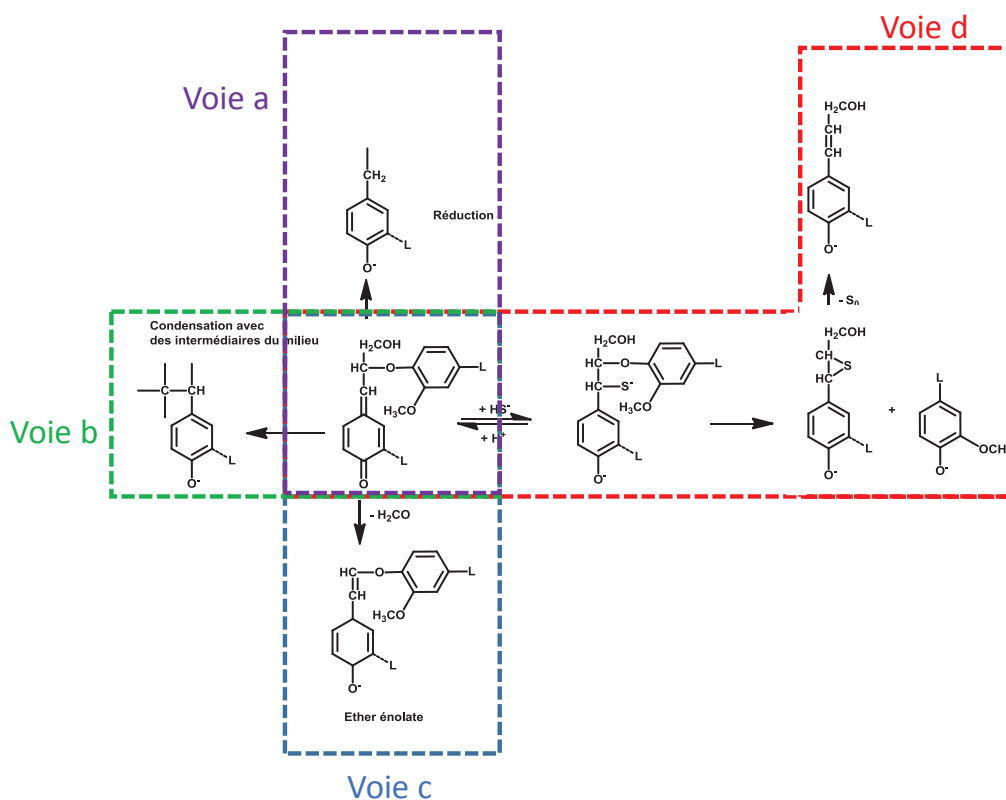


Figure 8 : Réactions compétitives lors d'un traitement kraft ^[32,35]

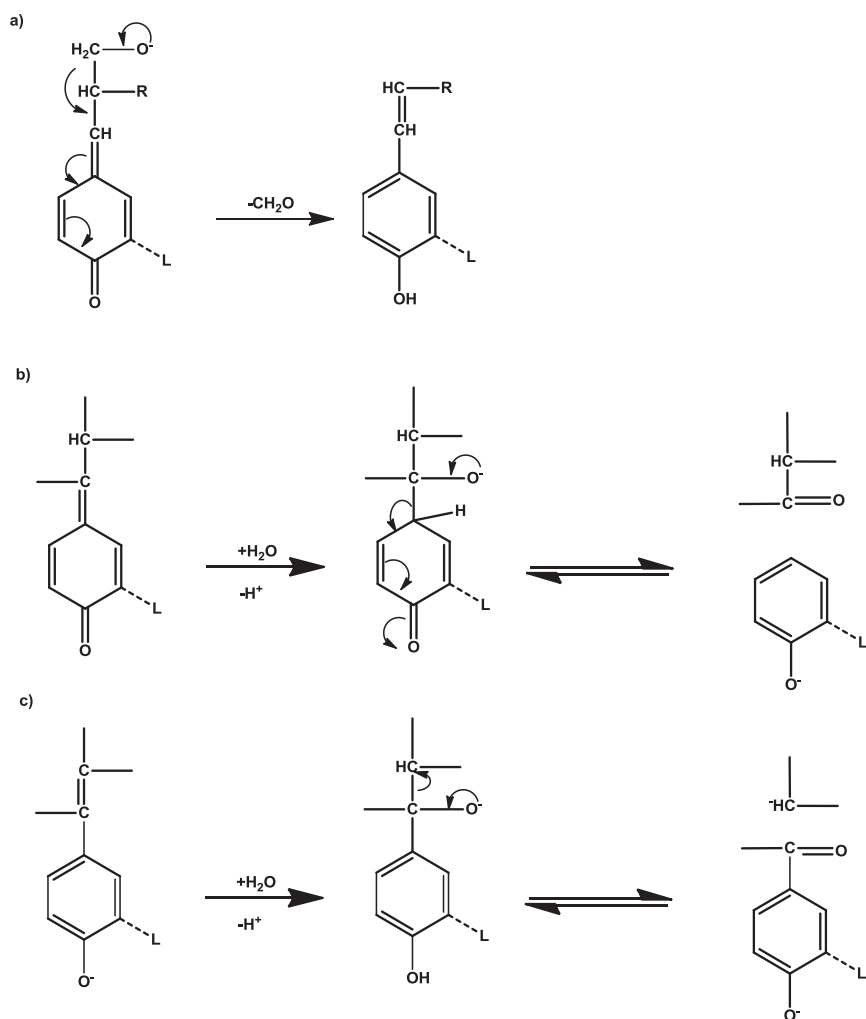


Figure 9 : a) Elimination du formaldéhyde b) et c) rétro-aldolisation des liaisons $\text{C}_1\text{-C}_\alpha$ et $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$

2.3.2 Les réactions de condensation

Les réactions de condensation lors d'un traitement Kraft dépendent fortement de la nucléophilicité des produits dans le milieu et du potentiel de ces agents à procéder à des chaînes de réactions irréversibles [33]. Ceci d'autant plus que d'autres espèces nucléophiles propres à la lignine (carbanions) entrent en compétition avec ces espèces.

Des études sur des composés modèles ont montré que des réactions de condensation entre des structures de la lignine et de la lignine avec des glucides présents dans le système se font assez facilement. Des études menées par Gellerstedt et ses collègues montrent que les réactions de condensation passent par un mécanisme qui implique le soufre élémentaire pour initier une réaction de couplage radicalaire [36].

3. Les voies de conversion de la lignine en milieu aqueux et en présence de solvant

La conversion de la lignine est un sujet qui mobilise de nombreux efforts auprès de la communauté scientifique depuis une vingtaine d'années et qui s'accélère depuis 2006. Rien que les cinq dernières années, les publications qui traitent la valorisation de la lignine ont plus que doublées.

Dans la littérature, on retrouve plusieurs approches et stratégies pour la conversion de la lignine. En ce qui concerne le type de réactions, cela peut être une oxydation catalytique, une réduction catalytique ou une réaction non-rédox de solvolysse ou de craquage des liaisons présentes dans la lignine. Une revue complète des différentes approches catalytiques est présentée par Zakzeski^[37] et des revues sur les voies thermochimiques sont répertoriées par Joffres^[38] et Pandey^[39].

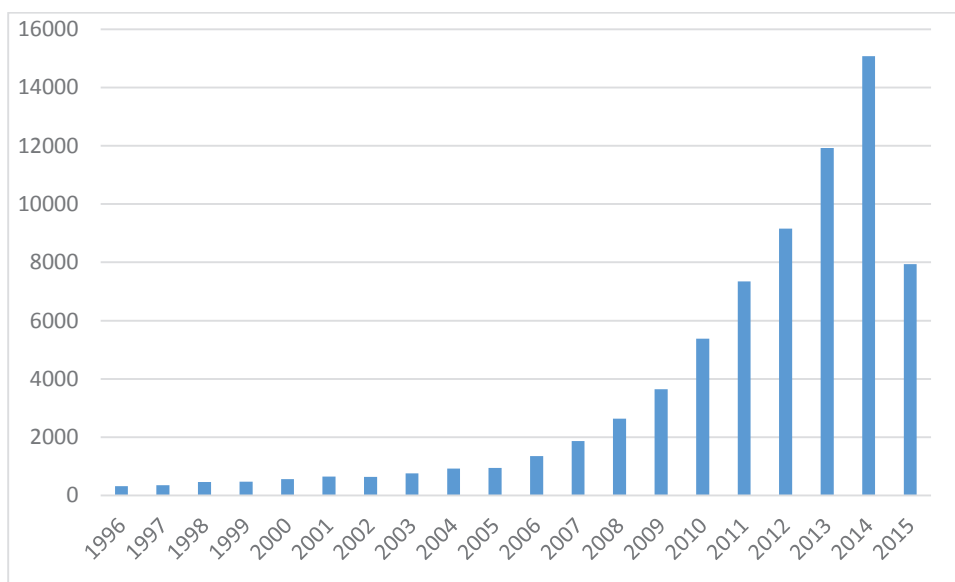


Figure 10 : Nombre de citations concernant la conversion de la lignine, données extraites de Web Of Science

Pour les stratégies de conversion de la lignine, soit on utilise un procédé en une seule étape pour produire les molécules désirées, soit l'utilisation d'une première étape de pré-traitement pour réduire la taille de fragment suivie d'une deuxième étape qui permet d'affiner ou réduire des fonctionnalités. Enfin, la dernière possibilité consiste à fractionner la lignine selon sa solubilité relative dans certains solvants, permettant ainsi de récupérer différents fragments. Cette étape peut être suivie d'un traitement adapté pour obtenir les produits désirés. Les traitements en absence de solvants (pyrolyse et gazéification) présentés en début de ce chapitre (Cf. 1.2.2) peuvent être appliqués à la lignine mais ne seront pas détaillés dans notre synthèse.

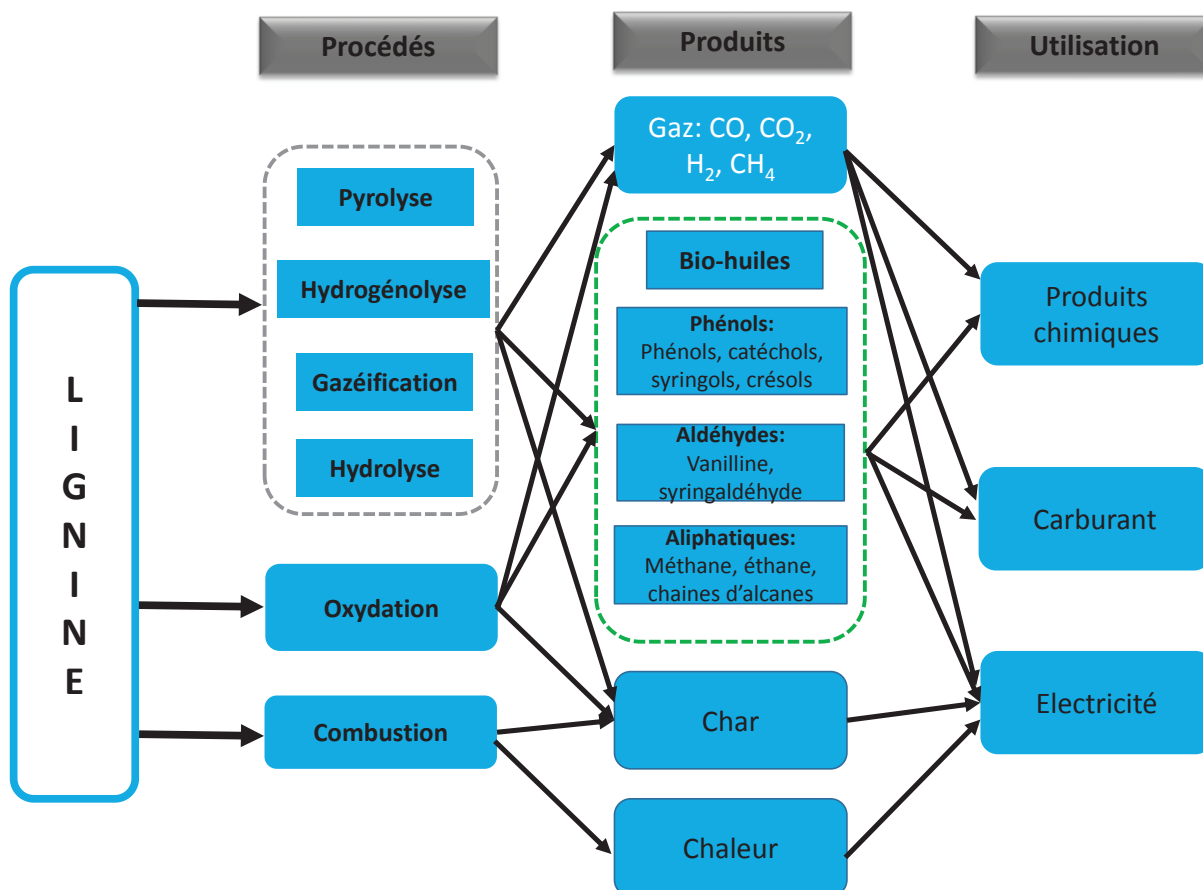


Figure 11: Différentes voies thermochimiques de conversion de la lignine et les applications envisagées^[39]

On trouve en grand nombre des études avec des molécules modèles qui représentent une ou deux liaisons présentes dans la lignine. La liaison β -O-4 est la plus étudiée car la plus fréquente, mais d'autres traitent aussi les liaisons β -5, β -1, 5-5' et 4-O-5'. Ces molécules, souvent, n'ont pas plus de deux noyaux aromatiques. Des études avec des trimères restent assez rares^[40]. Le but ici est d'évaluer la performance d'un catalyseur sur ces liaisons dans certaines conditions et de comprendre les mécanismes réactionnels. Ainsi, on peut s'affranchir des étapes d'analyses complexes nécessaires avec la lignine. Par la suite, il est indispensable de vérifier le système catalytique sur des vraies charges pour évaluer l'efficacité de son approche ; car il peut y avoir une très grande différence en raison des différentes liaisons dans un même milieu, et de la grande variabilité des substrats présents dans la lignine.

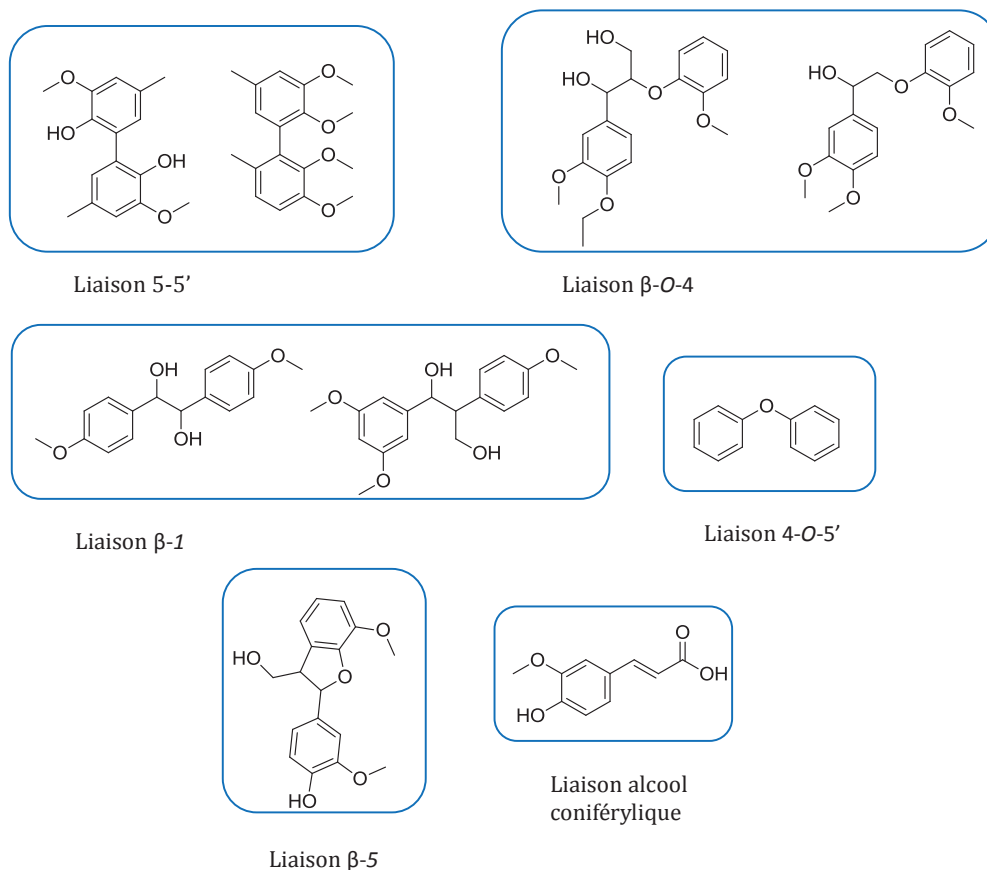


Figure 12 : Exemples de molécules modèles de liaisons de lignine

3.1 L'eau sous/super critique: un milieu adapté aux traitements de la lignine ?

Autour de son point critique (374°C et 218 bars ([Figure 13](#))), l'eau possède des propriétés physico-chimiques particulières. Ainsi, les molécules organiques sont plus solubles tandis que la solubilité des sels organiques baisse. Entre 100°C et 374°C se trouve la zone souscritique. Dans la littérature, on retrouve aussi le terme eau surchauffée (*superheated water*) ou eau chaude compressée (*Hot compressed water*). L'autre avantage de l'eau supercritique est la présence des ions H^+ et OH^- (constante de dissociation K_w abaissée^[41]) qui catalysent des réactions d'hydrolyse acides ou basiques^[42]. Cela explique pourquoi le développement industriel de l'utilisation de l'eau supercritique est délicat pour des problématiques de corrosion.

3.1.1 Les études de conversion de la lignine dans l'eau supercritique

Wahyudiono a étudié la conversion de la lignine en condition sub et supercritique; à 350 et 400°C. Les produits majoritaires obtenus sont le catéchol, le phénol et des isomères du crésol. Un temps de réaction plus long permet d'augmenter la quantité de monomères isolés mais la quantité de résidu solide (char) augmente avec le temps^[43]. Les produits gazeux ne sont pas quantifiés dans cette étude mais d'autres études montrent qu'en condition supercritique, une quantité assez importante du carbone passe dans la phase gaz^[44]. Plusieurs études sont d'ailleurs focalisées sur la gazéification de la lignine dans l'eau supercritique avec ou sans catalyseur.

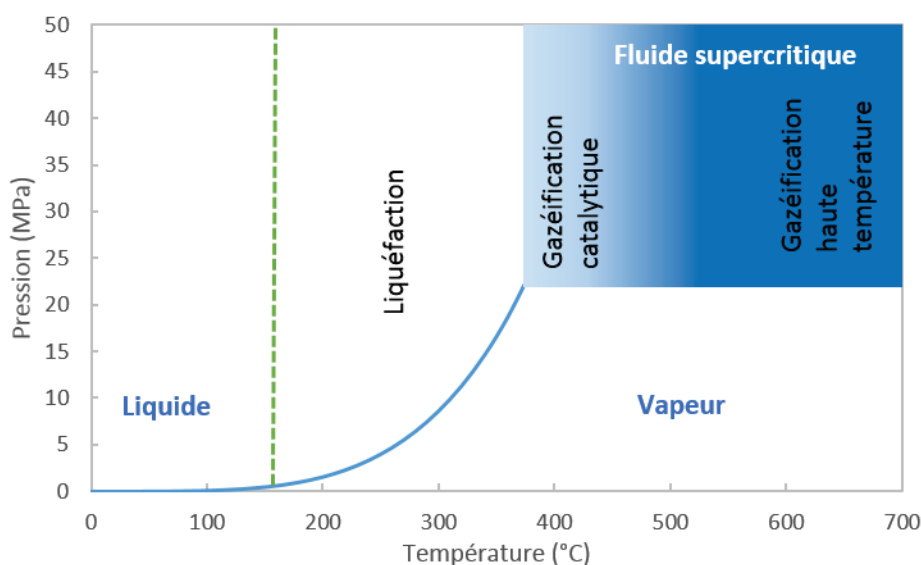


Figure 13 : Diagramme de phase et les réactions associées

La gazéification catalytique ou non est une des voies proposées afin de mieux exploiter le potentiel de l'eau supercritique. L'équipe de Phillip Savage a beaucoup travaillé sur l'utilisation de l'eau supercritique pour diverses applications et sur la gazéification de la lignine non-catalytique dans l'eau supercritique (365-725°C). Les auteurs ont étudié l'effet de la densité et de la température. Dans tous les cas, le méthane et le dioxyde de carbone sont les produits majoritaires et le monoxyde de carbone et l'hydrogène les produits minoritaires dans le gaz. Jusqu'à 90 %pds de rendement (par rapport à la lignine de départ) en produits gazeux est obtenu. La configuration du réacteur ne permet pas de générer assez de produits liquides pour analyse. Il est à noter que dans toutes les expériences, ils observent la formation de char sur les parois du réacteur^[45].

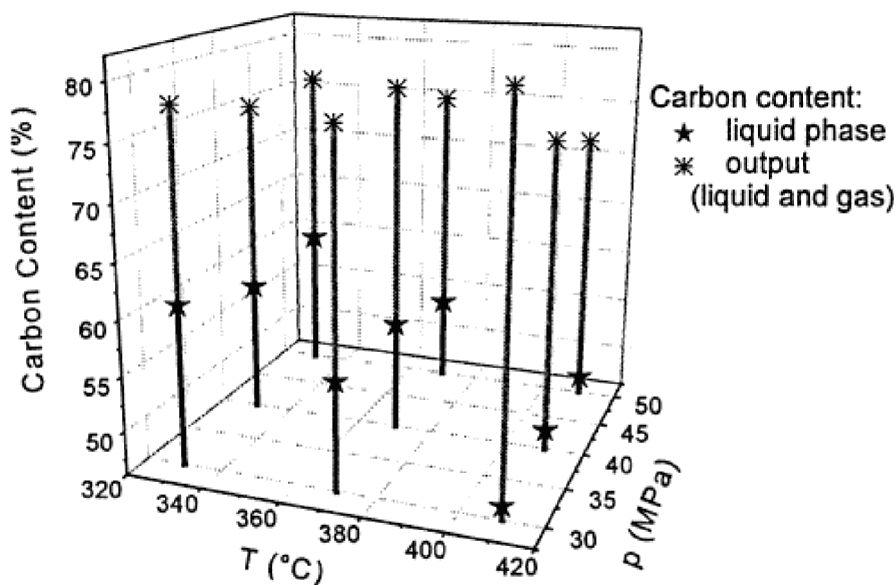


Figure 14 : Distribution du carbone en phase liquide après traitement à 330°C (30MPa), 370°C (40MPa) et 410°C (50MPa)^[44]

Osada a étudié l'effet de différents catalyseurs sur la transformation de la lignine à 400°C, les résultats sont répertoriés sur la [Table 4](#). L'ajout de catalyseur permet de supprimer la formation de solides insolubles dans le THF^[46]. Le catalyseur Ru/TiO₂ donne le meilleur TON. Cette comparaison des TON n'est pas forcément judicieuse mais peut être un indicateur. Les taux de gazéification les plus élevés sont observés pour les catalyseurs au ruthénium, certainement dû à son activité sur la rupture de liaison C-C^[47]. Watanabe a lui montré que dans les mêmes conditions, l'ajout d'un catalyseur basique ZrO₂ ou du NaOH et d'oxygène permet d'augmenter de facteur quatre la production d'hydrogène mais aussi d'augmenter le dioxyde de carbone et monoxyde de carbone au détriment des composés gazeux C1-C4^[48]. L'hydrogène peut provenir de la lignine ou de l'eau par *water gas shift* ^[49]. Comparée aux autres composés de la lignocellulose, la lignine est la plus récalcitrante à la gazéification en milieu supercritique^[50].

Table 4 : Rendements en différentes fractions à 400°C densité eau à 0,33 g.cm⁻³, 15 min de réaction. La phase soluble THF est obtenue par différence. TON= (mol de gaz de carbone)/(mol de surface d'atome de métal)

	Teneur en métal (pds%)	Quantité de catalyseur	Gaz	Soluble dans l'eau	Insoluble dans THF	Soluble THF	TON
Sans catalyseur	2,0		3,7	17,2	18,4	60,7	
Ru/TiO₂	5,0	0,375	39	12,6	0	45,4	108,0
Ru/Al₂O₃	5,0	0,150	43,4	9,5	0	47,1	89,0
Ru/C	5,0	0,150	46,9	2,7	0	50,4	69,0
Rh/C	5,0	0,161	31,4	15	0	53,6	45,0
Pt/C	5,0	0,288	29,1	0,7	0	70,2	68,0
Pt/Al₂O₃	2,0	0,720	20,6	11,1	0	68,3	47,0
Pd/C	5,0	0,158	13,9	17,5	0	68,6	33,0
Pd/Al₂O₃	5,0	0,158	6	21,4	0	72,6	21,0
Ni/Al₂O₃	17,0	0,300	4,8	21,9	0	73,3	6,0

Des essais dans une cellule à enclumes de diamant ont été réalisés. Des échantillons sont chauffés à 400 et 600°C sous pression en présence d'eau ou/et de phénol. Vue la nature du réacteur, des étapes de fractionnement n'étaient pas possibles mais, en se basant sur les résultats spectraux (FT-IR), on observe que la présence du phénol dans l'eau supercritique inhibe la formation de char à partir de la lignine^[51]. Cette tendance a déjà été observée par Saisu dans une étude antérieure^[52]. La présence du phénol permet de mieux abaisser les masses molaires des mélanges obtenus. Toutefois, les auteurs observent qu'en présence de phénol, le rendement en monomères types dérivés de gaïacols et syrigols baisse. De plus, en présence de phénol, ils observent l'apparition de dimères et de phénols avec un groupement méthyle et éthyle en para ou ortho qu'ils attribuent à la réaction du phénol avec des fragments issus de la lignine.

Bembenic *et coll.* ont réalisé une étude sur la conversion d'une lignine organosolve dans l'eau proche du point critique (365°C et 34.5 bar initial), ainsi que l'effet des gaz permanents (H₂, CO, CO₂ et N₂). Le meilleur rendement en produit soluble dans le dichlorométhane est obtenu avec l'azote, mais c'est l'expérience sous monoxyde de carbone qui donne le plus de monomères^[53]. Les auteurs ne donnent pas d'explication sur la cause du phénomène qui permet à l'azote de mieux liquéfier la lignine. La réaction du gaz à l'eau (*water gas shift*) à elle seule ne permet pas d'expliquer cette tendance, car les essais avec l'hydrogène et le dioxyde de carbone devraient donner des résultats un peu meilleurs que ceux observés. L'effet bénéfique du monoxyde de carbone sur la liquéfaction du charbon est déjà reporté et attribué à la génération d'hydrogène *in situ* et à la réaction du CO avec des fragments issus de la liquéfaction^[54].

Une étude de Penninger sur l'hydrolyse du diphényléther dans l'eau supercritique montre que la densité de l'eau est un paramètre clé sur les produits. Ainsi, une densité

supérieure au point critique 0,3 g/ml permet d'obtenir exclusivement du phénol alors que des densités souscritiques donnent des mélanges complexes d'hydrocarbures^[55]. Une étude cinétique sur la réaction du diphenyléther permet d'avancer le mécanisme suivant (Cf. [Figure 15](#)) de substitution nucléophile monomoléculaire (S_N1)^[56]. Il est certes difficile d'extrapoler ces résultats à la lignine mais cela donne des pistes à explorer.

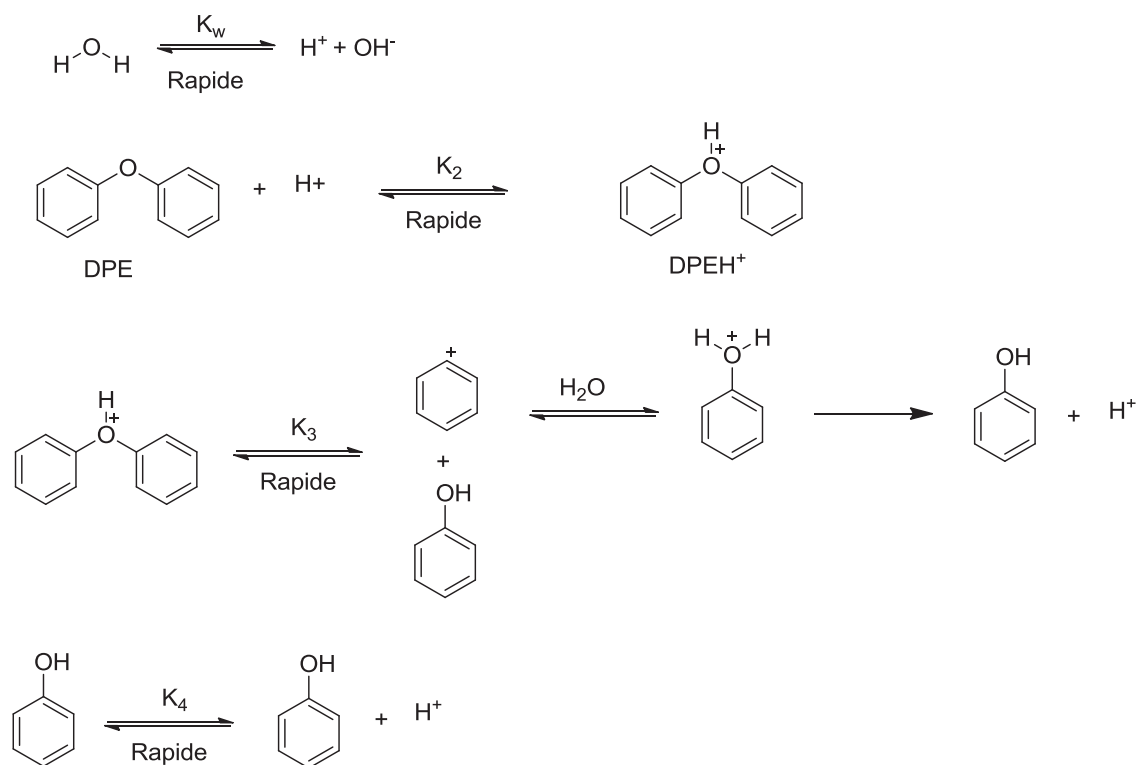


Figure 15 Mécanisme S_N1 d'hydrolyse de DPE dans l'eau supercritique ^[56]

En théorie, l'utilisation de l'eau supercritique pour produire des mono-phénols semble être une voie intéressante du fait que l'hydrolyse des liaisons éther est facilitée (énergie de dissociation inférieure à 70 kcal/mol^[57]) en condition supercritique, mais en réalité ce n'est pas le cas des résidus solides qui sont formés par des réactions de recondensation avec le formaldéhyde et d'autres dérivés phénoliques comme précurseurs^[37,46].

Une étude réalisée par Yukihiro sur la transformation du gaïacol en milieu sous et supercritique montre que la formation de char et de gaz est augmentée quand on passe au-delà du point critique^[58]. Ainsi, les monomères formés à partir de la lignine peuvent potentiellement suivre ce schéma de transformation.

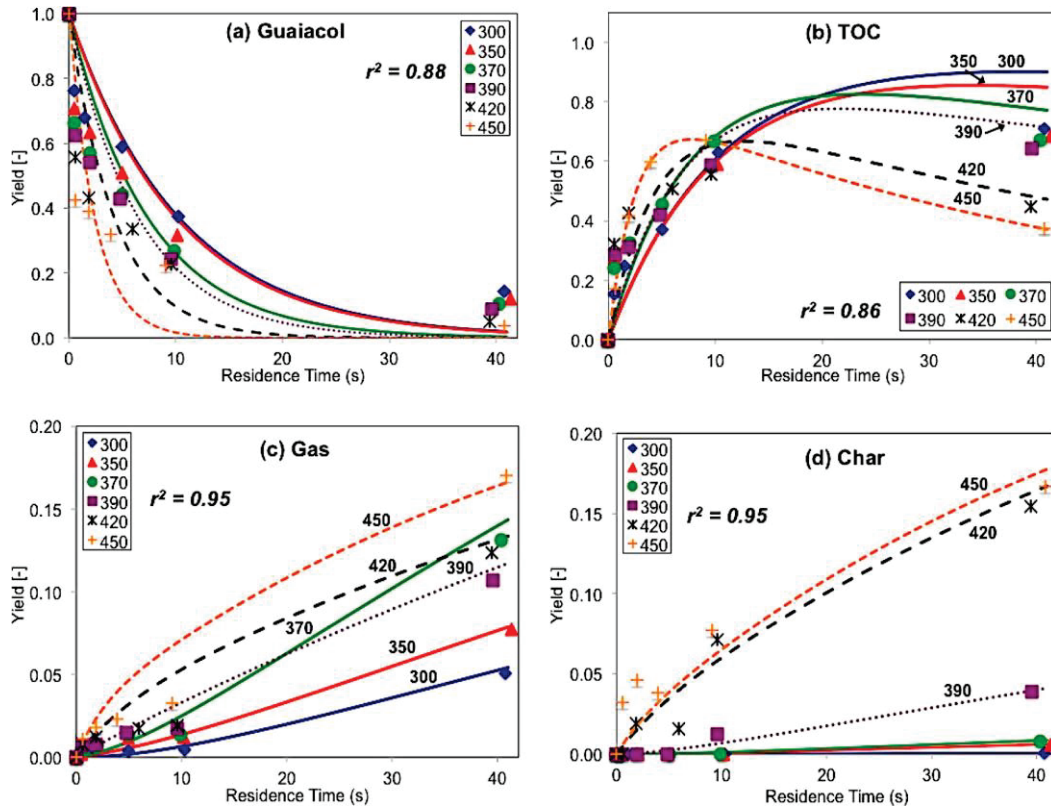


Figure 16 : Décomposition du gaiacol et distribution des produits (char, gaz et COT (carbone organique total))^[58]

3.1.2 Les études de conversion de la lignine en conditions sous-critique

Comme on a pu le voir dans la partie chimie de la délignification, l'eau sous-critique sans d'autres espèces nucléophiles dans le milieu ou en absence de catalyseur n'est pas un milieu adapté pour obtenir des molécules d'intérêt. En effet, dans ces conditions, les réactions de recondensation deviennent trop importantes. Ainsi, la plupart des études en condition sous-critique sont réalisées en présence d'une base ou d'un acide avec ou sans catalyseur.

3.1.2.1 Le reformage en phase aqueuse

L'équipe de Dumesic a réalisé plusieurs études sur le reformage de la biomasse en phase aqueuse en utilisant un catalyseur. Les premières études traitent plutôt des dérivés de la biomasse, typiquement le méthanol, l'éthylène glycol, le glycérol, le sorbitol et le glucose^[59]. Les produits obtenus sont des alcanes et du gaz (H_2 , CO_2 et H_2O). La réaction implique des étapes successives de déshydratation, d'hydrolyse, d'hydrogénolyse de déshydrogénation et de réarrangement (Cf. Figure 17)^[60]. Virent Inc a construit une unité de démonstration dans le Wisconsin (Etats-Unis) pour exploiter ces travaux. Ils ont produit avec succès du paraxylène et du *Bio-Aromatic 100*, un mélange d'aromatiques largement utilisé dans diverses industries à partir des fractions glucidiques de la

biomasse [61]. Dans le schéma du procédé, la lignine est brûlée pour générer de l'énergie et n'est pas valorisée chimiquement.

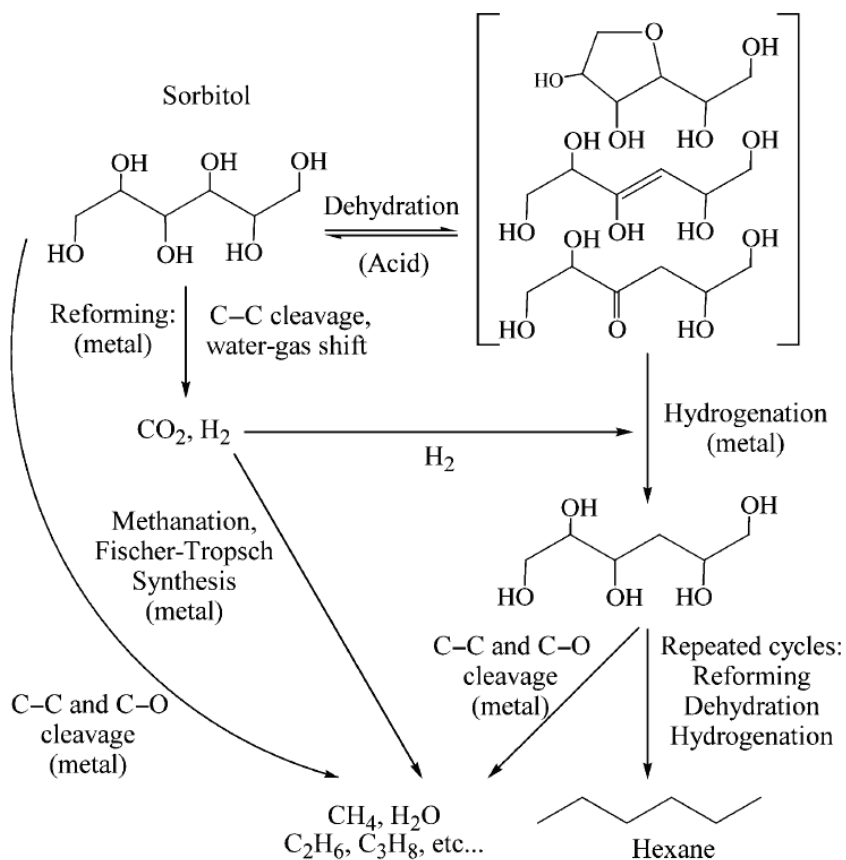


Figure 17 : Reformage en phase aqueuse du sorbitol^[62]

L'équipe de Weckhuysen a appliqué cette approche sur différentes lignines en milieu eau-acide (à peu près 5% pds de H₂SO₄) en présence de catalyseur Pt/Al₂O₃ avec 10-15% de rendement en monomères isolés^[63]. Yan *et coll* ont comparé la performance de différents catalyseurs à 200°C sous 40bar d'hydrogène, les meilleures conversions sont observées avec un catalyseur Pt/C. Cette conversion a pu être améliorée par l'ajout d'acide (1%pds H₃PO₄) et en utilisant un mélange de solvants eau/dioxane^[64]. L'ajout d'acides permet certes d'améliorer les rendements de reformage en phase aqueuse mais les lignines précipitent à faible pH ce qui peut rajouter des contraintes sur le choix des équipements (réacteurs, pompes, taille de la tuyauterie ...).

3.1.2.2 L'utilisation de base en condition sous-critique

L'utilisation d'une base permet d'augmenter la conversion de la lignine et les rendements en monomères. Par exemple, Thring a étudié l'effet de la soude ainsi que la température sur la conversion. Il a obtenu au maximum 10%pds de produits extraits par le dichlorométhane. Les fortes concentrations de NaOH baissent le rendement en

monomères et étonnamment permettent d'abaisser le taux de char^[65]. Mais les résultats obtenus à Sandia National Laboratories affirment qu'il est important d'avoir des taux de base allant jusqu'à 10% pds pour avoir une meilleure conversion. D'autres bases comme $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaO , MgO , Na_2CO_3 ainsi que des mélanges étaient inclus dans l'étude. La soude était la base qui générait le moins d'insolubles^[66]. Le mélange de Na_2CO_3 et CaO était proposé comme un choix économiquement intéressant, par un cycle de régénération avec CO_2 des ions sodium et CaO par calcination (Cf. **Figure 18**). Les études menées par Toledano *et coll.* montrent que, certes la soude permet de minimiser la quantité d'insolubles et d'augmenter la bio-huile, mais en termes de rendement en monomères, les bases de potassium sont meilleures^[67].

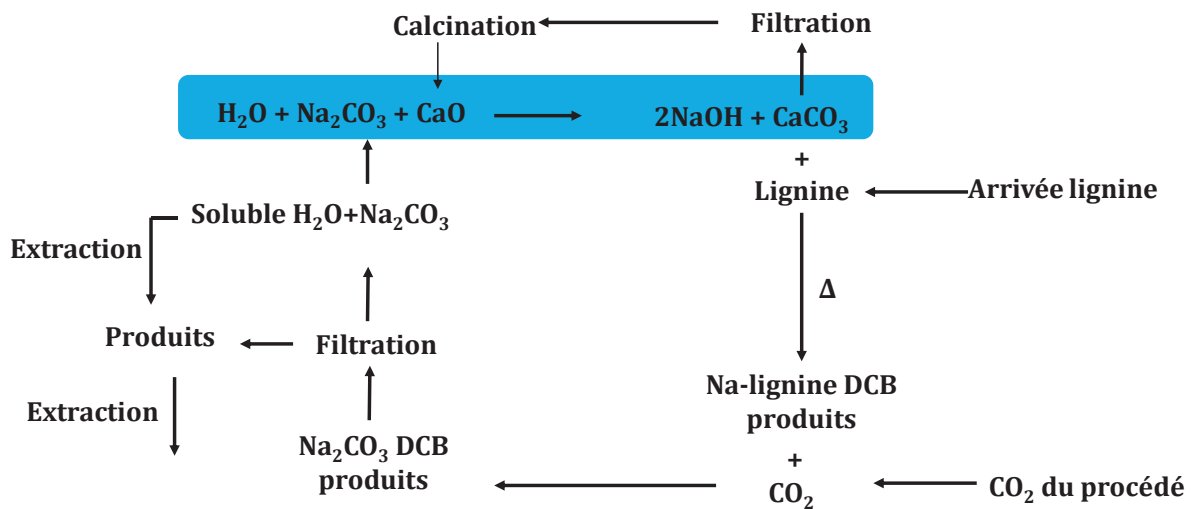


Figure 18 Schéma de régénération et recyclage de base^[66]

Schuchardt a proposé l'utilisation du formiate de sodium pour la liquéfaction de la lignine dans un réacteur continu. L'étude est réalisée entre 250-300°C, la fraction extraite par solvant (bio-huile) passe de 38,3 à 61,0% lorsqu'on augmente la température de 250 à 300°C, l'augmentation du NaHCO_2 de 5% à 10% permet d'augmenter de presque 20% le rendement en bio-huile aussi. Dans ces études, l'ajout d'une base pour ajuster le pH à 9 était nécessaire parce que le pompage d'une suspension était difficile^[68].

3.1.2.3 Les alcools et les mélanges eau alcools pour la dépolymérisation de la lignine

Les alcools sous-critiques et supercritiques ont fait l'objet de plusieurs études pour la valorisation de la biomasse en général mais aussi pour la lignine^[69-72]. Les pressions autogènes peuvent être abaissées par l'ajout d'eau et permettent également dans certains cas d'améliorer la solubilité des charges.

Miller des laboratoires Sandia a également étudié la conversion de la lignine dans l'éthanol et le méthanol entre 250-290°C. L'ajout de base en large excès était nécessaire pour minimiser le taux d'insolubles en fin de réactions. Même si on observe une meilleure

conversion de la lignine lorsqu'on augmente la température, la transformation de l'éthanol et du méthanol en acide acétique et formique respectivement peuvent neutraliser les bases dans ces conditions (énergie d'activation approximativement 50kcal/mol)^[73].

Huang *et coll* ont étudié la conversion de la lignine dans l'éthanol supercritique à 300°C avec CuMgAlO_x comme catalyseur, les produits obtenus sont des monomères alkylés avec une distribution de produits très variés, des aromatiques de types gaïacols syringols, des phénols, des produits avec les cycles réduits. Le rendement global en monomères peut s'élever à 23%^[69]. La comparaison avec le méthanol donne un moins bon résultat; une étude réalisée par la même équipe montre que l'éthanol est plus efficace parce qu'il permet de neutraliser le formaldéhyde qui se forme dans le milieu (la rupture de la liaison Cβ-Cγ passe par une élimination de formaldéhyde Cf. Chap. 2.3.1).

Table 5 : Rendements en monomères, résidus en lignine, char et bilan matière après réaction à 300°C sous différents conditions^[69]

Expérience	Catalyseur	Solvant	Temps de réaction	Monomères (% pds)	Soluble dans le THF (% pds)	Insoluble dans le THF (% pds)	Char (% pds)
1	Blanc	Ethanol	4	5	23	-	40
2	Blanc	Methanol	4	4	24	-	46
3	CuMgAlO _x	Ethanol	4	17	73	18	0
4	CuMgAlO _x	Methanol	4	6	57	39	1
5	CuMgAlO _x	Ethanol	4	12	67	23	0
6	CuMgAlO _x	Methanol	4	8	37	27	0
7	MgAlO _x	Ethanol	4	4	45	22	0
8	PtMgAlO _x	Ethanol	4	6	43	22	0
9	NiMgAlO _x	Ethanol	4	4	51	11	17
10	CuMgAlO _x	Ethanol	0	5	40	49	0
11	CuMgAlO _x	Ethanol	2	8	52	31	0
12	CuMgAlO _x	Ethanol	8	23	63	16	0
13	CuMgAlO _x	Ethanol	20	21	78	11	0

Le méthanol, non seulement ne permet pas de neutraliser le formaldéhyde mais aussi, a tendance à se transformer en formaldéhyde en présence d'un catalyseur^[70]. En effet, le formaldéhyde peut être un précurseur pour la polymérisation ou condensation de synthons de lignine pour former du Char. Ma *et coll* ont observé une même tendance dans des conditions similaires. Lors d'un traitement de la lignine dans différents solvants (éthanol, méthanol, isopropanol et eau), il observe que le méthanol donne des résultats assez faibles en termes de rendements en monomères^[71].

Une étude réalisée par l'équipe du professeur S. David Jackson^[72] met également en évidence que les réactions de condensation dans le méthanol supercritique (300°C) peuvent contrer les réactions de dépolymérisation. En effet, ils ont traité différentes lignines avec plus ou moins de liaisons condensées. Les lignines ayant des liaisons non-condensées ont tendance à former des structures condensées après traitement dans le méthanol. Pour avoir ces informations, ils ont comparé la quantité de monomères après dépolymérisation catalytique dans le méthanol et après un traitement de thioacidolyse. Ainsi, les auteurs ont préparé trois types de lignine par trois méthodes différentes: préparation organosolv (Org. Pp), explosion de fibres à l'ammoniaque (AFEX), cuisson dans l'ammoniaque (Amm. Pp). Ces modes de préparation permettent de minimiser les liaisons condensées sur la lignine. La lignine Soda WS est issue du procédé Soda à partir de la paille de blé (Wheat Straw : WS).

*Thioacidolyse** : c'est une technique qui permet le clivage sélectif des liaisons β -alkyl-aryle éther. La lignine est traitée par du trifluorure de bore éthérate dans de l'éthanethiol, et les produits de dégradation sont quantifiés par GC-FID (après silylation) donnant des informations sur la teneur en unités G/S et des informations sur les liaisons condensées^[74].

Les lignines ayant le moins d'unités condensées donnent systématiquement moins de monomères que ce que l'on peut isoler par thioacidolyse, un indicateur que les réactions de recondensation restent importantes.

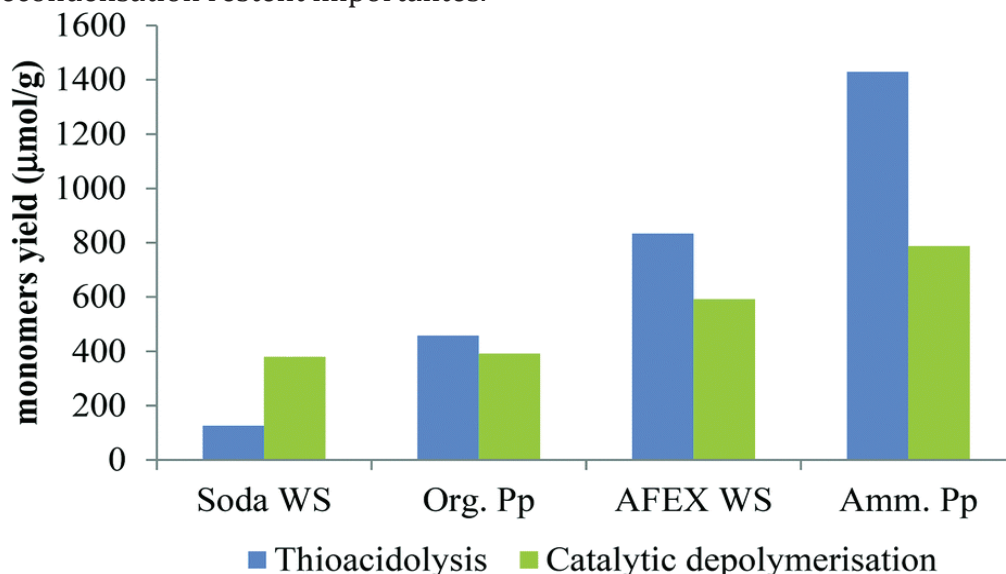


Figure 19 : Comparaisons des rendements en monomères après thioacidolyse et conversion dans du méthanol supercritique (300°C) en présence d'un catalyseur $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ^[72]

Barta a montré qu'avec un catalyseur approprié, le méthanol supercritique (300°C) peut agir comme un agent de transfert d'hydrogène^[75], en l'occurrence un catalyseur de l'hydrotalcite dopé au cuivre. Les produits obtenus sont exclusivement des cyclohexanols, l'étude ne comporte pas de données quantitatives des fragments obtenus.

Certains procédés organosolv se basent sur l'utilisation de mélanges eau alcools. Les plus étudiés sont les mélanges eau/éthanol (Alcell) et eau/méthanol

(Organocell)^[30,76]. Ainsi, ces mélanges peuvent potentiellement dépolymériser la lignine en petites molécules. Cheng a étudié la liquéfaction du bois dans un mélange eau/alcool; l'effet de la composition montre un maximum pour 50/50 eau/éthanol. Dans ces conditions le méthanol donne des résultats assez proches de l'éthanol. Un taux de bio-huile à 65% est obtenu lorsque l'on chauffe à 100°C. L'utilisation d'un mélange eau/éthanol est aussi étudié par Ye *et coll*, les meilleurs résultats sont observés pour un mélange de 45/65 eau/éthanol^[77] Le fait d'avoir un mélange peut améliorer la solubilité de plusieurs composés.

Patil a comparé la performance de différents catalyseurs d'hydroconversion sur la dépolymérisation de la lignine dans l'eau ou l'éthanol entre 260-300°C sous gaz inerte ou sous hydrogène. Plus de monomères sont isolés lors de l'utilisation de l'éthanol comme solvant. Les catalyseurs étudiés sont du ruthénium sur de l'alumine, du titane et la zéolite H-Beta. Des catalyseurs d'hydroconversion type CoMo/Al₂O₃, NiMo/Al₂O₃ et Ni/Al₂O₃ sont inclus dans l'étude. Le catalyseur qui permet d'obtenir le plus de bio-huile était le Ru/Al₂O₃, son pouvoir hydrogénolysant en présence d'hydrogène est connu^[78]. Ce même catalyseur donne une conversion faible lorsque le test est réalisé sous azote.

Dans la plupart des études, l'éthanol ou des mélanges eau/éthanol permettent d'isoler plus de monomères que si on avait utilisé de l'eau seule ou du méthanol. Dans le contexte d'une bioraffinerie, l'éthanol s'intègre bien au schéma d'acheminement de matière première parce que ce dernier peut être produit sur site par fermentation des fractions glucidiques et reste moins nocif que le méthanol. Le cas de l'isopropanol est abordé dans la partie sur la conversion par solvant donneur d'hydrogène.

3.2 Oxydation de la lignine en milieu aqueux

L'oxydation est une approche largement utilisée dans l'industrie papetière, le but dans ce cas n'est pas la dégradation de la lignine pour produire des aromatiques mais plutôt un traitement pour enlever complètement des fragments résiduels de la lignine dans la pâte à papier (blanchiment des pâtes à papier). La sélectivité à maîtriser dans ce cas concerne la lignine présente dans la fraction glucidique. L'oxydation par voie humide est déjà explorée pour le traitement d'effluent contenant de la lignine^[79,80]. Justement, l'application de l'approche oxydation peut être difficile à maîtriser pour s'arrêter aux monomères sans aller jusqu'à une minéralisation complète de la lignine. Le catalyseur doit privilégier les liaisons éther à l'oxydation benzylique. Ainsi, le défi avec cette approche est de maîtriser l'oxydation afin de garder les structures fonctionnelles (aromaticité, groupement acide, aldéhyde, etc.). En raison du nombre important de travaux sur l'oxydation de la lignine, on se focalisera sur quelques exemples (des revues bibliographiques couvrant l'ensemble de cette problématique peuvent être consultées)^[81,82,39,83].

3.2.1 Nature de l'oxydant

La nature de l'oxydant utilisé joue un rôle important sur l'étendue de la délignification mais aussi sur les produits obtenus. Et selon le pouvoir oxydant du composé, il faudra initier l'agent oxydant.

Oxygène : Dans son état normal, l'oxygène est un agent oxydant faible ($E_0=2.42$ V), un des avantages est son accès facile depuis l'air.

Peroxyde d'hydrogène : Le peroxyde d'hydrogène est un acide faible avec un très fort pouvoir oxydant ($E_0 = 1,77$ V), l'utilisation d'un catalyseur est souvent nécessaire pour l'activer, le système de Fenton est un exemple de cette approche^[84]. Le fait que le peroxyde soit sous forme liquide facilite aussi la manipulation.

Ozone : L'ozone est un puissant oxydant ($E_0= 2,08$ V), très utilisé dans le blanchiment des papiers (dont la coloration est souvent due à la présence de lignine) mais aussi pour l'assainissement des eaux de station d'épuration.

3.2.2 Différents types de catalyseurs

L'utilisation d'un catalyseur est souvent nécessaire pour activer/initier les réactions d'oxydations de la lignine. La plupart des études se focalisent sur des molécules modèles mais des applications industrielles concrètes existent aussi. Les catalyseurs pour oxydation peuvent être classifiés en deux catégories : des catalyseurs organométalliques et des catalyseurs métalliques.

3.2.2.1 Les catalyseurs organométalliques

Polyoxométallates

Weinstock a montré que les POM sont capables de solubiliser la lignine qui se trouve dans le bois, les produits obtenus n'étaient pas analysés et quantifiés^[85]. L'équipe de Von Rohr a utilisé du $H_3PMo_{12}O_{40}$ en milieu eau/alcool pour convertir différentes lignines Kraft à 170°C et 5bar d'oxygène à pH acide, les produits majoritaires sont la vanilline et le méthyl vanillate avec un rendement combiné de 5,18 % par rapport à la lignine de départ^[86].

Les catalyseurs bio-inspirés

Les métallo-porphyrine et les métallo-phthalocyanines (cf. [Figure 20](#)) sont deux structures qui miment des enzymes d'oxydation type laccase, peroxydase, cytochrome P-450 etc. Ces molécules cycliques sont coordonnées par des métaux de transition (Fe, Mn, Cu, Zn, ...), Ces structures peuvent être fonctionnalisées pour ajuster leurs propriétés (solubilité, potentiel redox). La synthèse de ces structures reste assez complexe mais par rapport aux enzymes naturelles, elles présentent l'avantage d'être assez stables en milieu concentré en oxydant^[81].

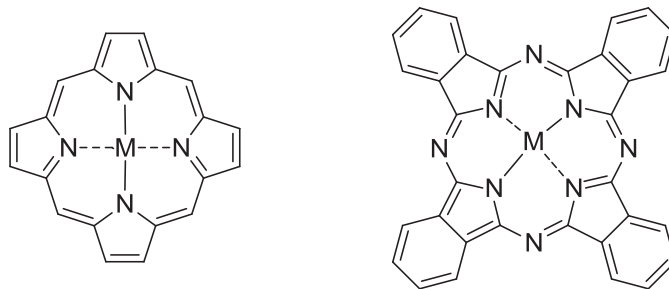


Figure 20 : Structure de base de porphyrine (a) et phthalocyanine (b)

Une étude menée par Shimada montre l'activité des fer-oxo porphyrines sur l'oxydation des liaisons C-C et éther de molécules modèles. Les réactions sont réalisées à de faibles températures 30°C sous air avec 5 équivalents d'hydroperoxyde de tert-butyle (TBHP). Le mécanisme d'oxydation avec l'hème (Protoporphyrine IX) et le Tetraphenyl porphyrine Fe (III) Cl (TTP) sont mis en évidence par l'ajout de solvants isotopiques comme étant un mécanisme qui passe le transfert d'un électron. Le but ici est de montrer que les porphyrines fer -oxo passent par le même mécanisme que les métalloenzymes hémiques^[87]

Crestini a comparé la performance de porphyrines fer ou manganèse-oxo avec des groupements sulphonatophényle sur des molécules modèles comportant des liaisons 5-5' et sur la lignine. Les porphyrines à base de manganèse étaient plus efficaces sur l'oxydation que celles à base de fer. Sur les molécules modèles, malgré une conversion de 72,9 %, des produits de rupture des liaisons condensées ne sont pas observés mais plutôt des structures p-quinone. Pour le cas de la lignine, le dosage de groupements OH après phosphitilation montre l'augmentation des groupements acides expliquée par la rupture des liaisons éther. Pour le cas des porphyrines fer-oxo, une augmentation des structures condensées est observée^[88].

Pour voir un procédé utilisant ces structures il est bien sûr important d'envisager de supporter les porphyrines et de garder si possible des activités convenables. Cela a été réalisé par Crestini et coll. Des porphyrines manganèse sont déposés sur de la montmorillonite, l'activité du catalyseur supporté était comparable à celui de l'homogène^[89]. La présence de l'argile semble rendre la formation espèce μ -oxo (dimère de porphyrine ponté par un atome d'oxygène) moins active.

Les phthalocyanines sont synthétisés facilement et accessibles car obtenus par cyclotetramerisation de précurseurs simples et peu chers par rapport aux porphyrines. Wright avait déjà proposé que des phthalocyanine tétrasulfoné au fer soient des bonnes alternatives à l'anthraquinone utilisé dans la cuisson alcaline du bois. La présence de ce complexe aide à la rupture des liaisons B-ether mais aussi à la stabilisation de la cellulose à la dégradation^[90]. Dolphin a comparé la performance de phthalocyanine tétrasulfoné de fer et de manganèse sur l'oxydation de l'alcool veratrylique. Les conversions restent assez faibles et ne dépassent pas 32% en utilisant l'acide métachloroperbenzoïque (mCPBA)

comme oxydant. Des tests sur deux molécules modèles (B-1 et b-O-4) donnent peu de produits d'oxydation. Les auteurs observent tout de même une conversion totale pour le substrat comportant une liaison B-1^[91]. Ford et coll. a aussi utilisé des phtalocyanine tetrasulfoné avec différents métaux. Seul le complexe à cobalt donne une conversion de molécules modèles (alcool vératrylique, 4-hydroxy-3-méthoxytoluène et le 3,4 diméthoxytoluène)^[92].

Malgré un très grand potentiel pour l'oxydation de la lignine, des études montrant son activité manquent. Dans la littérature, on trouve des phtalocyanines avec de très forts pouvoirs oxydants capables de complètement minéraliser des aromatiques fluorés pourtant très stables mais ils ne sont pas appliqués à la lignine^[93].

3.2.2.2 Les sels métalliques

Les ions métalliques peuvent catalyser l'oxydation de la lignine. Dans la littérature, les métaux les plus utilisés sont le fer, le cuivre, le cobalt, le manganèse. Bhargava *et coll.* ont comparé la performance de différents sels sur l'oxydation de l'acide férulique (molécule modèle) à 100°C ; l'activité observée est suivant cet ordre $\text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ce}^{2+} > \text{Bi}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$, le but étant la minéralisation complète de l'acide. Seulement des suivis COT (carbone organique totale) sont mesurés. Ainsi, avec le cuivre ils obtiennent 86% d'élimination de carbone au bout de 120min^[94]. Les auteurs ont ensuite essayé de trouver le catalyseur à base cuivre pouvant atteindre les conversions observées, le catalyseur trimétallique CuNiCe/Al₂O₃ donne 81% d'élimination et le catalyseur CuMn/Al₂O₃ celui qui lixivie avec tout de même 75% d'élimination. Lee et coll avait déjà obtenu de très bons rendements avec la conversion de la lignine en utilisant des sels de cuivre et de fer avec de l'oxygène. Le mélange Cu^{2+} et Fe^{3+} était très efficace pour la production d'aromatiques : 4,6% pour la vanilline et 9.8% de syringaldéhyde avec une température de réaction optimale de 160-180°C et pour un temps de réaction entre 10-30min.

Partenheimer a proposé l'utilisation d'un système bromure de métal en présence d'acide acétique pour l'oxydation aérobie de la lignine. Ce système étant déjà utilisé industriellement pour la production d'acide carboxylique, les verrous de recyclage de solvant et de catalyseur et les problèmes de corrosion sont déjà résolus. L'étude comporte des travaux sur des molécules modèles et trois types de lignine. Avec la lignine organosolv, ils observent les meilleurs résultats avec 10,9% de rendement en monomères au bout de 2h à 180°C. Ils ont réussi à obtenir le même rendement à 140°C mais au bout de 8h de réaction. Dans des conditions similaires, Thring n'a pas obtenu plus de 3% de rendement en aromatiques en utilisant de l'oxyde de cuivre comme catalyseur^[95].

Un brevet du CSIR indien revendique que l'utilisation des sels hydratés MnSO_4 avec d'autres co-catalyseurs (KHSO_4 , CuCl_2 , NaOAc) permet de produire directement de la vanilline à partir de la paille de riz, l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène dans une solution aqueuse acide (15%wt H_2SO_4). L'inventeur revendique un rendement en vanilline de 0,16%wt par rapport à la masse de paille de départ.

Plus récemment, dans une approche innovante, Stahl *et coll.* ont proposé qu'une oxydation sélective de la lignine permette la dépolymérisation de la lignine dans une deuxième étape^{[96][97]}. La stratégie employée est la suivante : les alcools secondaires et la lignine sont oxydés avec du 4-acetamido-TEMPO en présence d'acide chlorhydrique et nitrique sous 1 atm de dioxygène. La lignine oxydée est traitée en présence d'acide formique et de formate de sodium à 110°C. Les rendements en monomères isolés sont parmi les plus élevés jamais reportés dans la littérature.

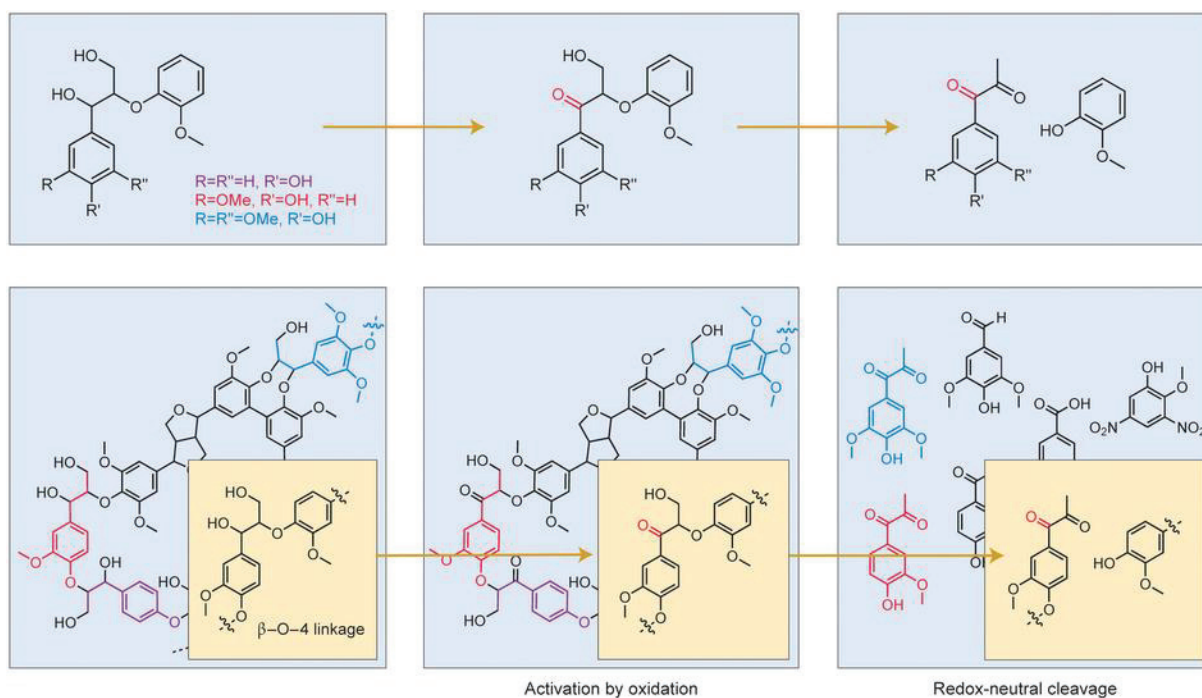


Figure 21 : Dépolymérisation de la lignine en deux étapes : oxydation sélective suivie^[98]

Même si on observe des approches prometteuses pour être industriellement viables, il faudra imaginer des moyens de récupération de sels ou de trouver des catalyseurs hétérogènes stables dans ces conditions.

3.2.3 Le cas de la production de la vanilline par oxydation

Les premiers brevets qui traitent la production de vanilline à partir de la lignosulfonates datent des années 1930^[99]. L'oxydation des liqueurs venant des usines sulfites par l'oxygène en milieu alcalin donne des monomères. La lignine Kraft qui est déjà bien intégrée dans le cycle de régénération des sels de départ et de récupération d'énergie n'était pas utilisée pour la production de vanilline. Il est possible de sulfonner la lignine Kraft pour produire de la lignosulfonate qui peut être ensuite utilisée pour produire de la vanille, d'ailleurs la Westvaco Corporation a breveté l'étape de sulfonation en 1991^[100]. Le Prof Rodrigues *et coll* ont montré qu'il est possible de produire de la vanilline à partir de la lignine Kraft^{[65][101]}. Les rendements de 8% en vanilline à partir d'une lignine kraft industrielle (INDULIN) ont été contestés depuis mais on peut espérer obtenir 4% de vanilline à partir de la lignine Kraft par oxydation^[102].

Pour rappel le procédé de Rhodia (maintenant Solvay) utilise le gaïacol (phénol → catéchol → gaïacol) et l'acide glyoxylique pour produire en deux étapes de la vanilline [103]. La vanilline produite par ce procédé domine le marché depuis les années 80-90 quand les usines lignine-en-vanilline ont fermé progressivement en Amérique du nord[99].

L'oxydation présente l'avantage d'activer des réactions à basse température, mais nécessite une quantité de base importante pour pouvoir obtenir des bons rendements en aromatiques. La dégradation des produits formés est aussi plus marquée en condition oxydante^[104,105]. L'oxydation nécessite la maîtrise de la température et du pH important pour éviter des réactions de minéralisation complète^[105]. Les réactions de réductions ou non-redox sont moins sensibles à ces paramètres, ce qui justifie l'approche explorée dans le cadre de cette thèse.

3.3 Hydrogénolyse et hydrogénation de la lignine en synthons aromatiques

Dans la littérature, les trois termes hydrogénolyse, hydrogénation et hydrodeoxygénation sont utilisés de façon interchangeable. L'hydrogénolyse est la rupture de liaison carbone-carbone ou carbone-hétéroatome par l'action de l'hydrogène, ainsi l'hydrodeoxygénation est un cas particulier où l'hétéroatome est de l'oxygène. L'hydrogénation est l'ajout d'hydrogène sur des charges sans forcément rompre des liaisons.

3.3.1 Solvant donneur d'hydrogène

Les solvants donneurs d'hydrogène (ou hydrogénation par transfert) sont des sources d'hydrogène autres que l'hydrogène gazeux solubilisé dans la phase liquide. Ces solvants typiquement des alcools, des glycols, des éthers, des hydrocarbures, des amines permettent de générer de l'hydrogène *in situ* pour la plupart en présence de catalyseur. Pour le cas de la lignine, les solvants les plus utilisés sont l'isopropanol, la tétraline, ou l'acide formique.

Tétraline

L'utilisation d'un solvant donneur d'hydrogène pour la liquéfaction de la lignine est étudiée depuis 1980. Cette approche est déjà développée pour la liquéfaction du charbon dans le procédé EDS (Exxon Donor Solvent) ^[106]. La tétraline dispose de quatre hydrogènes, qu'on libère pendant la chauffe. La tétraline peut être régénérée assez facilement par hydrogénation du naphthalène.

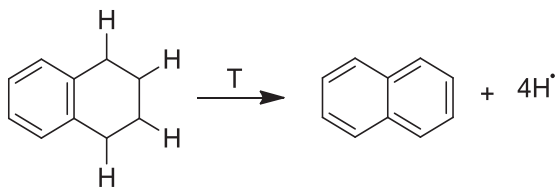


Figure 22 : Transfert d'hydrogène de la tétraline

Davoudzadeh explore l'effet de plusieurs paramètres sur la liquéfaction de la lignine dans la tétraline dans des conditions d'hydrotraitement (300-400°C et 118-203 bar d'hydrogène)^[107]. Des catalyseurs d'hydrotraitement ont donné les meilleurs résultats. Les catalyseurs d'hydrogénation ont un effet limité sur la conversion de la lignine. Des expériences en présence de phénol ou de gaïacol permettent d'augmenter la conversion. Les auteurs suggèrent que ces deux composés peuvent agir comme solvants et agents de transfert de proton permettant de mieux neutraliser les radicaux formés par thermolyse. Les données ne comportent pas de rendements en monomères mais donnent un taux de liquéfaction qui représente la conversion. Étonnamment, la plupart des produits identifiés gardent leur noyau aromatique.

Araya *et coll.*, dans une étude assez similaire, ont étudié la liquéfaction du bois mais aussi de la cellulose et de la lignine dans la tétraline^[108]. Les réactions étant réalisées à 400°C, la gazéification reste importante (supérieur à 10%pds). Le catalyseur CoMo/Al₂O₃ donne une liquéfaction importante avec un résidu solide d'uniquement 3,8% pds. Dans les mêmes conditions, la liquéfaction de la lignine est aussi importante avec un résidu solide de 17,8% pds en fin de réaction. Même si la tétraline cède des protons dans le milieu, les auteurs montrent l'importance de l'hydrogène moléculaire en comparant avec un test réalisé sous azote.

Une étude récente réalisée à Ircelyon avec plus de données sur la nature des produits et des résidus a été réalisée par Joffres *et coll.*^[109]. Une lignine soda est traitée dans des conditions similaires, le résidu solide en fin de réaction est caractérisé par RMN pour quantifier les différents hydroxyles et les différents carbones (Figure 23). Les carbones aliphatiques liés à un oxygène disparaissent assez rapidement dans les premières heures de réaction, cela correspond à la rupture des liaisons éthers de la lignine facile à casser. On remarque que la libération des aromatiques vers le liquéfiant est très importante dans la première heure de réaction et ralentit après une heure de réaction. On remarque également que la cinétique de dégradations des hydroxyles syringyles est plus importante que celle des guaiacyles et hydroxyphényles. Après 5h de réaction à 350°C et 8MPa d'hydrogène, la lignine produit un mélange de composés phénoliques, aromatiques et d'alcane avec un rendement de 11,4 %pds.

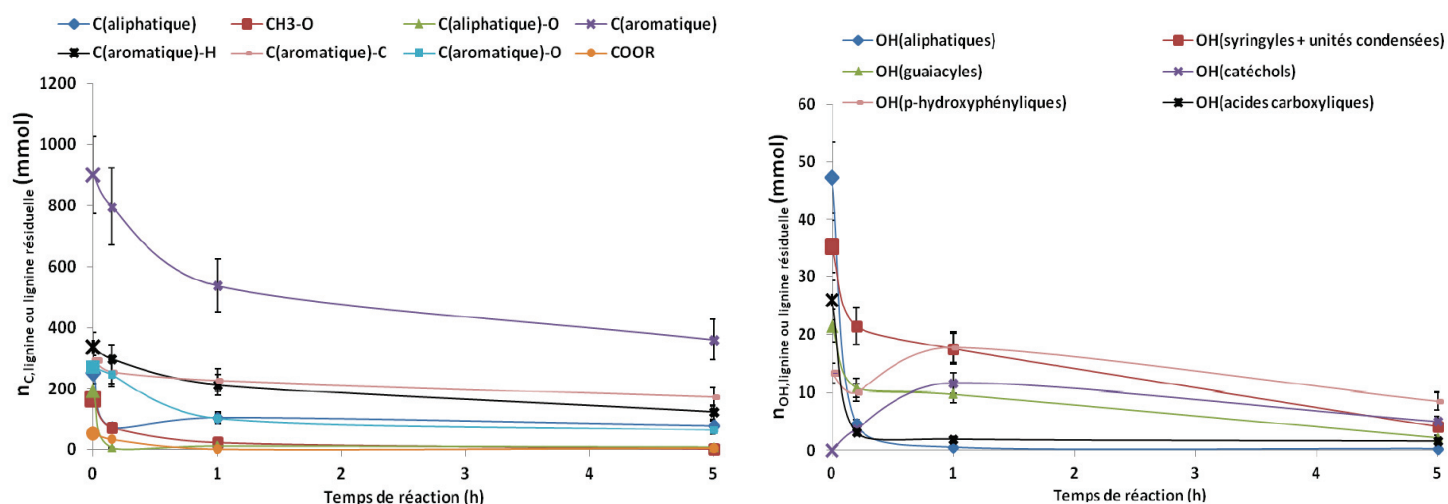


Figure 23 : Evolution des différents groupements fonctionnels sur la lignine résiduelle après liquéfaction, a dosé par RMN ^{13}C et b dosé par RMN ^{31}P après phosphitylation^[109]

Kim *et coll.* ont comparé l'effet de trois solvants sur la conversion en petits fragments^[110], deux solvants donneurs d'hydrogène: la tétraline et l'isopropanol et le naphthalène comme un solvant non-donneur d'hydrogène. Les réactions sont réalisées dans un microréacteur en absence de catalyseur et sans hydrogène gazeux. Dans ces conditions, l'isopropanol donne un meilleur rendement en alkylphénols de courte chaîne par rapport à la tétraline. Les meilleurs résultats sont aussi à des températures 400°C. Dans la plupart des études utilisant la tétraline, des températures supérieures à 300°C sont nécessaires. La pyrolyse de la lignine en présence de tétraline à des températures allant jusqu'à 500°C montre bien l'existence d'un plateau à 68% de conversion^[111].

Acide formique

L'acide formique est étudié comme agent de délignification dans plusieurs études. Par exemple, le traitement de la paille de riz avec de l'acide formique permet un taux de délignification de 85%^[112]. Un des avantages de l'acide formique est son point d'ébullition relativement faible (100,8°C) permettant un recyclage facilité par distillation. A haute température, l'acide se décompose en dioxyde de carbone et en hydrogène.

Barth *et coll.* a étudié la dégradation de lignine dans un mélange éthanol/acide formique à une température de 380°C sous gaz inerte en absence de catalyseur. De manière inattendue, les produits obtenus s'apparentent à des bio-huiles après un traitement d'hydrodéoxygénation post-pyrolyse rapide(Figure 24)^[113]. Une étude cinétique approfondie de ce procédé montre que les monomères guaiacyle et syringyle sont consommés pour former des dérivés catéchols et phénols plus stables lorsque le temps de réaction augmente ^[114]. Le schéma proposé avec des produits regroupés (« lumped ») est représenté sur la Figure 24, le modèle s'ajuste bien aux données expérimentales mais ne permet pas de comprendre le rôle de l'acide formique ou de l'éthanol.

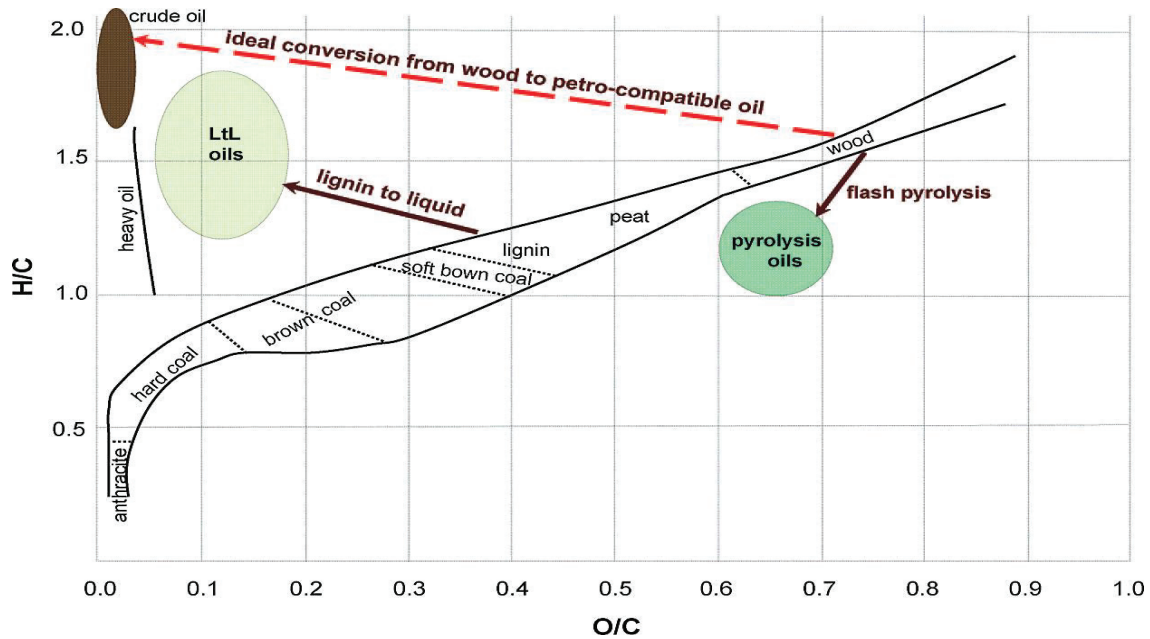
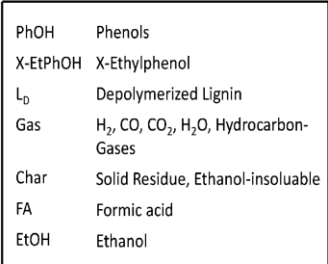


Figure 24 : Diagramme de Van Krevelen de différents combustibles solides et des huiles lourdes^[113]

D'après les valeurs des constantes de vitesse (Figure 25), on voit que la décomposition de l'acide formique est très rapide alors que celle de l'éthanol reste faible. La formation de char à partir de la lignine dépolymérisée et des phénols est non négligeable mais peut être importante à partir des catéchols. La faisabilité de ce procédé en réacteur continu est testé dans un réacteur RPAC (réacteur parfaitement agité continu) le défi étant bien sûr l'alimentation de la suspension lignine/éthanol/acide formique sans boucher le réacteur^[115]. Jones *et coll.* ont étudié la dépolymérisation de la lignine dans l'éthanol en présence d'acide formique comme donneur d'hydrogène avec Pt/C, à des températures 350°C à plusieurs temps de réaction. Le suivi des monomères type gaïacol montre que le rendement maximum observé est à 4h de réaction. Pour des temps réactions élevés, ces produits sont transformés en dérivés hydrodésoxygénés^[116].



Constante de vitesse	Valeur en min ⁻¹
k13	3,56E+26
k10	4,68E-02
k14	2,04E-02
k7	1,79E-02
k3	1,09E-02
k2	8,64E-03
k9	5,71E-03
k8	1,92E-03
k17	1,17E-03
k11	8,32E-04
k1	7,94E-04
k12	4,99E-04
k6	3,61E-04
k16	4,16E-05
k15	3,56E-05
k4	2,24E-06
k5	5,81E-15

Figure 25 : Schéma des réactions et voies de dépolymérisation de la lignine et les constantes de vitesses déterminées à partir du modèle^[114]

Isopropanol

Wang *et coll.* ont étudié différents solvants pour l'hydrogénolyse du diphenyle éther (DPE) et de la lignine, ils ont utilisé le nickel de Raney comme catalyseur à 90°C et 50 bar de H₂ (tr=2.5hr) pour le DPE et 300°C et 70 bar de H₂ (tr=8h)^[117]. Les auteurs ont essayé de corréliser les conversions observées à la polarité, l'acidité et la basicité de Lewis des solvants. Les résultats montrent qu'il n'y a pas une corrélation directe entre la conversion du DPE et la polarité des solvants même si en apparence les solvants apolaires donnent les meilleurs résultats. Ensuite, ils ont essayé de séparer les différents paramètres qui influencent la polarité globale. Pour cela, ils ont utilisé les paramètres de Kamlet-Taft (accepteur de liaison H (α), donneur de liaison H(β) et la polarité/polarisabilité (π^*)) pour trouver une équation à partir d'une régression multilinéaire des paramètres de Kamlet-Taft avec la conversion de la DPE comme la variable « réponse ».

Équation 1. Modèle mathématique de la conversion du DPE corrélé aux paramètres de Kamlet-Taft

$$\text{Conversion (\%)} = 102.6 + 24.7\alpha - 47.0\beta - 90.1\pi^*$$

Ils observent un écart entre 2,6% et 34,1% entre les résultats prédits et les conversions expérimentales. En se basant sur des travaux de Marcus qui montrent que le paramètre α est associé à l'acidité de Lewis et le paramètre β est associé à la basicité de Lewis des solvants^[118], les auteurs ont montré que l'acidité de Lewis n'influence pas la conversion en traçant la conversion en fonction de l'acidité de Lewis. Pourtant, le

coefficient α n'est pas nul (cf. Eq1 24.7). Par contre, quand ils procèdent de la même manière pour la basicité de Lewis, ils trouvent que la basicité de Lewis s'ajuste bien par une décroissance linéaire pour décrire la conversion. Ainsi, la basicité de Lewis (quantifiée par le nombre donneur du solvant DN) semble être un paramètre important sur la performance du Ni de Raney pour l'hydrogénation ou/et hydrogénéolyse de DPE et de la lignine. Une faible basicité de Lewis signifie une faible adsorption sur le catalyseur donc un meilleur taux de conversion en produit saturé (cyclohexanes etc), une forte basicité désactive complètement l'hydrogénation sans influencer l'hydrogénéolyse. Les solvants donneurs d'hydrogène ne suivent pas cette logique. Par exemple, le 2-propanol avec une forte basicité permet d'obtenir des produits saturés avec des rendements élevés^[119].

Dans une étude récente, Rinaldi *et coll.* a montré que la plupart des traitements de fractionnement ont tendance à rendre la lignine moins réactive^{[120][121]}. Ils ont traité des copeaux de peuplier, dans un mélange eau/i-PrOH en présence de Nickel de Raney à 180°C pendant 3h, ils ont obtenu une bio-huile non-pyrolytique qui vient majoritairement de la fraction ligneuse du bois. Un deuxième traitement de cette bio-huile dans des conditions assez proches du premier, permet d'obtenir une solution incolore composée à 85% de molécules volatils à 300°C (monomères, cyclohexanols, dimères ...) la quantification reste discutable tout de même. Ainsi, la combinaison des deux traitements permet d'avoir une conversion presque totale de la lignine présente dans le bois en un mélange de molécules de petites tailles.

Certes, cette approche ne répond pas aux besoins industriels des producteurs de lignine (Kraft, Soda, Sulfite etc.) mais elle a le mérite de retenir l'attention par l'originalité de l'approche mais aussi grâce à la conversion importante observée.

3.3.2 Hydrogène moléculaire

L'hydrogène gazeux peut être utilisé pour la dépolymérisation de la lignine par hydrogénéolyse. Les premières études d'hydrogénéolyse servaient à élucider la structure de la lignine alors peu décrite^[122]. Les produits d'intérêts obtenus par cette approche ont orienté la recherche sur la conversion de la lignine par hydrogénéolyse.

Il est nécessaire d'estimer la solubilité de l'hydrogène dans les conditions de travail car elle peut influencer la cinétique chimique où le transfert de matière peut être limitant. Dans des solutions aqueuses, la constante de Henry est peu altérée par la présence de molécules oxygénées, à condition de travailler à de faibles concentrations, inférieures à 20 %pds ^[123]. Meier a déjà montré l'importance de la pression partielle sur la conversion de la lignine, une augmentation de la pression de 5 à 14MPa d'hydrogène permet de baisser le taux de char de 32 à 1,9% et d'augmenter les taux des huiles légères et des huiles moyennes de 20 à 57% et 8 à 22% respectivement^[124]. Il est toutefois nécessaire d'optimiser la pression d'hydrogène pour éviter une « sur-hydrogénation »^[125].

Dans les années 1950, des chercheurs du Noguchi Institute au Japon ont étudié l'hydrogénolyse et l'hydrogénation de la lignine. Une lignine sulfite est d'abord désulfonée. La lignine obtenue est mélangée à du phénol et en présence de catalyseurs chauffés à 370-430°C sous 100 atm de dihydrogène. Un rendement en monophénol de 44% et 20-24% d'huile lourde est obtenu^{[126][127]}. Jusqu'à récemment, ces valeurs étaient les plus élevées dans la littérature. Or, économiquement, ce procédé n'était pas rentable, le phénol était le meilleur solvant mais intervient dans la réaction donc crée des pertes. De plus, les produits obtenus sont des mélanges d'isomères de crésols difficiles à séparer et peu valorisables en tant que mélanges. Le catalyseur à base de fer sulfuré avec des promoteurs favorise plutôt l'hydrogénolyse, l'hydrogénation des noyaux aromatiques reste très limitée (Table 6).

En utilisant une approche assez similaire, Huibers et Parkhurst ont obtenu un rendement en phénols de 20%, 14% de benzène, 13% fioul et 29% gaz de synthèse. Une différence notable entre le procédé Noguchi et Lignol est la distribution des produits (Table 6), on peut voir dans le cas du procédé Lignol les alkyl phénols une grande partie des produits phénoliques.^[128]

Table 6 : Comparaison des produits issus des procédés Lignol et Noguchi ^[128]

Produits	Lignol		Noguchi	
	Phénols produits* % pds	Phénols calculés** % pds	Phénols produits* %pds	Phénols calculés** %pds
Phénol	2,5	2,5	3,0	3,0
Crésol	9,5	8,3	10,0	8,7
Ethylphénol	12,5	9,6	4,3	3,3
Propylphénol	10,5	7,5	2,0	1,4
Xylenol	2,6	2,0	1,2	0,9
Non identifié			0,5	0,5
Total	37,6	29,9	21,0	17,8

* % pds basé sur la teneur organique de la lignine

** En se basant sur 100% de déalkylation du phénol

Nagy a étudié l'hydrogénolyse de la lignine avec différents catalyseurs homogènes (NaBH₄/I₂, RhCl(PPh₃)₃, Ru(Cl)₂(PPh₃)₃, Ru(H)(Cl)(PPh₃)₃, Ru-PVP) et hétérogènes (Co/Mo, Pt/C, Pd/C, Nickel de Raney). Les catalyseurs homogènes permettent de mieux liquéfier la lignine et de baisser la masse molaire de la lignine. Les tests sont réalisés à 170°C et 5MPa pendant 20h, des conditions assez douces pour l'hydrogénolyse. L'étude ne comporte pas de données quantitatives en monomères.

Pepper a étudié plusieurs catalyseurs Pd/C, Rh/C, Ru/C, Rh/Al₂O₃, Ru/Al₂O₃ et du Nickel de Raney pour traiter le bois à 195°C pendant 5h dans un mélange eau/dioxane. Le Rh/C donne les meilleurs rendements en monomères, 34% (en se basant sur la lignine de

Klason du bois) en 4-propylguaiacol et en alcool dihydroconiférylique. Curieusement, le Pd/C donne un rendement isolé de presque 23% en alcool dihydroconiférylique^[129].

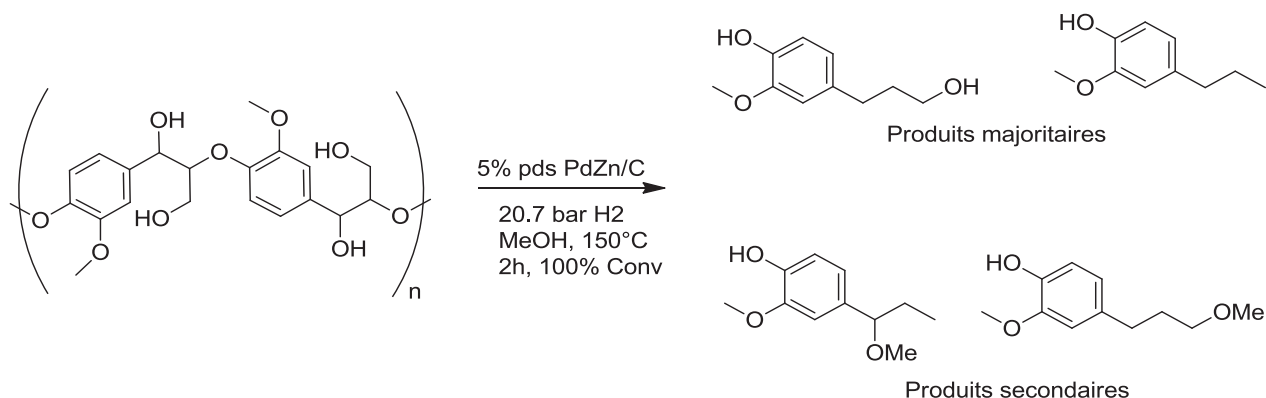


Figure 26 Dépolymérisation d'un polymère β -O-4 par un catalyseur PdZn/C ^[130]

Avec les autres catalyseurs, les rendements en monomères isolés sont un peu plus faibles et la distribution de produits change, des monomères avec des chaînes plus courtes (méthyl, éthylguaiacol) ou des dérivés cyclohexanols sont observés. Au vu des distributions des produits, les deux catalyseurs Pd/C et Rh/C seraient plus hydrodéoxygénants (rupture des liaisons éthers) et le deuxième groupe de catalyseurs serait moins sélectif^{[131][132]}. En condition douce, Parsell a montré aussi l'efficacité d'un catalyseur bimétallique PdZn/C pour l'hydrodéoxygénation d'un polymère comportant des liaisons β -O-4, l'efficacité de ce système n'est pas encore testée sur des charges réelles ni sur d'autres types de liaisons présentes dans la lignine^[130]. De manière générale, les réactions d'hydrogénolyse nécessitent des conditions de pressions et des températures relativement élevées. Les produits obtenus sont dans certains cas assez similaires à des bio-huiles issues de la pyrolyse ou plus désoxygénées. Il est également possible d'obtenir avec cette approche des monomères avec leurs différents groupements fonctionnels à condition d'utiliser un environnement moins sévère. L'entreprise Biochemtex avait prévu de lancer une unité de démonstration pour son procédé MOGHI pour produire du reformat à partir de la lignine. D'après leur brevet, en utilisant un catalyseur à base de nickel, ils produisent un mélange d'aromatiques pouvant être intégré à des circuits existant pour la pétrochimie ^[133]. Des études qui traitent l'utilisation de catalyseur homogènes pour d'hydrogénolyse de la lignine sont très limitées contrairement à celles sur l'oxydation^[37].

4. Conclusion et positionnement de la thèse

Cent cinquante ans après l'ère du charbon et cinquante ans après l'ère de la chimie du pétrole, la chimie industrielle se prépare pour une nouvelle ère qui sera basée sur des bioressources^[134]. La matière lignocellulosique se distingue dans cette optique d'une part par son abondance et aussi par sa diversité. Différents flux de produits sont envisagés à partir des trois macromolécules qui composent la lignocellulose (cellulose, hémicellulose et lignine). Les voies de valorisation chimique des fractions glucidiques sont plutôt à un stade avancé^[1]. La lignine qui est un bio-polymère composé de noyaux aromatiques présente un potentiel important pour produire des dérivés aromatiques pour diverses applications en chimie fine et pour la fabrication de polymères. La production actuelle de la lignine par les usines papetières est presque exclusivement détournée pour produire de l'énergie. L'émergence d'une vision de bioraffinage de la biomasse permettra d'accroître les quantités de lignine pour la production de produits chimiques. A condition bien sûr que ces derniers génèrent suffisamment de capital couvrant les besoins énergétiques des usines papetières. Ainsi, la transformation de la lignine en produits à haute valeur ajoutée est un enjeu pressant.

Nous avons présenté la structure de la lignine et sa complexité. Les différents procédés produisent différents types de lignines. En plus de cela, la biomasse de départ présente elle-même une diversité importante. Ainsi, nous avons observé l'hétérogénéité en termes de structures (liaisons, taille moléculaires et composition) qui nous pousse à parler de « lignines » et non de « lignine ».

Afin d'accéder à des synthons aromatiques à partir de la lignine, différentes approches sont possibles. Sans des protocoles standardisés qui permettent d'évaluer la performance réelle d'un traitement, la comparaison de différentes études présentées dans la littérature est souvent très difficile. L'oxydation permet d'activer la lignine à basse température mais nécessite un contrôle plus important afin d'éviter une suroxydation. Les voies réductrices classiques (hydrocraquage) nécessitent l'utilisation d'une température souvent élevée (> 300°C) et engendrent la perte des fonctionnalités en chaîne latérale. Les applications des liquéfiats obtenus sont plutôt adaptées à l'énergie (carburants). L'autre approche est la dépolymérisation de la lignine par hydrolyse ou solvolysse en présence ou non de catalyseur. Les conditions au-delà du point critique des solvants souffrent d'un taux de solide important produit et de la difficulté d'une mise en œuvre à grande échelle. L'utilisation des conditions sous-critiques est moins agressive comme milieu mais les rendements obtenus sont souvent faibles et nécessitent des temps de réactions importants afin d'atteindre des taux en produits aromatiques intéressants.

Ainsi, même si la démarche vise à valoriser la lignine en autre produit que l'énergie « pure », il apparaît nécessaire d'engager d'autres travaux, suivant des approches différentes, afin d'atteindre une valorisation techniquement et économiquement viable.

L'objectif de ce travail visait dans un premier temps à évaluer le potentiel d'un traitement en milieux aqueux en condition sous-critique ($< 275^{\circ}\text{C}$, <60 bar) pour la transformation de la lignine. Le catalyseur de choix pour le reformage en phase aqueuse est le $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en présence d'acide minérale, or l'application directe de ce système à la lignine n'a pas permis de haute conversion par rapport aux dérivés oxygénés de la biomasse. La réaction de reformage en phase aqueuse (APR) de la lignine ne procède pas de la même manière que pour les polyols, largement étudiés. Nous avons testé d'autres systèmes catalytiques afin d'améliorer les rendements en petites molécules. Ensuite nous avons remplacé l'eau par des mélanges eau-alcool afin d'accroître la conversion de la lignine et de proposer un milieu qui serait moins propice à des réactions de recondensation, qui semble être important dans l'eau tout seule. Dans la littérature, on observe aussi que nombre d'études ont été réalisées en réacteur fermé. Même si les résultats obtenus sont prometteurs, la faisabilité en procédé continu est souvent discutable ou peu s'avérer très compliquée. Ainsi, dans ce mémoire, les tentatives de passage en réacteur continu de type trickle-bed seront présentés. Afin d'amener quelques éléments de réponse sur les voies de transformation de la lignine, des analyses chromatographiques et spectroscopiques sont utilisées.

5. Références

- [1] P. Gallezot, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1538.
- [2] S. Thiebaud-Roux, Valorisation Chimique de Composés Lignocellulosiques: Obtention de Nouveaux Matériaux, INP Toulouse, **1995**.
- [3] P. Sharma, C. Sood, G. Singh, N. Capalash, *J. Clean. Prod.* **2015**, *87*, 966–970.
- [4] “Panorama et potentiel de développement des bioraffineries,” can be found under <http://www.ademe.fr/panorama-potentiel-developpement-bioraffineries>, **2015**.
- [5] F. Cherubini, *Energy Convers. Manag.* **2010**, *51*, 1412–1421.
- [6] Y.-H. P. Zhang, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **2008**, *35*, 367–375.
- [7] Richard Johannes Antonius Gosselink, Lignin as a Renewable Aromatic Resource for the Chemical Industry, Wageningen University, **2011**.
- [8] R. D. Perlack, L. L. Wright, A. F. Turhollow, R. L. Graham, B. J. Stokes, D. C. Erbach, *Biomass as Feedstock for a Bioenergy and Bioproducts Industry: The Technical Feasibility of a Billion-Ton Annual Supply*, DTIC Document, **2005**.
- [9] R. Claude, in *Énerg. Pollut. L’air Dév. Durable*, Presses Universitaires De Louvain, Louvain-La-Neuve, **2013**, pp. 81–126.
- [10] F. A. Agblevor, B. Rejai, D. Wang, A. Wiselogle, H. L. Chum, *Biomass Bioenergy* **1994**, *7*, 213–222.
- [11] R. Kumar, S. Singh, O. V. Singh, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **2008**, *35*, 377–391.
- [12] C. R. Fischer, D. Klein-Marcuschamer, G. Stephanopoulos, *Metab. Eng.* **2008**, *10*, 295–304.
- [13] S. Choi, C. W. Song, J. H. Shin, S. Y. Lee, *Metab. Eng.* **2015**, *28*, 223–239.
- [14] H. Janshekar, A. Fiechter, in *Pentoses Lignin*, Springer, **1983**, pp. 119–178.
- [15] R. Vanholme, B. Demedts, K. Morreel, J. Ralph, W. Boerjan, *PLANT Physiol.* **2010**, *153*, 895–905.
- [16] M. Leisola, O. Pastinen, D. D. Axe, *BIO-Complex.* **2012**, *2012*, DOI 10.5048/BIO-C.2012.3.
- [17] J. H. Banoub, M. Delmas, *J. Mass Spectrom.* **2003**, *38*, 900–903.
- [18] J. H. Banoub, B. Benjelloun-Mlayah, F. Ziarelli, N. Joly, M. Delmas, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2007**, *21*, 2867–2888.
- [19] D. A. I. Goring, in *Lignin*, American Chemical Society, **1989**, pp. 2–10.
- [20] Noritsugu Terashima, in *Plant Cell Wall Polym.*, American Chemical Society, **1989**, pp. 148–159.
- [21] C. Heitner, D. Dimmel, J. A. Schmidt, *Lignin and Lignans: Advances in Chemistry*, Taylor & Francis, Boca Raton, FL, **2010**.
- [22] H. Li, Y. Qu, J. Xu, in *Prod. Biofuels Chem. Microw.* (Eds.: Z. Fang, R.L.S. Jr, X. Qi), Springer Netherlands, **2015**, pp. 61–82.
- [23] M. PETIT-CONIL, *Procédés Papetiers: Fabrication Des Pâtes*, Ed. Techniques Ingénieur, **1999**.
- [24] P. J. Kleppe, *Tappi* **1970**, *53*, 35–47.
- [25] D. S. Argyropoulos, C. Heitner, J. A. Schmidt, *Res. Chem. Intermed.* **1995**, *21*, 263–274.
- [26] R. C. Francis, T. S. Bolton, N. Abdoulmoumine, N. Lavrykova, S. K. Bose, *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 8453–8457.
- [27] G. Avignon, M. Delmas, *Procédé de Production de Pâte à Papier, Lignines, Sucres et Acide Acétique Par Fractionnement de Matière Végétale Lignocellulosique En Milieu Acide Formique/acide Acétique*, **2002**, EP1180171 A1.

- [28] G.-H. Delmas, La Biolignine™: Structure et Application à L'élaboration de Résines époxy, **2011**.
- [29] C. Arato, E. K. Pye, G. Gjennestad, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **2005**, 123, 871–882.
- [30] E. K. Pye, J. H. Lora, *Tappi J.* **1991**, 74, 113–118.
- [31] A. G. Vishtal, A. Kraslawski, *BioResources* **2011**, 6, 3547–3568.
- [32] J. Gierer, *Wood Sci. Technol.* **1980**, 14, 241–266.
- [33] J. Gierer, *Wood Sci. Technol.* **1985**, 19, 289–312.
- [34] G. Brunow, T. Ilus, G. E. Miksche, M. Näslund, S. Svensson, *Acta Chem. Scand.* **1972**, 26, 1117–1122.
- [35] M. Ek, *Pulping Chemistry and Technology*, De Gruyter, Berlin, **2009**.
- [36] G. Gellerstedt, A. Majtnerova, L. Zhang, *C. R. Biol.* **2004**, 327, 817–826.
- [37] J. Zakzeski, P. C. A. Bruijninx, A. L. Jongerius, B. M. Weckhuysen, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 3552–3599.
- [38] B. Joffres, D. Laurenti, N. Charon, A. Daudin, A. Quignard, C. Geantet, *Oil Gas Sci. Technol.* **2013**, 68, 753–763.
- [39] M. P. Pandey, C. S. Kim, *Chem. Eng. Technol.* **2011**, 34, 29–41.
- [40] S. Son, F. D. Toste, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 3791–3794.
- [41] A. V. Bandura, S. N. Lvov, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2006**, 35, 15–30.
- [42] P. E. Savage, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 603–622.
- [43] Wahyudiono, M. Sasaki, M. Goto, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2008**, 47, 1609–1619.
- [44] A. Kruse, A. Gawlik, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, 267–279.
- [45] F. L. P. Resende, S. A. Fraley, M. J. Berger, P. E. Savage, *Energy Fuels* **2008**, 22, 1328–1334.
- [46] M. Osada, O. Sato, M. Watanabe, K. Arai, M. Shirai, *Energy Fuels* **2006**, 20, 930–935.
- [47] D. C. Elliott, others, *Biofuels Bioprod. Biorefining* **2008**, 2, 254–265.
- [48] M. Watanabe, H. Inomata, M. Osada, T. Sato, T. Adschiri, K. Arai, *Fuel* **2003**, 82, 545–552.
- [49] Q. M. Yu Wu, Etude de Procédés de Conversion de Biomasse En Eau Supercritique Pour L'obtention D'hydrogène. Application Au Glucose, Glycérol et Bio-Glycérol, PhD Thesis, INP Toulouse, **2012**.
- [50] T. Yoshida, Y. Oshima, Y. Matsumura, *Biomass Bioenergy* **2004**, 26, 71–78.
- [51] Z. Fang, T. Sato, R. L. Smith Jr., H. Inomata, K. Arai, J. A. Kozinski, *Bioresour. Technol.* **2008**, 99, 3424–3430.
- [52] M. Saisu, T. Sato, M. Watanabe, T. Adschiri, K. Arai, *Energy Fuels* **2003**, 17, 922–928.
- [53] M. A. Hill Bembenic, C. E. Burgess Clifford, *Energy Fuels* **2012**, 26, 4540–4549.
- [54] L. A. Amestica, E. E. Wolf, *Fuel* **1986**, 65, 1226–1232.
- [55] J. M. L. Penninger, R. J. A. Kersten, H. C. L. Baur, *J. Supercrit. Fluids* **2000**, 17, 215–226.
- [56] J. M. L. Penninger, R. J. A. Kersten, H. C. L. Baur, *J. Supercrit. Fluids* **1999**, 16, 119–132.
- [57] R. Parthasarathi, R. A. Romero, A. Redondo, S. Gnanakaran, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, 2, 2660–2666.
- [58] T. L.-K. Yong, M. Yukihiro, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, 52, 9048–9059.
- [59] R. D. Cortright, R. R. Davda, J. A. Dumesic, *Nature* **2002**, 418, 964–967.
- [60] R. R. Davda, J. W. Shabaker, G. W. Huber, R. D. Cortright, J. A. Dumesic, *Appl. Catal. B Environ.* **2005**, 56, 171–186.
- [61] "Virent Announces World's First Demonstration of Full Range Bio-Aromatics Production," can be found under <http://www.virent.com/news/virent-announces-worlds-first-demonstration-of-full-range-bio-aromatics-production/>, **n.d.**
- [62] G. W. Huber, R. D. Cortright, J. A. Dumesic, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1549–1551.

- [63] J. Zakzeski, B. M. Weckhuysen, *ChemSusChem* **2011**, 4, 369–378.
- [64] N. Yan, C. Zhao, P. J. Dyson, C. Wang, L. Liu, Y. Kou, *ChemSusChem* **2008**, 1, 626–629.
- [65] R. W. Thring, *Biomass Bioenergy* **1994**, 7, 125–130.
- [66] J. E. Miller, L. R. Evans, J. E. Mudd, K. A. Brown, *Sandia Natl. Lab. Rep. SAND2002-1318* **2002**.
- [67] A. Toledano, L. Serrano, J. Labidi, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2012**, 87, 1593–1599.
- [68] U. Schuchardt, J. A. R. Rodrigues, A. Cotrim, J. L. M. Costa, *Bioresour. Technol.* **1993**, 44, 123–129.
- [69] X. Huang, T. I. Korányi, M. D. Boot, E. J. M. Hensen, *ChemSusChem* **2014**, 7, 2276–2288.
- [70] X. Huang, T. I. Korányi, M. Boot, E. J. M. Hensen, *Green Chem.* **2015**, DOI 10.1039/C5GC01120E.
- [71] R. Ma, W. Hao, X. Ma, Y. Tian, Y. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 7310–7315.
- [72] F. P. Bouxin, A. McVeigh, F. Tran, N. J. Westwood, M. C. Jarvis, S. D. Jackson, *Green Chem.* **2015**, 17, 1235–1242.
- [73] J. E. Miller, L. Evans, A. Littlewolf, D. E. Trudell, *Sandia Natl. Lab. Rep. SAND2002-1317* **2002**.
- [74] C. Lapierre, B. Pollet, C. Rolando, *Res. Chem. Intermed.* **1995**, 21, 397–412.
- [75] K. Barta, T. D. Matson, M. L. Fettig, S. L. Scott, A. V. Iretskii, P. C. Ford, *Green Chem.* **2010**, 12, 1640–1647.
- [76] G. Dahlmann, M. C. Schroeter, *Tappi J.* **1990**, 73, 237–240.
- [77] Y. Ye, Y. Zhang, J. Fan, J. Chang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, 51, 103–110.
- [78] J. H. Sinfelt, D. J. C. Yates, *J. Catal.* **1967**, 8, 82–90.
- [79] A. Pintar, M. Besson, P. Gallezot, *Appl. Catal. B Environ.* **2001**, 31, 275–290.
- [80] M. Kindsigo, M. Hautaniemi, J. Kallas, *Environ. Chem. Lett.* **2008**, 7, 155–160.
- [81] H. Lange, S. Decina, C. Crestini, *Eur. Polym. J.* **2013**, 49, 1151–1173.
- [82] R. Ma, Y. Xu, X. Zhang, *ChemSusChem* **2015**, 8, 24–51.
- [83] F. Napoly, Étude de Nouveaux Systèmes Catalytiques Pour La Valorisation de La Lignine Par Oxydation, Université Claude Bernard - Lyon I, **2014**.
- [84] G. Bentivenga, C. Bonini, M. D'Auria, A. De Bona, *Biomass Bioenergy* **2003**, 24, 233–238.
- [85] I. A. Weinstock, E. M. G. Barbuzzi, M. W. Wemple, J. J. Cowan, R. S. Reiner, D. M. Sonnen, R. A. Heintz, J. S. Bond, C. L. Hill, *Nature* **2001**, 414, 191–195.
- [86] T. Voitl, P. Rudolf von Rohr, *ChemSusChem* **2008**, 1, 763–769.
- [87] M. Shimada, T. Habe, T. Higuchi, T. Okamoto, B. Panijpan, *Holzforsch. - Int. J. Biol. Chem. Phys. Technol. Wood* **1987**, 41, 277–285.
- [88] C. Crestini, R. Saladino, P. Tagliatesta, T. Boschi, *Bioorg. Med. Chem.* **1999**, 7, 1897–1905.
- [89] C. Crestini, A. Pastorini, P. Tagliatesta, *J. Mol. Catal. Chem.* **2004**, 208, 195–202.
- [90] L. J. Wright, T. J. Fullerton, *J. Wood Chem. Technol.* **1984**, 4, 61–74.
- [91] F. Cui, D. Dolphin, *Bioorg. Med. Chem.* **1995**, 3, 471–477.
- [92] W. Zhu, W. T. Ford, *J. Mol. Catal.* **1993**, 78, 367–378.
- [93] C. Colomban, E. V. Kudrik, P. Afanasiev, A. B. Sorokin, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 11321–11330.
- [94] S. Bhargava, H. Jani, J. Tardio, D. Akolekar, M. Hoang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, 46, 8652–8656.
- [95] M. M. Hepditch, R. K. Thring, *Can. J. Chem. Eng.* **1997**, 75, 1108–1114.
- [96] A. Rahimi, A. Azarpira, H. Kim, J. Ralph, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 6415–6418.
- [97] A. Rahimi, A. Ulbrich, J. J. Coon, S. S. Stahl, *Nature* **2014**, 515, 249–252.

- [98] P. C. A. Bruijninx, B. M. Weckhuysen, *Nat Chem* **2014**, 6, 1035–1036.
- [99] M. B. Hocking, *J. Chem. Educ.* **1997**, 74, 1055.
- [100] P. Dilling, *Sulfonation of Lignins*, **1991**, US5049661 A.
- [101] A. L. Mathias, A. E. Rodrigues, *Holzforsch. - Int. J. Biol. Chem. Phys. Technol. Wood* **1995**, 49, 273–278.
- [102] T. Voith, P. R. von Rohr, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49, 3501–3503.
- [103] J.-P. Vidal, in *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.*, John Wiley & Sons, Inc., **2000**.
- [104] S. A. Wallick, P. K. V. Sarkanen, *Wood Sci. Technol.* **1983**, 17, 107–116.
- [105] J. D. P. Araújo, C. A. Grande, A. E. Rodrigues, *Chem. Eng. Res. Des.* **2010**, 88, 1024–1032.
- [106] W. R. EPPERLY, J. W. TAUNTON, in *Coal Convers. Technol.*, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, **1979**, pp. 71–89.
- [107] F. Davoudzadeh, B. Smith, E. Avni, R. W. Coughlin, *Holzforsch. - Int. J. Biol. Chem. Phys. Technol. Wood* **1985**, 39, 159–166.
- [108] P. E. Araya, S. E. Droguett, H. J. Neuburg, R. Badilla-Ohlbaum, *Can. J. Chem. Eng.* **1986**, 64, 775–780.
- [109] B. Joffres, Synthèse de Bio-Liquide de Seconde Génération Par Hydroliquéfaction Catalytique de La Lignine, Université Claude Bernard Lyon 1, **2013**.
- [110] K. H. Kim, R. C. Brown, M. Kieffer, X. Bai, *Energy Fuels* **2014**, 28, 6429–6437.
- [111] H. E. Jegers, M. T. Klein, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1985**, 24, 173–183.
- [112] H. Q. Lam, Y. L. Bigot, M. Delmas, et G. Avignon, *Ind. Crops Prod.* **2001**, 14, 65–71.
- [113] M. Kleinert, T. Barth, *Energy Fuels* **2008**, 22, 1371–1379.
- [114] J. R. Gasson, D. Forchheim, T. Sutter, U. Hornung, A. Kruse, T. Barth, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, 51, 10595–10606.
- [115] D. Forchheim, J. R. Gasson, U. Hornung, A. Kruse, T. Barth, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, 51, 15053–15063.
- [116] W. Xu, S. J. Miller, P. K. Agrawal, C. W. Jones, *ChemSusChem* **2012**, 5, 667–675.
- [117] X. Wang, R. Rinaldi, *ChemSusChem* **2012**, 5, 1455–1466.
- [118] Y. Marcus, *Chem Soc Rev* **1993**, 22, 409–416.
- [119] R. Rinaldi, *Chapter 4: Solvents and Solvent Effects in Biomass Conversion*, **2014**.
- [120] R. Rinaldi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 8559–8560.
- [121] P. Ferrini, R. Rinaldi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, n/a–n/a.
- [122] A. R. Gonçalves, U. Schuchardt, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **2002**, 98-100, 1211–1219.
- [123] L. Vilcoq, *Transformation de Polyols En Phase Aqueuse Par Catalyse Hétérogène Bifonctionnelle*, Poitiers, **2012**.
- [124] D. Meier, J. Berns, C. Grünwald, O. Faix, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1993**, 25, 335–347.
- [125] H. L. Chum, D. K. Johnson, *Liquid Fuels from Lignins: Annual Report*, National Renewable Energy Laboratory (NREL), Golden, CO., **1986**.
- [126] O. Motoyoshi, M. Yoshio, K. Kan, *Method for Liquefying Lignin*, **1965**, US3223698 A.
- [127] D. W. Goheen, in *Lignin Struct. React.*, **n.d.**, pp. 205–225.
- [128] D. T. A. Huibers, H. J. Parkhurst, *Lignin Hydrocracking Process to Produce Phenol and Benzene*, **1983**, US4420644 A.
- [129] J. M. Pepper, Y. W. Lee, *Can. J. Chem.* **1969**, 47, 723–727.
- [130] T. H. Parsell, B. C. Owen, I. Klein, T. M. Jarrell, C. L. Marcum, L. J. Hauptert, L. M. Amundson, H. I. Kenttämää, F. Ribeiro, J. T. Miller, et al., *Chem. Sci.* **2013**, 4, 806–813.
- [131] J. M. Pepper, Y. W. Lee, *Can. J. Chem.* **1970**, 48, 477–479.
- [132] J. M. Pepper, R. W. Fleming, *Can. J. Chem.* **1978**, 56, 896–898.

- [133] G. Elliott, D. Gastaldo, A. MURRAY, S. RYBA, *Continuous Process for Conversion of Lignin to Useful Compounds*, **2013**, WO2013124461 A2.
- [134] H. Xie, N. Gathergood, *The Role of Green Chemistry in Biomass Processing and Conversion*, John Wiley & Sons, **2012**.

CHAPITRE II: Partie expérimentale

1. Procedures and reactor for lignin conversion

1.1 Batch Reactor

1.1.1 Description of the apparatus

Batch test were carried out in a 300 ml reactor in stainless steel (316L) manufactured by Sotalem (now Vinci Technologies). The reactor is equipped with a stirring system with pitch (four blades 45° angle) impeller (A) type attached to a motor (B) which is controlled by frequency inverter. Baffles (C), installed inside the reactor, assure an efficient mixing. Graphitized Teflon rings are used for perfect sealing and are changed every 5-7 runs, rupture disc (D) protects the apparatus from over-pressure by bursting at 73 bar.

The reactor is heated using collar heater (E) controlled with a PID controller connected to the thermocouple (TC1) and a safety relay connected to a second thermocouple (TC2) prevents overheating. The reactor is pressurized with argon using a gas reserve (F).

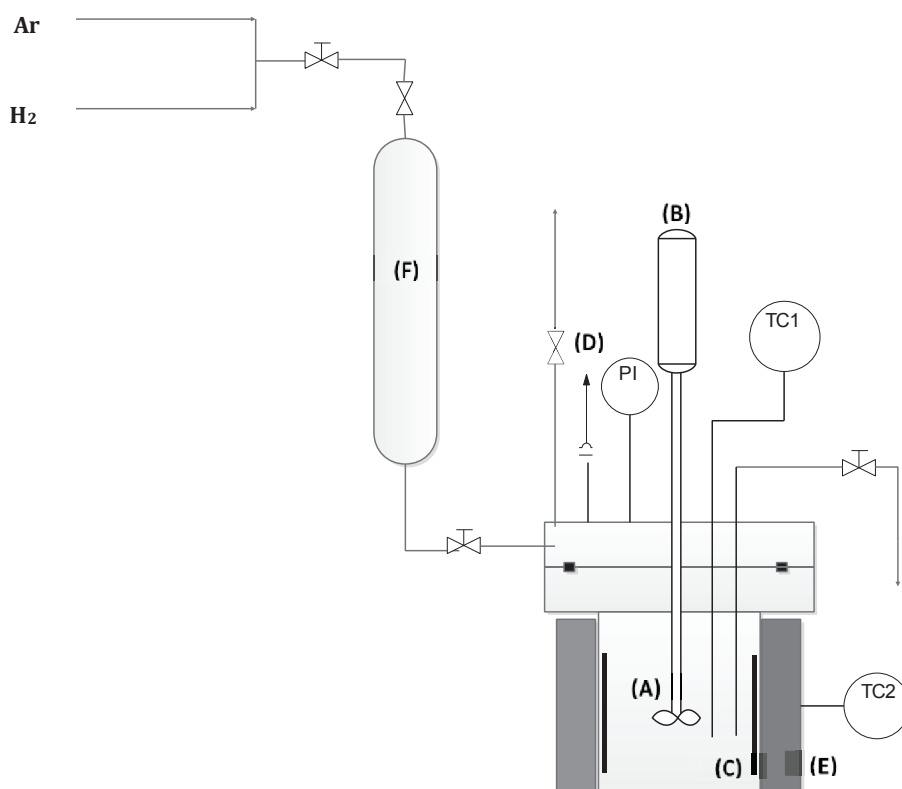


Figure 27: Batch reactor used for lignin conversion

1.1.2 Modus operandi

The reactor is filled with a solution containing 1% wt of lignin which is entirely soluble. Once the reactor is sealed it is purged thrice with argon to remove all the air, the reactor is heated to the desired temperature without initial pressure, once it reached the desired temperature the pressure is adjusted to 40 bar with argon. The heating step takes

40 min and is not included in the reaction time. Once the reaction completed the reactor is quenched; when the temperature reaches ambient temperature, the gas can be retrieved for analysis or released slowly to prevent foaming.

1.2 Trickle-bed reactor

1.2.1 Description of the apparatus

The original unit used was the micro-pilot SOTELEM RT 8008 entirely made from stainless steel (316L), the initial configuration was slightly modified to meet the needs of our experiment, including the installation of pressure transmitters (Keller PR33 and converter K-104) upstream and downstream the reactor to monitor the pressure drop in the reactor, the increase of ΔP is often associated with clogging. The gas outlet was connected to a GC-TCD apparatus.

1.2.1.1 The reactor

The tubular reactor was machined from 316L stainless steel at IRCELYON. It had an internal volume of 60 cm³, the dimension are as follow:

Length	33 cm
External reactor diameter	2.1 cm
Internal reactor diameter	1.6 cm
External diameter of the thermowell	0.5 cm
Internal efficient reactor diameter	1.1 cm

The reactor can be operated in downflow or upflow mode, two metallic grids are installed on both ends to maintain the fixed-bed and to evenly distribute the fluids. Two Helicoflex stainless steel joints (type HL 290 P for assembling 300/500. A 40") assure perfect sealing. The temperature along the reactor can be measured using a thermocouple located in the thermowell. Check valves prevent fluids flow to undesired directions. The flowsheet of the set-up is given on [Figure 28](#)

1.2.1.2 Fluid supply on the pilot

Liquid: The lignin solution is poured into 3 L glass liquid reserve at atmospheric pressure, this reserve is mounted in parallel with a graduated tube (20 ml) and is used to measure the real liquid flow when V1 is closed, the V2 valve is used for draining. A diaphragm metering pump (Pulsafeeder 680E) controlled with a frequency inverter (FMV 1105 Leroy Isomer 0-5 Hz) can deliver a liquid flow from 10-800 ml/h, the flow is set by a screw thread which controls the piston stroke.

Gaz: A mass flow controller (FIC1) Brooks 5850TR delivers a constant flow of nitrogen or hydrogen in the reactor. The valve V3 allows to bypass the mass flow controller if faster increase in pressure is needed.

1.2.1.3 *Outlet of products*

The fluids leaving the reactor are cooled in a small tubular heat exchanger and the gas and the liquid are separated in a high pressure separator LG1. The pressure inside the reactor is maintained at 80 bar, the excess gas is discharged by a back pressure regulator. The liquid level is regulated by a controller and a pneumatic control valve (Kammer), the liquid level is measured by a differential pressure transmitter (Bailey), the pressure transmitter measures the small ΔP generated by the height of the liquid. One limitation of this type of instrument was when the liquid starts to foam, the liquid level can increase without generating enough ΔP to activate the control valve. The separator can also be drained using the valve V6

1.2.2 *Modus operandi*

The reactor is filled with silicon carbide particles (1.16 mm) and packed properly to prevent preferential path for the fluids. The reactor is then mounted on the pilot and verified for any leaks by pressurizing at 40 bar with nitrogen. Leaks can be detected by the two pressure transmitters (Keller) the reactor is then pressurized at 80 bar with nitrogen. The liquid reserve is filled with a solution prepared previously without any solid particles. Initial solutions are centrifuged to remove suspended solids in a number of cases. The pump is then primed using the lignin solution, the liquid is pumped at high flow to have enough liquid in the separator. At this stage multiple purges may be necessary to remove all gas bubbles trapped on the liquid side of the gas/liquid separator, without this operation, the pressure transmitter will send wrong information to the controller and a constant liquid level can't be obtained. The liquid flow is then adjusted to its operating value and the heaters are turned on. Depending on the value selected for the liquid level it might be necessary to recycle at least four times the volume of the liquid in the separator to have a sample representing the conditions set. The reactor can operate autonomously as long as the liquid reserve is not empty. It is necessary to accumulate the liquid to generate enough liquid for further analysis.

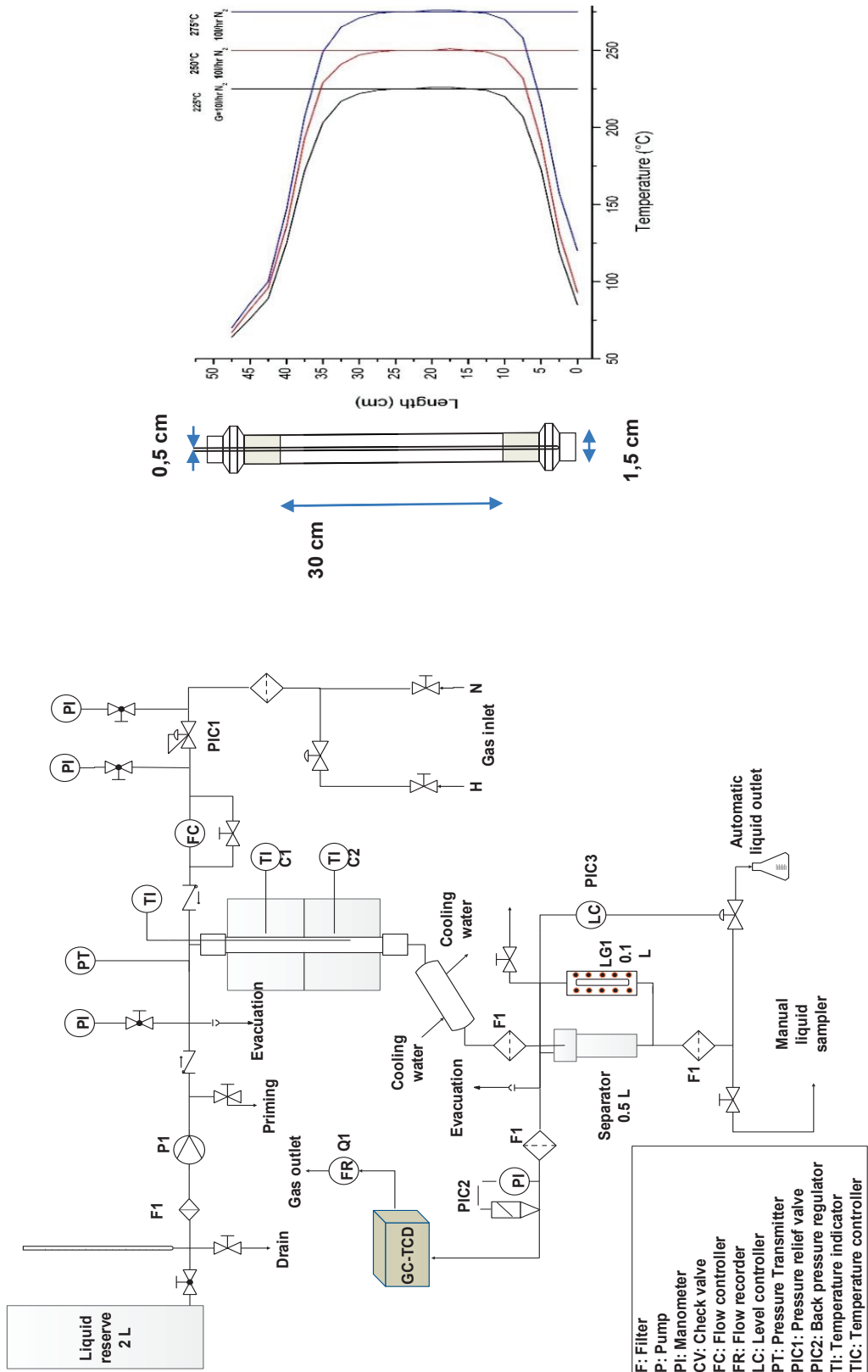


Figure 28 : Flow sheet of the trickle bed reactor and temperature profiles inside the reactor

1.2.3 Validation of trickle-bed reactor

Key criteria for packed-bed and trickle-bed reactors was verified under the operating conditions studied. This insures plug flow behavior and minimize back-mixing. The simplest approach was used without considering conversion reaction due to the inherent difficulties describing lignin conversion. As shown on [Table 7](#) , all the criteria are fulfilled in term of geometrical ratio since d_t/d_{SiC} is at least equal to 10 and the ratio H_{bed}/d_{SiC} is > 150 .

Table 7 : Geometrical criteria for plug flow

Internal (efficient) reactor diameter (d_t)	1.1 cm
Diluent size (d_{SiC})	1.16 mm
d_t/d_{SiC}	10
H_{bed}	33 cm
H_{bed}/d_{SiC}	284

Temperature axial profiles were measured at 225°C by displacing a thermocouple in the thermowell and are presented in [Figure 28](#). On a 20 cm zone the temperature profile is flat and remains the same for 250 and 275°C.

1.2.4 Hydrodynamic considerations

Since most of the studies were carried out using a solvent composed of 50/50 water/EtOH mixture the following calculations will be based on this mixture. The solution used is diluted (1% of lignin) and only the properties of the solvents are considered. The physical properties of water/ethanol (50/50) at 225°C and 80 bar were estimated using Prosim ® (Simulis thermodynamics).

Table 8 : Fluid properties at 225°C and 80 bar of nitrogen used to simulate the flow regime

Liquid Properties	Value
ρ_L density (kg/m ³)	615
μ_L viscosity (kg/m.s)	0,000106
σ_L surface tension (kg/s ²)	0,006
u_L superficial velocity(m/s)	0,000095
D diffusion Coefficient (m ² /s)	2E-09
Gas Properties	
ρ_L density (kg/m ³)	54
μ_L viscosity (kg/m.s)	0,00026
u_L superficial velocity(m/s)	0,00066
D diffusion Coefficient (m ² /s)	0,000014

An excel worksheet simulator for packed-bed reactors developed by Larachi *et al.* was used and can be found under:

<http://www.gch.ulaval.ca/clarachi/pbrsimul/pbrsimul.html> (last accessed 15/10/2015)

The data listed on Table 2 was used for simulation.

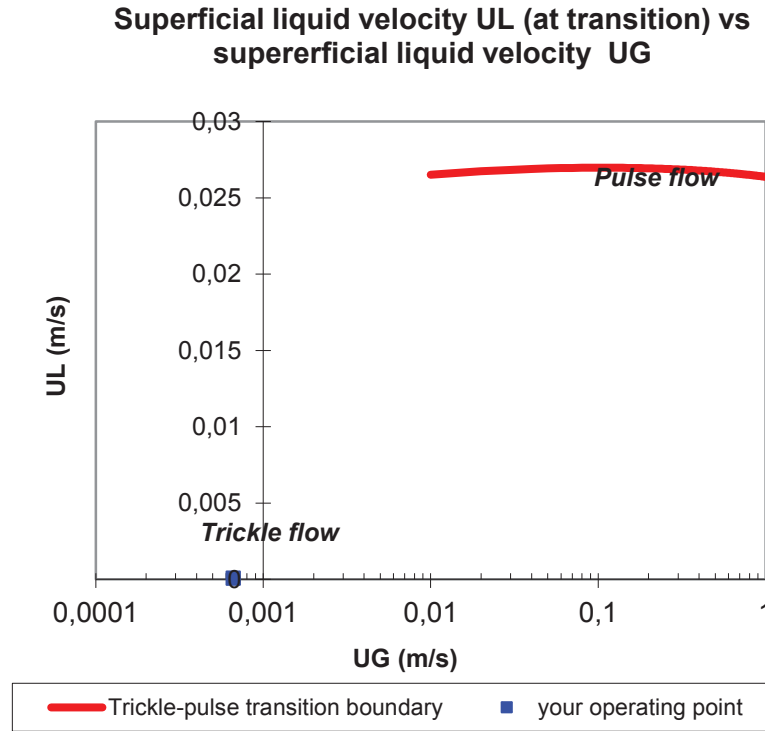


Figure 29 : Flow regime of the trickle-bed reactor

At operating conditions the flow regime is trickle-flow and can be considered as a low interaction regime. The porosity of the bed is a very sensitive parameter and impacts heavily the liquid hold-up (ϵ_L) which in turn will affect the residence time. On the assumption of a perfect packing, the bed the porosity is equal to 0.4, which means 40% of the reactor volume can be filled with fluids (gas and liquid). With the assumption that the void is filled only with the liquid, the residence time in the isothermal zone was found to be 15.4 min. If both the liquid and the gas are considered the residence time decreases dramatically to 1.5 minutes.

1.3 Fractionation step for lignin analysis

1.3.1 General presentation of fractionation protocol

Fractionation remains a key step before the analytical characterization, this step enables the separation of different fraction that would be otherwise difficult to analyze combined. Different protocols can be adopted, the strategy must be adapted based on the products obtained and the starting materials used. Some approaches present in the literature are depicted on [Figure 30](#)^[1].

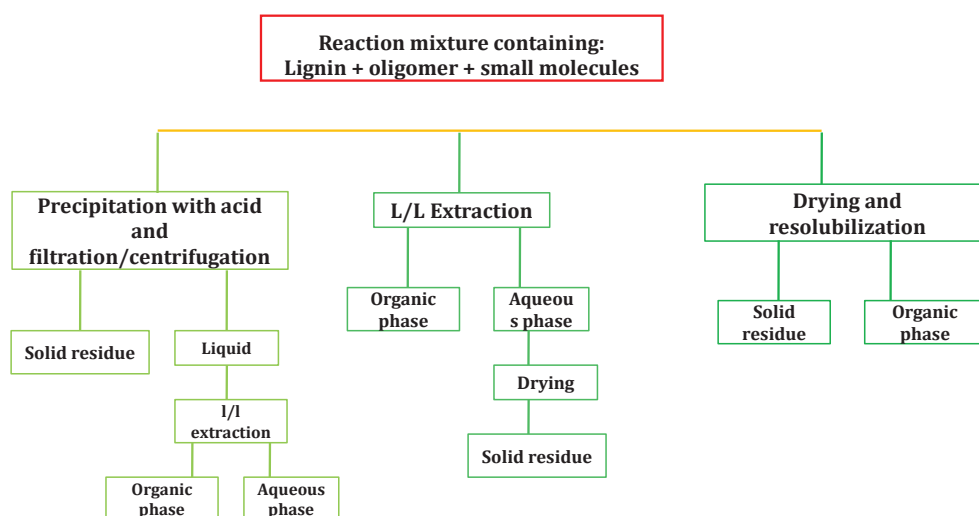


Figure 30 : Possible fractionation strategies for lignin products

We can distinguish different approaches:

- Drying first the reaction mixture and then resolubilize in an organic solvent to extract molecules of interest
- Extract the reaction mixture with an organic solvent to isolate an organic phase containing molecules of interest.
- Precipitate bigger lignin fragment using an acid thus separating the residual solid from soluble fragments. The liquid can be then extracted with an organic solvent to isolate an organic phase enriched with molecules of interest.

Adding multiple steps will unavoidably lead to some material loss, to have reasonable mass balance, samples must be handled with care and dried carefully. The strategy adopted in this work is presented on [Figure 31](#).

A detailed description of this fractionation step is given in Chap. IX 2.2.2.2. With this approach four distinct phases can be isolated: a precipitated organic solid containing the unreacted but modified lignin (PM fraction), an organic phase containing molecules of

interest (OP fraction), and an aqueous phase containing soluble lignin fragments (AP fraction). The AP fraction can be further separated into solid inorganics and a liquid phase containing THF soluble fragments. This step is usually necessary to analyze the AP using organic solvents.

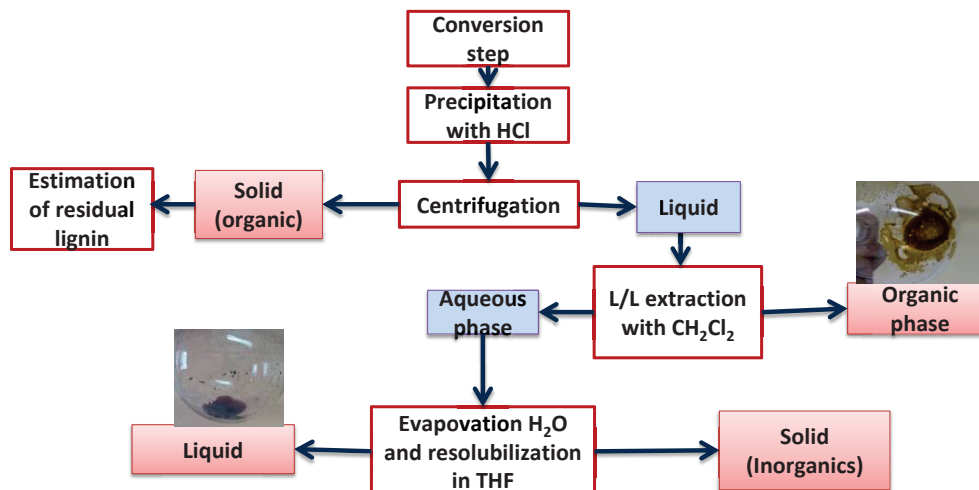


Figure 31 : Adopted fractionation step

1.3.2 Solvent and acid screening for precipitation and liquid-liquid extraction

In order to find suitable solvent for liquid/liquid extraction and acid for precipitation, a lignin sample (Sigma-Aldrich) after a treatment under reference conditions (225°C, 80 bar of N₂, L=20ml/hr, G=10ml/min, 50/50 water/ethanol with 1% lignin) was extracted with three commonly used organic solvents, after precipitation with HCl the liquid phase is extracted with dichloromethane (DCM), ethyl acetate (EAC) and diethyl ether (DEE). One last fractionation was carried out with H₂SO₄ as the precipitating agent and then extracted with dichloromethane. Evidently the precipitated matter remained the same for the three solvent since the same amount of HCl is added. For the last one a 230 wt% of AP fraction was obtained because it's impossible to remove the acid by reduced pressure (Boiling point 337°C for H₂SO₄).

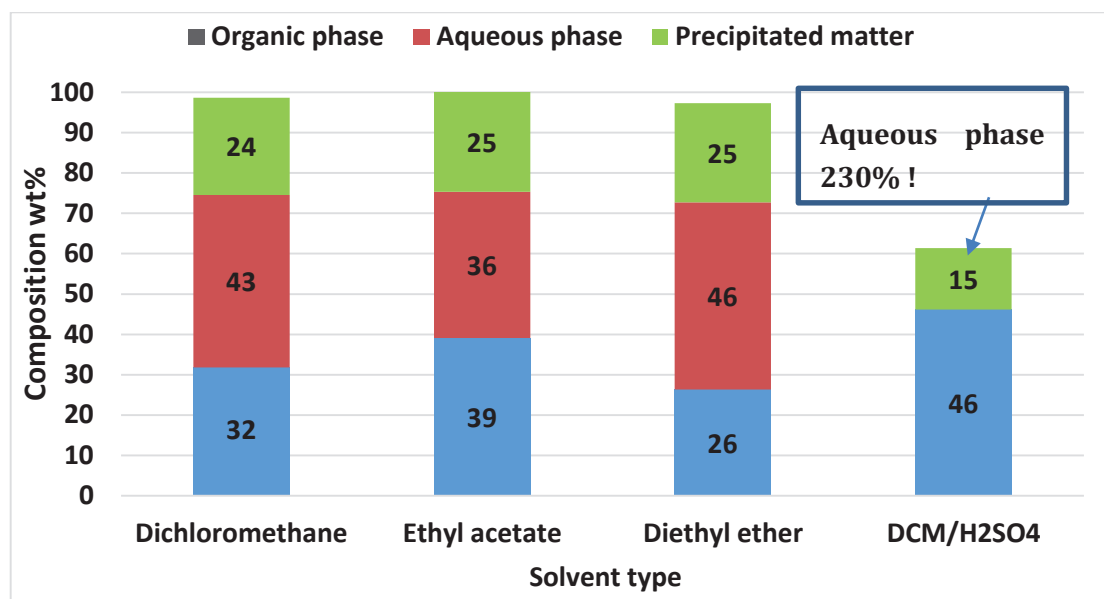


Figure 32 : Phase distribution with different extraction solvents and acids

However with H₂SO₄ the highest amount of organic fraction was obtained, less fragments precipitate with this acid. The observed increment in organic phase didn't increase the yield of monomers. Hence the increase observed come from bigger lignin fragments. The highest yield was observed with the combination of precipitation with HCl and extraction with DCM. With this combination a reasonable mass balance was obtained.

Table 9 : yields of some molecules of interest in mg/g (lignin)

M (g/mol)	Monomers	DCM	EAC	DEE	DCM/H ₂ SO ₄
94,11	Phenol	1,3	-	0,35	1,52
124,14	Guaiacol	5,2	0,83	0,33	4,32
138,17	5-methylguaiacol	0,4	-	-	0,37
152,19	P-ethylguaiacol	2,3	0,74	0,43	2,12
154,16	2,6-methoxyphenol	0,2	0,1	0,1	0,1
164,2	Eugenol	0,4	0,3	0,3	0,4
166,22	P-propylguaiacol	0,5	0,2	0,2	0,5
152,15	Vanillin	0,6	0,8	0,6	-
166,17	Acetovanilone	1,8	1,3	1,2	1,3
180,2	Guaiacylacetone	1,1	1,4	1,2	1,3
168,19	Homovanillyl alcohol	0,4	0,4	0,4	0,4
210,22	Ethyl homovanillate	1,3	0,4	0,6	1,0
224,25	Ethyl 3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)propionate	0,4	4,0	0,3	0,4
Total identified		16,2	10,3	6,1	13,7

1.3.3 Definition of yields

Calculation of yields for the different fractions were calculated as follow:

$$\text{Yield of organic phase (OP)} = \frac{\text{wt. of DCM soluble products}}{\text{wt. of initial lignin}}$$

$$\text{Yield of precipitated matter (PM)} = \frac{\text{wt. of precipitated matter}}{\text{wt. of initial lignin}}$$

$$\text{Yield of water soluble (AP)} = \frac{\text{wt. of dried aqueous phase}}{\text{wt. of initial lignin}}$$

It is difficult to define the conversion of lignin in a similar manner as in a typical chemical reaction, where a product **A** gives different products; and based on the residual amount of product **A** conversion can be defined. In the case of lignin, after a treatment the initial lignin is altered (decrease or increase of molecular weight, loss or gain of functionalities) complicating the definition of conversion.

2. Starting materials

All commercial reagents are used without further purification unless specified otherwise.

Lignin samples used

Three types of lignin were used in this work; most of the work was based on the Kraft lignin from Sigma-Aldrich because of its high solubility in water (annex 2). The two kraft lignin (Alkaline and FCBA) are produced from softwood (composed predominantly of G and H units) using the Kraft process (130-170°C, 110-160 g/l of NaOH and Na₂S). The alkaline lignin is commercialized as a low sulfonate lignin, but the provider doesn't give further information neither on the process of preparation nor on the physico-chemical properties of the lignin (except the starting biomass). The lignin from FCBA was prepared from a black liquor containing 40% of dry matter. After precipitation with CO₂, the lignin obtained was extensively washed with a 2% H₂SO₄ solution and air dried. Annual plants (composed G,S, H units) were used for the preparation of the Protobind 1000 and CIMV lignin. The Protobind lignin was obtained using the Soda process (<165°C and ~150 g/l of NaOH) further information was not provided by the supplier, based on the low level of ash it can be assumed, the lignin was prepared from a black liquor that was precipitated with acid (maybe H₂SO₄ given the amount detected during elemental analysis). The CIMV lignin is prepared by the CIMV process (the liquor used is a mixture acetic acid/formic acid/water in 60/20/20 ratio, at 100°C). After evaporation of the organic acids from the black liquor, the lignin was recovered by precipitation by adding water.

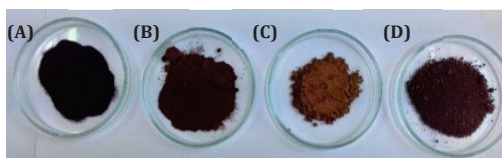


Table 10 : Lignins used and their origin

Designation	Initial biomass	Pulping method	Supplier
(A) Kraft lignin (Alkaline lignin)	Spruce	Kraft	Sigma-Aldrich
(B) Kraft lignin (FCBA)	Maritime Pine	Kraft	FCBA
(C) Protobind 1000	Wheat straw and Sarkanda grass	Soda	Green Value SA
(D) CIMV lignin	Wheat straw	Organosolv (acetic acid/formic acid)	CIMV

The standard procedure from NREL “*Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass*”^[2] was used to obtain the data highlighted in blue. C, H, O, N and S content measurements were done by the scientific service of IRCÉLYON, oxygen was measured after pyrolysis and quantification of CO by a specific IR detector. Carbon, hydrogen, nitrogen and sulfur were measured after total combustion of the sample and quantification of CO₂, H₂O, N₂ and SO₂ by a thermal conductivity detector (TCD). The water and ash content was measured by thermogravimetric analysis. Weight loss at 105°C was assumed to be from water evaporation and the residual solid at 1000°C was the ash content (annex 2).

Table 11 : Characteristic of lignins obtained using NREL procedure^[2]

Designation	Elemental composition	Water content (%)	Ash content (%)	Acid Soluble lignin (%)	Acid Insoluble lignin (%)	Combined sugar content (%)
Alkaline lignin	C ₄₈ H ₅ N ₀ O ₃₄ S ₄	6	20	39,5	47,3	1,4
Protobind 1000	C ₆₂ H ₆ N ₁ O ₃₀ S ₁	2	4	13,6	82,7	2,0
CIMV lignin	C ₆₀ H ₆ N ₁ O ₃₂ S ₀	2	3	4,9	85,4	3,0
FCBA	C ₆₂ H ₅ N ₀ O ₂₉ S ₄	3	2	3,9	87,0	1,8

Except the alkaline lignin all the samples contain high amounts of acid insoluble lignin (AIL) and are also not soluble in water under neutral conditions. In all the samples some residual sugars were observed. The two Kraft lignin contain sulfur since Na₂S is used for pulping. In general all the samples present similar characteristics except the alkaline lignin which very different.

3. Catalyst preparation and analysis

3.1 Catalyst preparation protocol

Catalysts are prepared according to deposition precipitation procedure^[3]. In a three-neck round bottom flask equipped with a cooler and a dropping funnel, 5g of support (TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3) is dispersed in 70 ml of ultra-pure water. The solution containing the metallic salt (at known concentration) is introduced drop-wise in the flask under vigorous stirring. After 20 minutes the pH of the solution is adjusted to 11 by introducing a basic solution (KOH) and heated at 100°C for an hour. After cooling the solid is filtered and washed with ultra-pure until neutral filtrate is obtained. The physical characteristics of the supports is presented on [Table 12](#).

Table 12 : Physical characteristics of supports

Support	Ref.	Provider	Phase	Specific surface area BET (m^2/g)	Porous volume (cm^3/g)	Pore diameter (nm)
TiO₂ (powder)	DT51	Crystal	Anatase	94±1	0,33	14
ZrO₂ (powder)	XZO632/18	Melcat Chemicals	Monoclinique	62±1	0,19	12
Al₂O₃ (powder)	SCP 350	Rhône-Poulenc	-	306±1	0,30	-

The catalyst prepared are reduced to decompose the metal precursors in order to obtain active metal particles, a glass reduction cell with two frits like the one depicted on [Figure 33](#) is used. The catalyst is introduced in the cell and purged with argon for 30 minutes at a flow rate of 30 ml/min. The gas is replaced with hydrogen and the glass cell is heated at 2°C/min till 300°C and maintained for 3 hours. After cooling to ambient temperature the cell is purged with argon. Before removing the catalyst, it is passivized with 1%O₂/N₂, this step helps create a thin oxide layer, which will protect the catalyst from violent and core oxidation when exposed to air. The catalysts are stored under inert atmosphere before use.

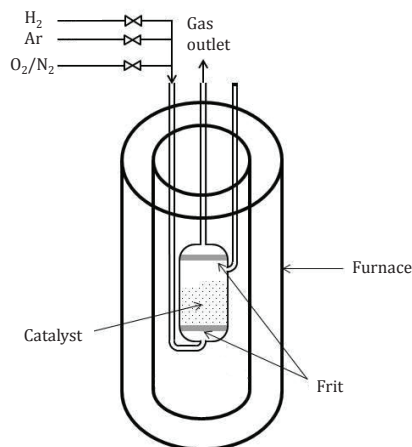


Figure 33: Catalyst reduction cell

3.2 Catalyst characterization

ICP-OES: In IRCELYON Analysis Services an ACTIVA spectrometer manufactured by Horiba JOBIN YVON is used. The amount of active metal for the catalysts prepared and to verify leaching after a catalytic run, ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy) analysis was used. For the supported metal, the active phase is mineralized following a specific procedure for the metal. For platinum and palladium based catalysts, the samples are digested in mixture of acids ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl} + \text{HNO}_3$) and heated at 250-300°C. For ruthenium catalysts the samples are digested in bomb with a mixture of H_2SO_4 and HNO_3 and heated at 150 °C. After mineralization the samples are filtered and the liquid are injected on the ICP-OES apparatus using a peristaltic pump. The solution is then nebulized (with argon) and directed to the plasma flame. The specific emission lines enable the identification and quantification of the element.

XRD measurements: PXRD (powder X ray diffraction) is used to elucidate the crystalline phase present in the sample but also to have an idea on the size of the crystallites. Each crystalline material has its own crystal structure (crystal lattice distance between the planes, etc.). When an incident X-ray beam irradiate the sample, the atoms can cause the X-ray to diffract in numerous specific directions. By measuring the angles and intensities of these diffracted beams, the average positions of the atoms in the crystal can be determined. The wavelength and the angle of X-ray beam are known and are respectively λ and θ . This technique is based on Bragg's Law which states to observe constructive interference between the incident beams they should be in phase. This will occur when the path difference traveled by the wave fronts OF and OH (Cf. Figure 34) is an integer number of wavelengths. This is equivalent to say that the sum FG and GH corresponds to an integer n times the wavelength.

- $FG + GH = n \cdot \lambda$
- $FG = GH$ and $\sin \theta = FG/d$

In the end $2d \sin \theta = n \cdot \lambda$ **Bragg's Law**

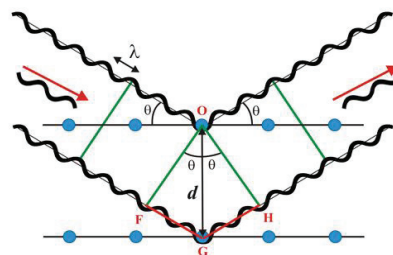


Figure 34 : X-Ray diffraction on two plane crystal lattices
(http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05_5-en.html last accessed 15/10/2015)

The instrument used is a Bruker Advance D8A25, the incident monochromatic X-ray is generated by a cooper anticathode ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$). A nickel filter eliminates the $K\beta$ line from the anticathode.

Thermogravimetric analysis (TGA) is a thermal analysis technique used to evaluate the volatile content, the thermal stability and the degradation behavior upon heating of a material. TGA is basically a heating balance, it measures the change in mass of a sample when heated at a specific rate (or time) in a controlled atmosphere. A TGA apparatus can be coupled with a mass spectrometer which allows the identification of volatile and gaseous degradation products. In this study TGA was used to measure coking and also to measure the ash content at 1000°C for lignin samples.

4. Analytical tools for reaction products

4.1 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

Infrared spectroscopy (IR) is a technique used for the determination of functional groups in a sample. Chemical bonds vibrate at a very specific frequency when irradiated, this vibration depends on the atoms of the bond, but also the environment of the linkages. The spectra were recorded in transmission mode on a Bruker Vector 22 spectrometer. Lignin samples were diluted with KBr (dried in the oven), for 1mg of lignin sample 200mg of KBr was added.

In the case of lignin FT-IR can give valuable information in a short time without complicated procedure. The band assignments are usually difficult since many bands can be interpreted in various ways specifically for bands below 1430 cm^{-1} [4]. The O-H, C-H and C=O stretching modes above 1600 cm^{-1} are attributed without ambiguity and are pure lignin bands.

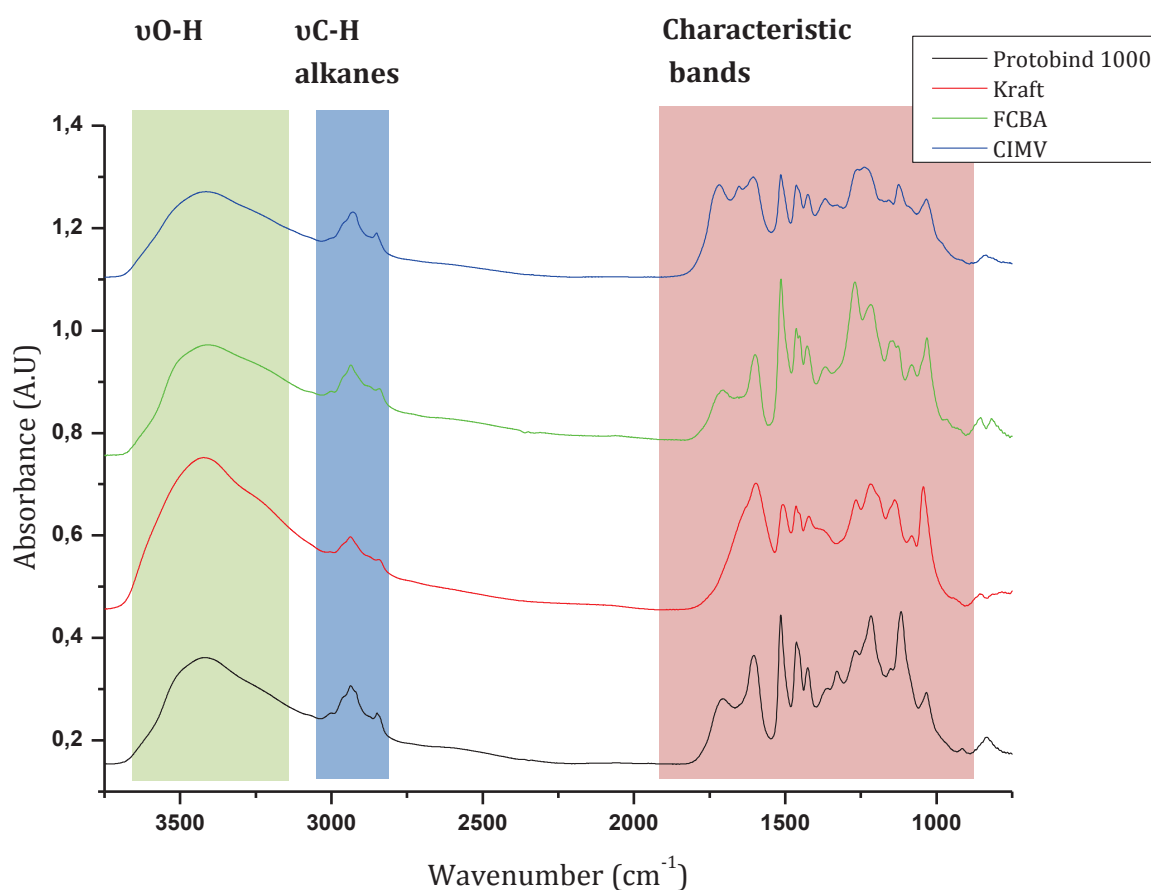


Figure 35 : IR spectrum of different lignin samples used

Table 13 : Band assignments in the mid-infrared region for lignin ^[5]

Wavenumbers (cm ⁻¹)		Band origin, short comments
Baseline (Abs = 0)	Range of Maxima	
From 3695		
	3412-3460	OH Stretch
to 3042		
from 3042		
	3000-2842	C-H stretch in methyl and methylene groups
to 2782		
from 1800		
	1738-1709	C=O stretch in conjugated ketones, carbonyls and in ester groups (frequently of carbohydrate origin), conjugated aldehydes and carboxylic acids absorb around and below 1700 cm ⁻¹
	1655-1675	C=O stretch , in conjugated p-subst aryl ketones, strong electronegative substituents lower the wavenumber
	1593-1605	aromatic skeletal vibrations plus C=O stretch, S > G, G condensed > G etherified
	1505-1515	aromatic skeletal vibrations , G > S
	1460-1470	C-H deformations, asym in -CH ₃ and -CH ₂ -
	1422-1430	aromatic skeletal vibrations combined with C-H in plane deform
	1365-1370	aliphatic C-H stretch in CH ₃ , not in Ome; phen. OH
	1325-1330	S ring plus G ring condensed; (i.e, G ring substituted in pos.5
	1266-1270	G ring plus C=O stretch
	1221-1230	C-C plus C-O plus C=O stretch; G condensed > G etherified
	1166	typical for HGS lignins; C=O in ester groups (conj)
	1140	aromatic C-H in plane deformation; typical for G units; whereby G condensed > G etherified
	1128-1125	aromatic C-H in plane deformation (typical for S units); plus secondary alcohols plus C=O stretch
	1086	C-O deformation in secondary alcohols and aliphatic ethers
		aromatic C-H in-plane deformation, G>S; plus C-O deform in primary
	1030-1035	alcohols plus C=O stretch (unconj)
	966-990	-CH=CH- out-of-plane deformation, (trans)
	915-925	C-H out-of-plane; aromatic
	853-858	C-H out-of-plane in position 2,5, and 6 of G units
	834-835	C-H out-of-plane in position 2 and 6 of S, and in all positions of H units
	817-832	C-H out of plane in positions 2,5, and 6 of G units
to 780		

4.2 Nuclear magnetic resonance (NMR)

NMR is a powerful technique to gain insight into the structure of molecules, it is especially suited for lignin analysis as it can give valuable information on linkages present that can't be elucidated using other techniques. NMR spectroscopy is based on analysis of the characteristic spin (I) of some nuclei with a value of $\frac{1}{2}$; ^1H , ^{13}C , ^{19}F and ^{31}P are of particular interest in chemistry. Under a constant magnetic field the nuclei of the isotopes can be in two states $+1/2$ (lower energy) and $-1/2$ (higher energy). The difference in energy between the two states is proportional to the magnetic field. When a nuclei absorbs a radio wave state transition is observed for the lower energy state. When the nucleus "relaxes" back to its initial lower energy state energy is released. This phenomena called magnetic resonance can give an information on a nuclei since the electronic environment can alter the relaxation delay. In this work ^{31}P and HSQC which is basically shift correlation between directly bonded proton and carbon (^{13}C) are used.

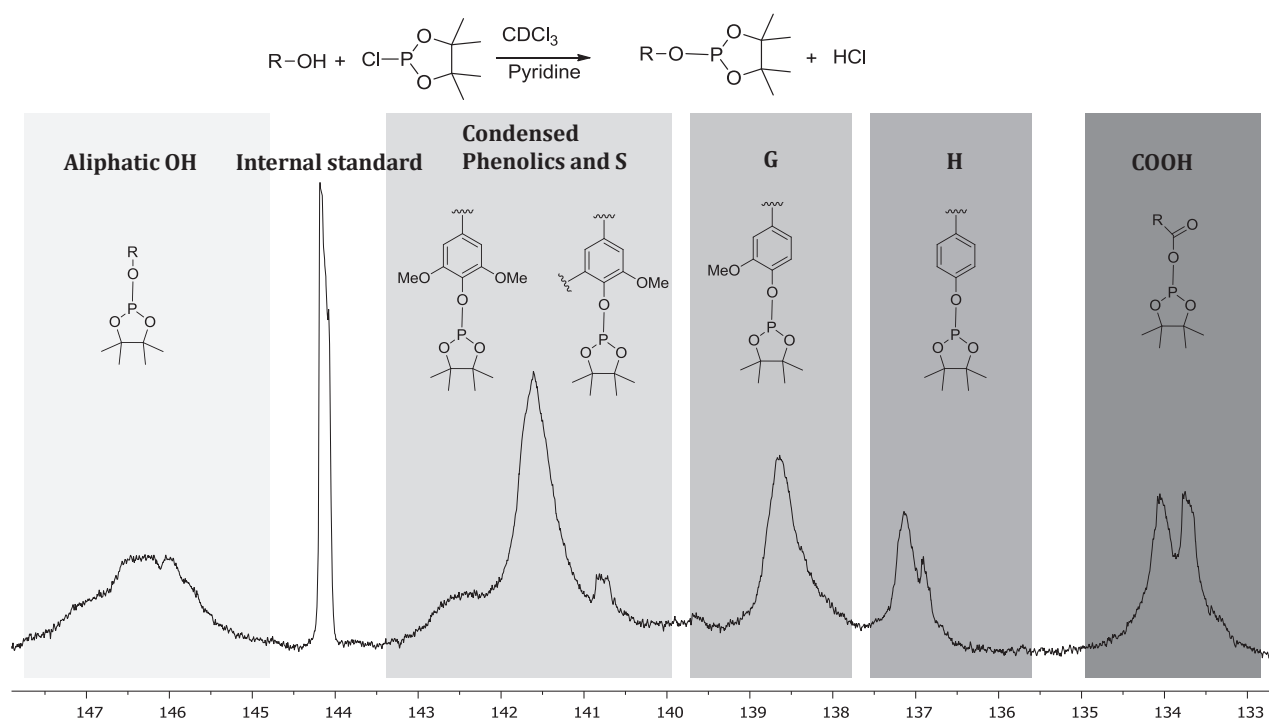


Figure 36: ^{31}P NMR spectra of Protobind 1000 lignin after phosphitylation

^{31}P NMR: With ^{31}P NMR it's possible to quantify different hydroxyl groups present in lignin after phosphitylation: aliphatics, G units, H units, acids and since the condensed phenolics and S unit overlap they are given as one^[6]. A standard procedure published previously was used to quantify the different hydroxyl groups before and after treatment^{[7][8]}. A solution composed of pyridine/DMF in 1:1 ratio was prepared, the solvents were distilled before the preparation and were protected from moisture. Cyclohexanol (internal standard) was added to the solution at a final concentration of $3.9 \times 10^{-2} \text{ mmol/g}$. Approximately 30mg of lignin sample is introduced in a small vial after drying and weighing, 0.5ml of the DMF/Pyridine/Cyclohexanol solution was added and

weighed. After complete solubilization 0.1ml CDCl₃ was added. Then 87µl of 2-chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholane (TMDP) was added, the phosphitylation reaction is mildly exothermic. The chloroform solubilize the pyridine hydrochloride that would otherwise form a white salt. DMF was preferred over DMSO because it solubilize better recalcitrant samples^[9]. The pulse sequence used is *zgig* and 150 scans were recorded.

Structure	δ (ppm)
Aliphatic OH	145.4–150.0
C5 substituted	140.0–144.5
β-5	~143.5
Syringyl 1	~142.7
4-O-5	~142.3
5-5	~141.2
Guaiacyl	139.0–140.2
Hydroxyphenyl OH	137.6–144.0
Carboxylic acid OH	133.6–136.0

Figure 37 : Typical chemical shifts and integration for lignin in ³¹P NMR^[9]

HSQC (Heteronuclear single quantum coherence spectroscopy): 2D NMR techniques can give valuable information on lignin. The analysis of heteronuclear correlations give more information than two nuclei analyzed separately. For HSQC experiments 50mg of lignin sample was dissolved in 0.6ml of DMSO-d₆. A standard pulse sequence *hsqcedetgpcsp.3* was used. To have a reasonable signal/noise ratio the tube is maintained at 50°C and 54 scans were accumulated. An example is given below with the spectrum obtained for the Protobind 1000 lignin. An HSQC spectrum for lignin can be segmented in three region: the aliphatic region, the oxygenated region and the aromatic region. The aliphatic region corresponds to the carbon-hydrogen correlations, and this region is not discussed in the literature because it doesn't give a lot of information on the lignin structures. In our case this region gave valuable information on the modification of the side chain of phenylpropanoid structures. The oxygenated aliphatic region shows C-H correlations where the carbon atom is bonded to an oxygen atom. The aromatic region corresponds to carbon-hydrogen correlations of aromatics and unsaturated aliphatic. The composition in terms of G/S/H units can be distinguished in this region. On the spectrum red corresponds to CH and CH₃ correlations and blue for CH₂

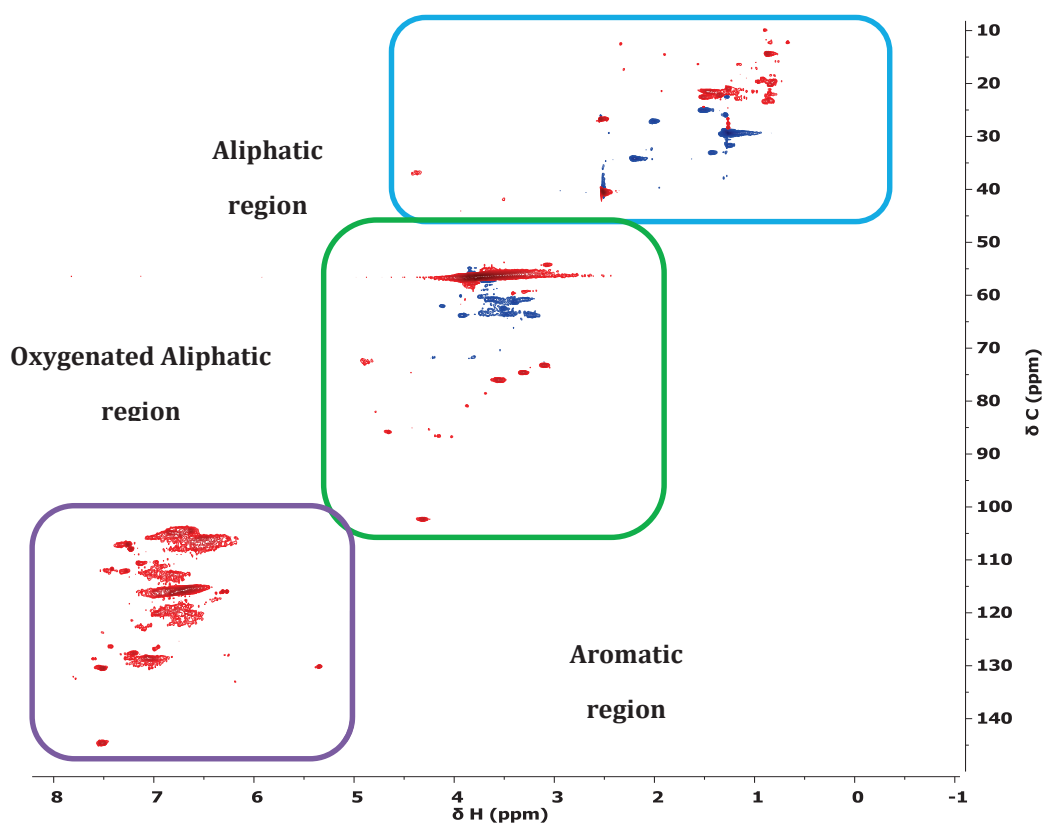


Figure 38 : Full HSQC spectrum of Protobind 1000 lignin

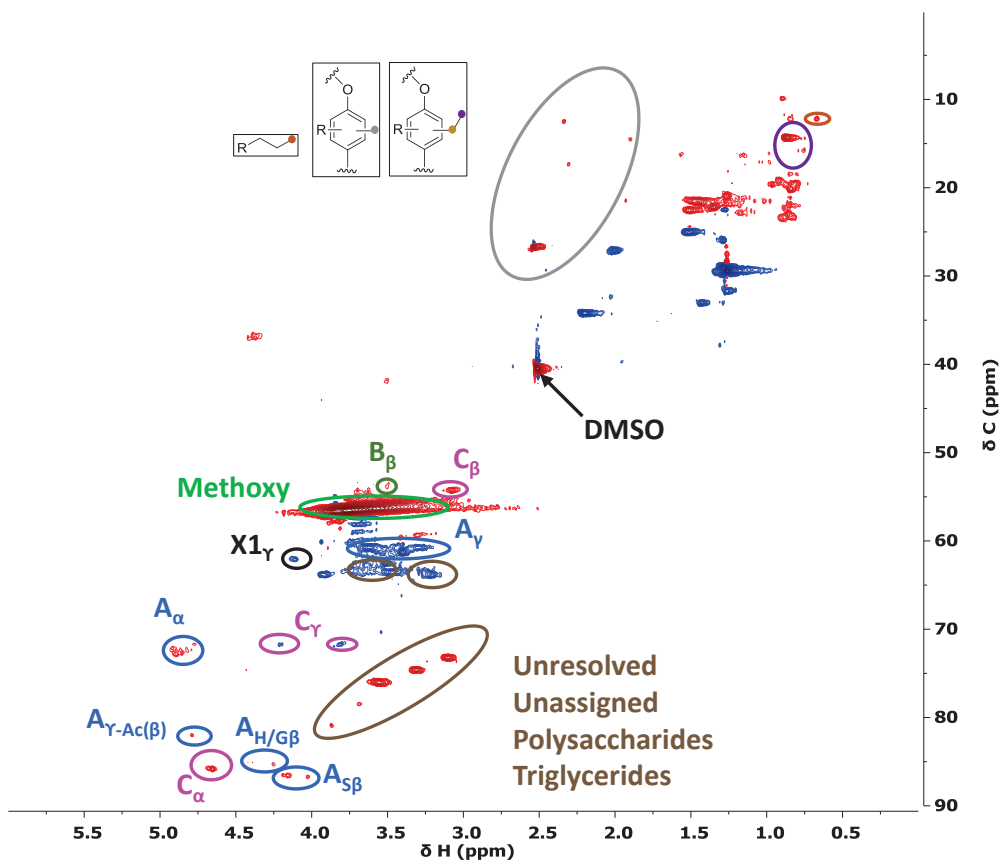


Figure 39: Assignment of C-H correlations in aliphatic (including oxygenated) region

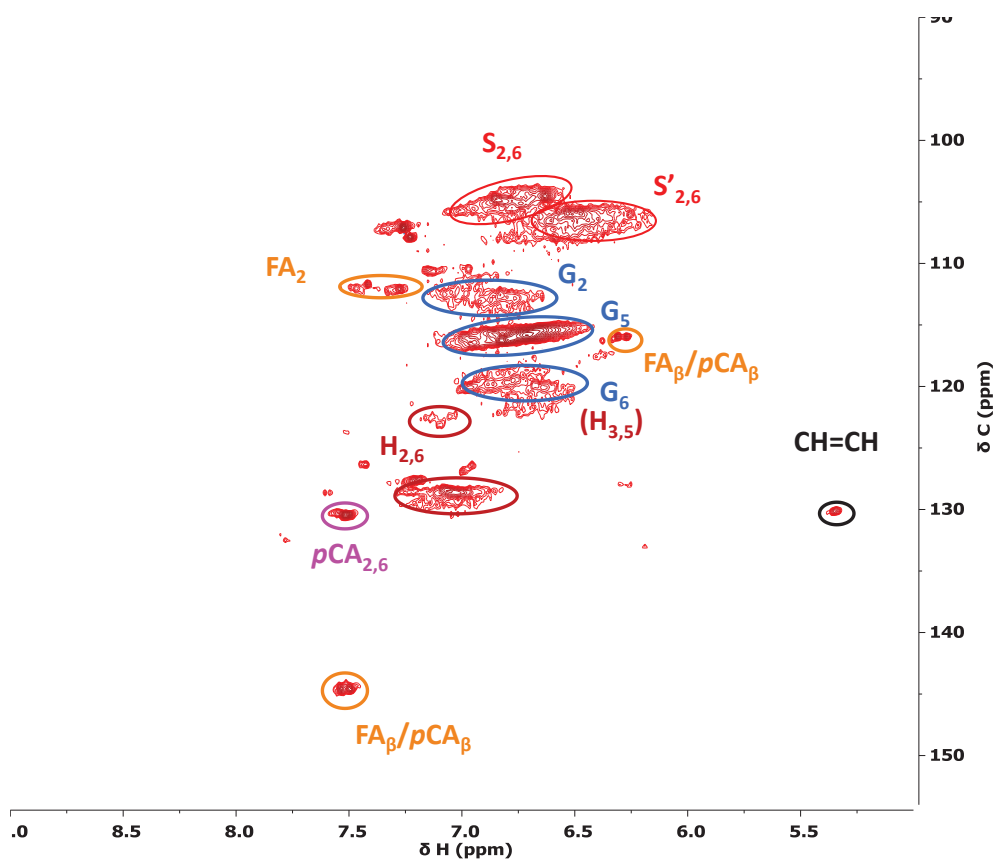


Figure 40 : Correlation assignment in aromatic region of Protobind 1000 lignin

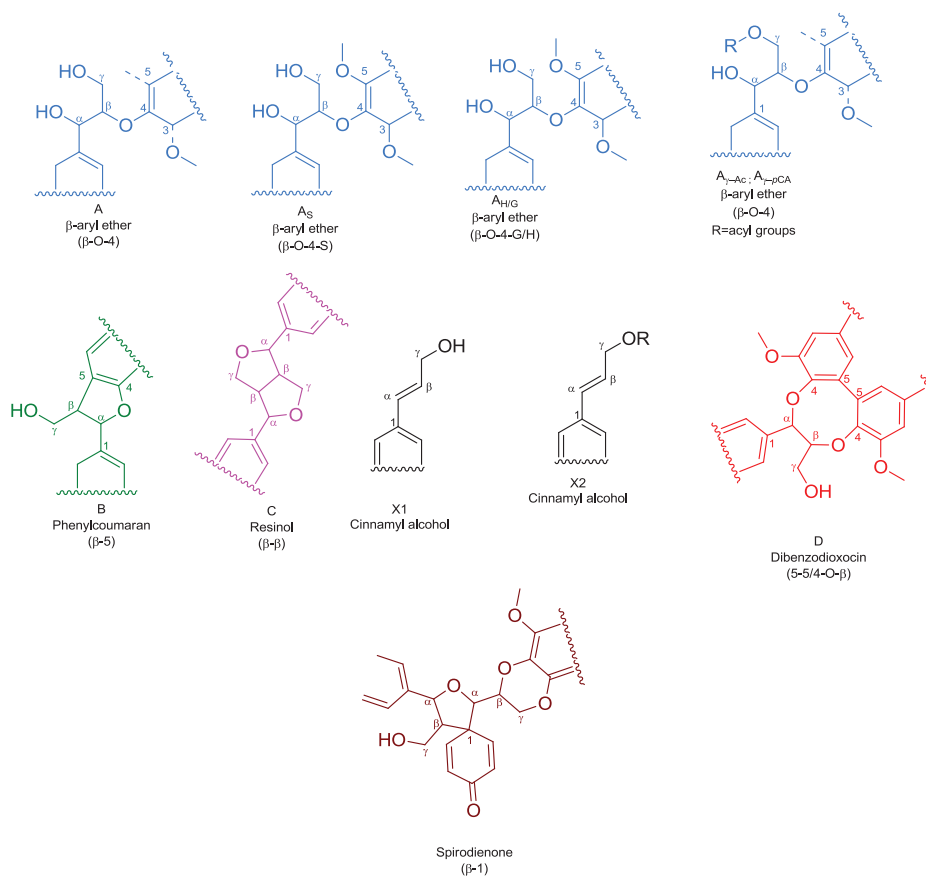


Figure 41: Oxygenated aliphatic structures that can be observed with HSQC

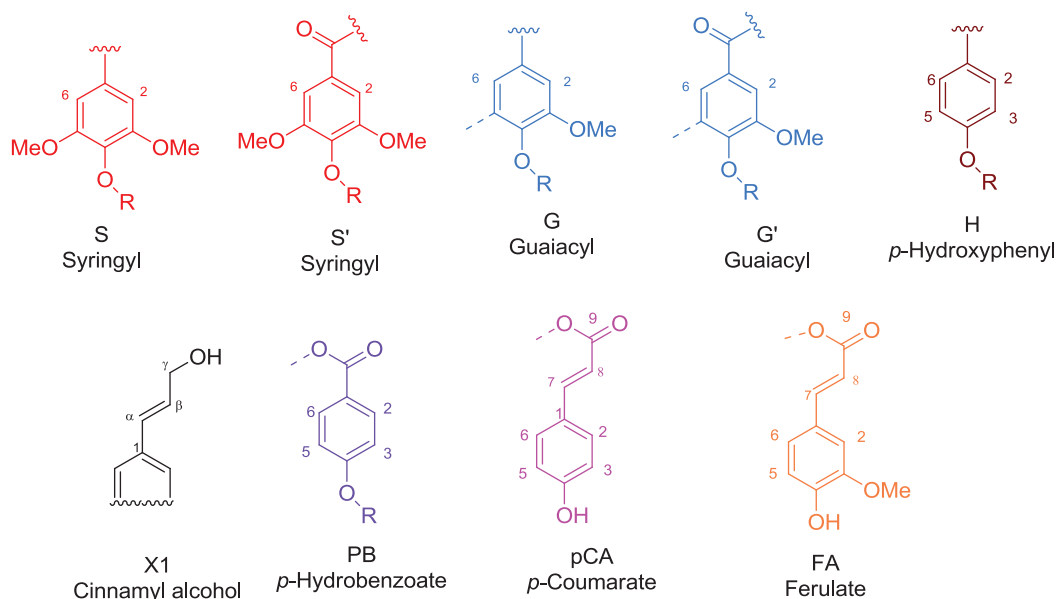


Figure 42 : Aromatic structures that can be observed with HSQC

4.3 Chromatographic techniques

4.3.1 Gas Chromatography

The gas chromatography is an analytical technique where the sample is injected in liquid phase, then vaporized in the injector and driven by an inert carrier gas (He, H₂, N₂ ...) to a column located in a temperature controlled oven. The retention times of the analyzed compounds vary depending on the interaction with the solid phase constituting the column. The separated compounds reach the detector where they are identified and quantified. For this study different detectors were used and are presented below.

Gas chromatography with mass spectrometer (GC-MS)

The apparatus used a GC-MS-QP2010S manufactured by Shimadzu, the column used is a Supelco SLB-5MS (5% Phenyl-95%dimethylsiloxane, 30m x 0.25 mm x 0.25µm).

Temperature profile: 2 min at 60°C then ramp till 300°C at 5°C/min then hold 10 min at 300°C

Injection volume 2µl, injection port 250°C, Detector: Ion source 200°C and Interface temperature 280°C

Scan mode 40-500 m/z

Carrier gas: Helium

Gas chromatography with flame ionization detector (GC-FID)

The apparatus used is a GC-2010 with FID detector manufactured by Shimadzu, the column used is a Phenomenex Zebron ZB-5HT (5% Phenyl-95%dimethylsiloxane, 30m x 0.25 mm x 0.25µm)

Temperature profile: 2 min at 60°C then ramp till 300°C at 5°C/min then hold 10 min at 300°C

Injection volume 2µl

Carrier gas: Nitrogen

4.3.2 Liquid Chromatography

A HPLC (High performance liquid chromatography) with a UV detector (Photodiode Array, PDA detector) and mass detector manufactured by Shimadzu was used for the analysis of some liquid samples. This instrument is not as straight forward as the GC, a method was developed by analyzing different compounds with different mobile phases and ionization techniques.

4.3.2.1 *Ionization of samples*

The LCMS 2020 can operate with two types of ionization techniques Atmospheric Pressure Chemical Ionization (APCI) and Electro Spray Ionization (ESI). The APCI is less effective to ionize large molecular weight products because its use requires a high operating temperature (between 300 and 500 ° C). Large molecules can degrade when exposed to such temperatures. This can distort the mass spectrometry analysis.

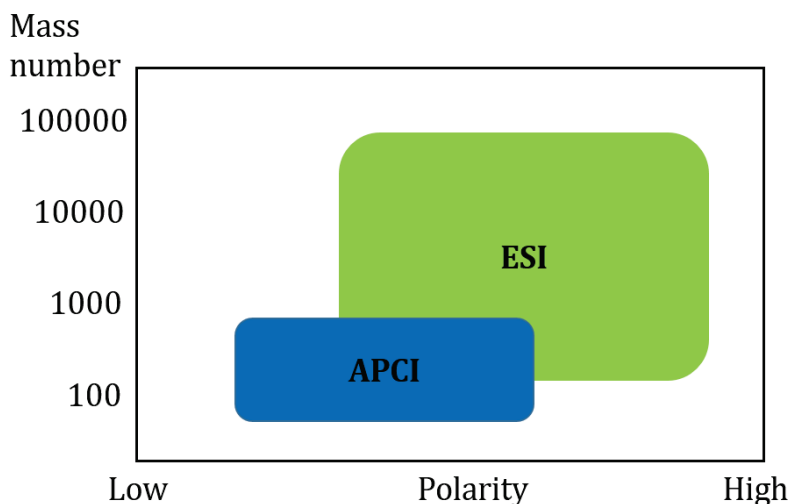


Figure 43 : Ranges of applicability of ESI and APCI ionization

APCI: The eluent is directly introduced into the ion source. It is sprayed through a capillary heated between 350 and 500 ° C. The heat and the flow of nebulizing gas (nitrogen) will spray the liquid. A corona discharge electrode raised to a potential of a few kV is placed on the trajectory of the spray. This causes the electrical discharge and ionization of the atmosphere surrounding the electrode (corona effect). The atmosphere consists essentially of vapors from the eluent, nitrogen and solute. These vapors are ionized by the corona effect and chemically react with the solute in the gas phase according to the equations:



The ions formed are dried by the drying gas and are oriented in a tapered orifice and accelerated by electromagnetic lenses to the mass spectrometer.

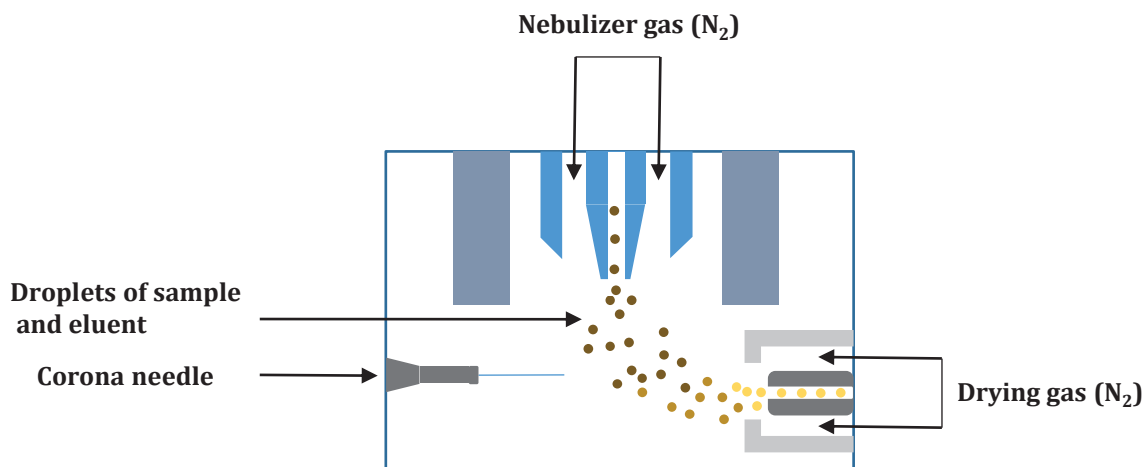


Figure 44: Simplified illustration of atmospheric pressure chemical ionization

ESI: The Sample is introduced through a metal capillary to which a potential difference is applied. The electric field charges the droplets when they leave the capillary. Nebulizer gas helps the formation of droplets. The solvent in the droplets is evaporated by nitrogen flowing in the opposite direction (drying gas), thus forming gas phase ions by desolvation. The ions then go through electromagnetic lenses and are accelerated to the mass analyzer.

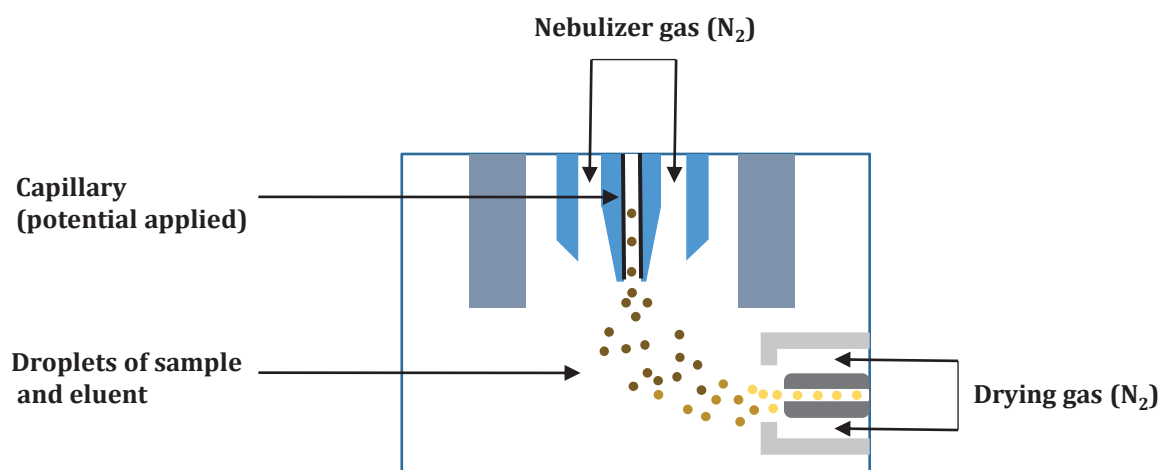


Figure 45 : Simplified illustration of electrospray ionization

4.3.2.2 Mass analyzer

The analyzer quadrupole is the most commonly used analyzer. It consists of four cylindrical rods arranged symmetrically and in pairs connected to a radiofrequency (RF) and direct-current (DC) sources. The ability of an ion to pass through the quadrupole analyzer from one end to the other depends on the value mass to charge ration (m/z) when voltage is applied. In other words by varying the RF and DC voltages in a decreasing or increasing manner stable ions with a specific value of m/z can be filtered; a signal is generated when these ions reach the detector.

4.3.2.3 Mass detector

Ions leaving the quadrupole filter reach the detector block composed of conversion dynode and electron multiplier. When ions collide with the dynode electrode, secondary electrons are generated, the electrons are then amplified and accelerated to the electron multiplier. The electron multiplier is the most widely used detector, particularly when positive and negative ions are to be detected by the instrument. The signal of the secondary electrons detected by the electron multiplier is amplified and sent to the data system.

4.3.2.4 LCMS method development

Most of the challenges when using LCMS are related to ionization, indeed if molecules of interest are not ionized properly they won't be detected. The approach used is as follows, 21 molecules were selected ([Table 14](#)), most of the molecules can potentially be obtained from lignin others were included for comparison purposes. Each compound is injected directly without separation in the mass detector, only by changing the mobile phase and the additives; the mobile phase has big implications on the ionization efficacy^[10]. The mobile phase contained an organic solvent B (acetonitrile, methanol or isopropanol) and water A with or without additive (formic acid, acetic acid, ammonium formate, ammonium acetate were the additives). Trifluoroacetic acid was not included as additive in this study since it may suppress signal with ESI detector, non-volatile additives (such as NaOH, H₂SO₄ etc.) were also discarded to prevent salt accumulation on the source. Each molecules is solubilized in acetonitrile at a final concentration of 1mM and 5µl was injected with a 50% A and 50% B. For most products, the combination water and methanol without additives gave a reasonable ionization. Since the model molecules were small ($M > 300$ g/mol) APCI was better suited and gave better ionization. For lignin samples higher fragments were present and ESI was preferred for the analysis of liquid samples.

The use of methanol/water eluent gave poor separation on a Luna C18 and phenyl-hexyl columns. The pressure inside the column was also higher since methanol is more viscous compared to acetonitrile. The separation is better with water/acetonitrile combination; it was decided to use a water/acetonitrile eluent with a constant 10% of methanol to improve ionization.

Table 14 : Model molecules for LCMS method development

ID	Product	Formula	Molar weight (g/mol)
S1	Benzaldéhyde	C ₇ H ₆ O	106,12
S2	Tolualdehyde	C ₈ H ₈ O	120,15
S3	3,4 Dimethoxybenzaldehyde	C ₉ H ₁₀ O ₃	166,17
S4	2-methoxyphenol	C ₇ H ₈ O ₂	124,13
S5	Syringic acid	C ₉ H ₁₀ O ₅	198,17
S6	2,6-dimethoxyphenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	154,16
S7	Vanillic acid	C ₈ H ₈ O ₄	168,14
S8	Vanillin	C ₈ H ₈ O ₃	152,15
S9	4'-hydroxy-3'-methoxyacetophenone	C ₉ H ₁₀ O ₃	166,17
S10	Trans-cinnamic acid	C ₉ H ₈ O ₂	148,15
S11	Trans-4-hydroxycinnamic acid	C ₉ H ₈ O ₃	164,17
S12	Eugenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164,16
S13	2-methoxy-4-methylphenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	138,17
S14	Syringaldehyde	C ₉ H ₁₀ O ₄	182,17
S15	2,6-dimethylphenol	C ₈ H ₁₀ O	122,16
S16	Catechol	C ₆ H ₆ O ₂	110,11
S17	Phenol	C ₆ H ₆ O	94,11
S18	Phenylethanol	C ₈ H ₁₀ O	122,16
S19	Dibenzylideneacetone	C ₁₇ H ₁₄ O	234,29
S20	Trans-benzylideneacetophenone	C ₁₅ H ₁₂ O	208,26
S21	Salicylaldehyde	C ₇ H ₆ O ₂	122,12

5. General information

5.1 Safety and handling

The reactions are performed at a high temperature and pressure environment it is important to implement the necessary safety cautions. Even though the reaction gases used are inert some sulfur containing gas are formed and the reactors must be depressurized or vented in fume hood and check for leaks must be performed before each run. A shield must be used to protect from bursting equipment. Personal protective equipment (PPE) remains mandatory at all times during any lab works.

During fractionation and analysis most of the safety concerns are related to the concentrated acids used. The phosphitylating agent 2-chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholane (TMDP) is highly corrosive and reacts violently with water, and white fume can be observed during the phosphitylating step personal protective equipment and fume hood must be used. Some metal precursor used for catalyst preparation can also be highly corrosive and precaution must be taken.

5.2 Errors analysis

Fractionation step: The accuracy of this step was determined by performing the same experiment three times from sample preparation to fractionation. The error margins are:

	OP fraction	AP fraction	PM fraction
Error margin	6.5%	3.3%	0.6%

Quantitative gas chromatography: The margin error on sample preparation and quantification was determined by preparing three samples from the same OP fraction and was found to be 5.2%. One sample was injected three times to determine the error margins of the apparatus and was 0.3%.

31P: The accuracy of this technique is determined by preparing three times the same sample. The analysis of the same sample gave this errors:

	Aliphatic	Condensed phenolics and S	G	H	COOH
Error margin	0,5%	2,3%	2,8%	4,2%	5,3%

Klason lignin and carbohydrate measurements: The errors are calculated by performing triplicate samples:

	Acid insoluble	Acid soluble	Sugars
Error margins	0,5%	2,4%	5,6%

6. References

- [1] J. Barbier, Relation Structure/réactivité En Conversion Hydrothermale Des Macromolécules de Lignocellulose, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, **2010**.
- [2] A. Sluiter, B. Hames, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, D. Templeton, D. Crocker, *Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass. National Renewable Energy Laboratory (NREL) Laboratory Analytical Procedures (LAP) for Standard Biomass Analysis*, **2007**.
- [3] H. Ait Rass, N. Essayem, M. Besson, *ChemSusChem* **2015**, 8, 1206–1217.
- [4] O. Faix, *Holzforsch. - Int. J. Biol. Chem. Phys. Technol. Wood* **1991**, 45, 21–28.
- [5] O. Faix, in *Methods Lignin Chem.* (Eds.: D.S.Y. Lin, P.E.D.C.W. Dence), Springer Berlin Heidelberg, **1992**, pp. 233–241.
- [6] A. Guerra, M. Norambuena, J. Freer, D. S. Argyropoulos, *J. Nat. Prod.* **2008**, 71, 836–841.
- [7] C. Crestini, D. S. Argyropoulos, *J. Agric. Food Chem.* **1997**, 45, 1212–1219.
- [8] A. Granata, D. S. Argyropoulos, *J. Agric. Food Chem.* **1995**, 43, 1538–1544.
- [9] Y. Pu, S. Cao, A. J. Ragauskas, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 3154–3166.
- [10] B. C. Owen, L. J. Hauptert, T. M. Jarrell, C. L. Marcum, T. H. Parsell, M. M. Abu-Omar, J. J. Bozell, S. K. Black, H. I. Kenttämää, *Anal. Chem.* **2012**, 84, 6000–6007.

CHAPITRE III : Conversion de la lignine par solvolysé catalytique en réacteur fermé

1. Catalytic Valorization of lignin with solvothermal approach.

Part 1: the use of an aqueous solution

Woldemichael Sebhat^a, Ayman El-Roz^a, Laurent Djakovitch^a, Pascal Fongarland^a

^a Université de Lyon, Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, UMR 5256, CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, 2 Avenue A. Einstein, 69626 Villeurbanne, France

Abstract

Pt/Al₂O₃ is the catalyst of choice for aqueous phase reforming of oxygenated bioressources (mainly polyols). This catalyst, when used for the APR of lignin showed some limitations in terms of yield to monomers and suffered from reduced stability. The studies were carried out at 225°C and 40 bar of inert gas. Increasing the temperature can improve the yield of monomeric product but was accompanied by the formation of an insoluble recalcitrant matter (char like). Since almost no solid matter was formed at 225°C other catalytic systems were tested at this temperature. The Kraft lignin used was highly soluble in water and contained high amount of salts (20%) with a pH of 9. Under these conditions Pd/ZrO₂ was shown to be effective for the production of guaiacol. Other monomeric products were not affected by the presence of a catalyst. The yield of guaiacol reached almost 0.8 mg/g (lignin) after 3h of treatment.

Keywords: Kraft lignin, hydrothermal, depolymerisation, guaiacol,

1.1 Introduction

Lignocellulose (the non-edible biomass) is one of the most abundant source of renewable carbon on earth. It's a feed stock used in various applications from energy to animal feed, and can be an ideal candidate to replace some of our chemical needs from the petroleum chain^[1]. Lignocellulosic materials are fractioned in the paper industry to produce paper pulp (cellulosic fraction) and has two other components lignin and hemicellulose burned in most units to sustain the energy needs. Hence the valorization of lignin which is mainly composed of aromatics, is a good route to improve the profitability of paper industries. From a biorefinery point of view, the efficient valorization of lignin is one of the hurdles preventing the development of an integrated process for all lignocellulose constituents. The recalcitrance of lignin can come from different properties of the material itself but also from upstream processes used to fraction biomass^[2].

Different approaches were explored in previous publications to achieve the cleavage of carbon-carbon and carbon-oxygen bonds prevalent in the lignin matrix. The different bonds found in lignin can have different proportions depending on the initial feedstock and the treatment used for fragmentation of lignocellulose; the C-C bonds are the hardest to break^[3].

Dumesic *et al.* did a pioneering work on the aqueous phase reforming of different biomass-derived oxygenates. The aim of their work was to produce alkanes and hydrogen from biomass resources at 225° and 250°C. Biomass derived polyols were treated in the presence of Pt/Al₂O₃ catalyst and the major products obtained were alkanes and hydrogen. Mineral acids have shown to improve the alkane yield^[4]. The use of H₂SO₄ enhanced the extent of the conversion and improved the H₂ yield for the APR of woody biomass^[5]. Lignin solubility is lowered with pH decrease, thus working under basic condition is preferred because it facilitates solution manipulation.

Weckhusen *et al.* extended the APR approach for different types of lignin^[6]. Lignin solubilization and light alkanes were observed and other small monomeric fragments were isolated. Using this approach the yield of monomeric products was between 10-15% depending on the lignin used (the yield takes into account all GC detected products). The most efficient catalyst for APR was Pt/Al₂O₃, alumina supports are not stable under hydrothermal conditions, but the presence of polyols somewhat stabilized the support^[7,8]. When this catalyst was used for lignin the stability was not explored, the lignin conversion yields were much lower compared to the activity of Pt/Al₂O₃ for aqueous phase reforming of biomass derived oxygenates.

Lignin fragmentation can be followed by condensation reactions. Numerous studies on model compounds under the pulping conditions showed that in the absence of a nucleophilic species in the media very reactive compounds quinone methide type can

undergo condensation reactions compensating the depolymerisation step.

The aim of this work is to explore alternative catalytic systems for lignin conversion in aqueous media. The ultimate goal being finding a catalyst capable of converting lignin to simple aromatics and presenting an increased stability in slightly basic aqueous media where lignin solubility is improved.

1.2 Material and procedures

1.2.1 Standard procedure for lignin conversion

In a typical run 1.5g of alkaline lignin is dissolved in 150ml of deionized water, the initial lignin used, a Kraft lignin from Sigma-Aldrich is entirely soluble in water (solubility 270g/l) the pH of the solution is around 9 without adding any base. The catalyst was added to the reactor in 0.01 to 1 ration (wt:wt). The autoclave is purged three times with argon and pressurized to 40bar. The solution is stirred and heated to 225°C and held for the desired time. Once the reaction is finished the autoclave is quenched to ambient temperature. The liquid phase is recovered and the reactor is rinsed with 50/50 wt% water-ethanol solution, and a basic solution (0.1% NaOH) is introduced and heated at 150°C for 4h for cleaning, before the next run.

1.2.2 Sample fractionation

An aliquot of 50ml of the solution is precipitated with 10% HCl solution at pH 1, the solution is shaken for 2 minutes, and a color change from dark brown to light brown was observed at this stage and is an indicator of the lignin precipitation. After centrifugation at 4000 rpm for 10 minutes the solid obtained is dried under vacuum and weighed to estimate the precipitable matter (PM). The liquid phase is first extracted with three time 50ml dichloromethane, both fraction were then concentrated on a rotary evaporator and dried under reduced pressure. After weighing, 2 ml of acetonitrile was added to the organic fraction and after adding the internal standard (toluene), the sample is analyzed with GC-FID/MS and LC-MS. The aqueous phase contains fragments of lignin soluble in water and residual salts from the Kraft process and Cl from the hydrochloric acid.

1.2.3 Catalyst preparation

All catalyst were prepared by precipitation-deposition procedure reported previously^[9]. A suspension of the support was prepared in ultrapure water, an aqueous solution of the metallic salt (K_2PtCl_4 , $RuCl_3$ and $PdCl_2$ the last two were solubilized using HCl) was added under vigorous stirring to obtain approximately 2% metal loading. The suspension is stirred for 20min and a solution of NaOH is added to reach a pH of 11. The

solution is heated for an hour at 100°C, the suspension is then cooled to ambient temperature. The sample is filtered then washed several times to remove the residual salts. The catalyst is then dried in a stove at 60°C under nitrogen flow. The dry solid is reduced at 300°C under hydrogen flow for 3h and passivized using 1% O₂/N₂ flow. The metal loading was determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES, Activa Jobin-Yvon), XRD analysis was conducted on Bruker D8 Advance A25 diffractometer, a CuK α radiation ($\lambda=0.154184$ nm) was used.

Table 15 : Catalyst characteristics used for APR runs

Catalyst	Metal loading (%wt)	Mole of metal (μmol)	Specific surface area BET (m^2/g)
Pt/TiO ₂	1,4	7.2	89 $\pm$ 1
Pt/Al ₂ O ₃	2,3	7.2	302 $\pm$ 1
Pt/ZrO ₂	2,4	8.3	58 $\pm$ 1
Pd/ZrO ₂	2,0	8.5	61 $\pm$ 1
Ru/ZrO ₂	1,7	7.0	57 $\pm$ 1

1.2.4 Product identification and quantification

Product quantification was conducted using a Shimadzu 2010 GC-FID equipped with a capillary column, for the product identification a Shimadzu GC-MS QP2010 equipped with the same column was used. A Shimadzu LC-MS 2020 was used for the analysis of the products and were compared to a pure compounds database for identification. A detailed information on the gradients and sample preparation can be found in Chap II 4.3.

1.2.5 Solids characterization

FTIR spectroscopy measurement was performed using a Vector 22 spectrometer, 100 scans from 400-4000 cm⁻¹ were collected. Pellets were prepared by mixing 2mg of lignin sample with 400 mg of KBr and an aliquot of 200mg used to prepare one pellet.

The sum of the different phases gives a mass balance of at least 80%, several factors can be attributed for this loss. Insoluble matter formed on the reactor wall and the stirrer, formation of volatile components lost during the in-vacuum drying of the different fractions and the production of gas are probable causes.

1.3 Results and discussion

1.3.1 Hydrothermal approach, preliminary studies

1.3.1.1 Effect of reaction time

The effect of the reaction time during hydrothermal treatment at 225°C and 40bar was investigated. First, the initial solution was fractionated for comparative purposes using the protocol described above without hydrothermal treatment. Around half of the added lignin precipitated, 46 wt% remained soluble in water and 2 wt% was extracted with dichloromethane. Samples treated at different run duration were fractionated; the result is summarized on Figure 46. The PM fraction increased compared to the untreated sample, but decreased with the reaction time. The aqueous soluble fraction also decreased. The organic phase remained almost the same except for higher reaction time where a slight increase was observed. The mass balance also decreases with time, it was noticed with longer treatment some solid deposition on the reactor wall hard to retrieve and quantify. Hence, the slight decrease of the PM fraction is probably due to the formation of char-like material, lost inside the reactor. On the other hand, during the fractionation step the different samples are dried under reduced pressure to remove the water used as a solvent, as a consequence volatile components formed from the lignin are potentially lost during this step.

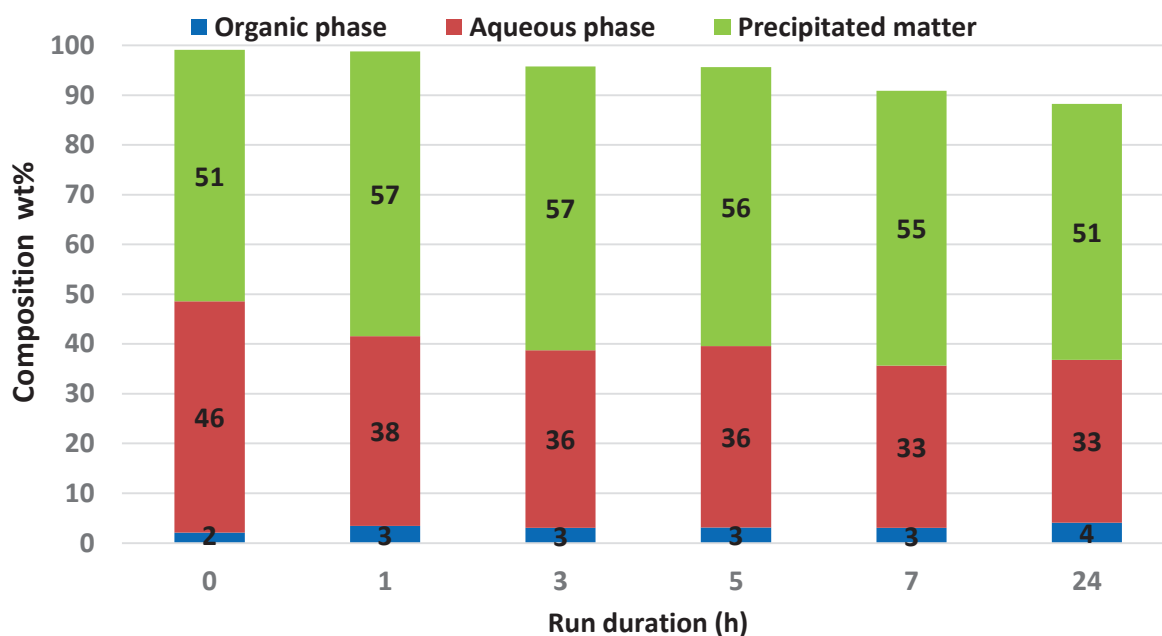


Figure 46 : Phase distribution for 10g/l lignin solution treated at different run duration

To evaluate this loss, a portion of the treated solutions were evaporated, dried under reduced pressure and weighed to quantify volatile products formed. The data obtained is illustrated on Figure 47. To some extent the material loss can be explained by the formation of volatiles, since the lignin used contains some carbohydrates it is likely that this fraction gave some volatile acids^[10], contributing to the loss. The material loss is due to a combination of char formation and volatile product formation.

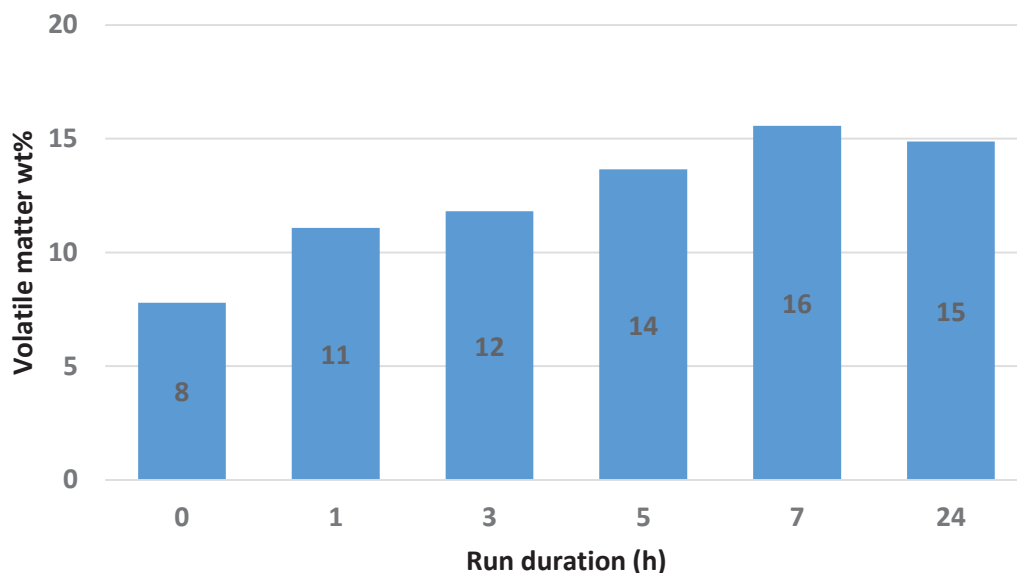


Figure 47 : Content of volatile matter quantified by evaporation under reduced pressure of treated solution

The GC analysis of the organic fraction shows that longer treatment doesn't necessarily produce very high amounts of monomeric products. Guaiacol is the only product that was affected by the reaction time, the yield reached a maxima of 8 mg/g(lignin) after a treatment of 24 hours. Guaiacol can be assumed to be the stable end product in this case.

It's important to mention that after 7h treatment new products were quantifiable, namely phenol and *p*-ethylguaiacol. For 7h treatment, the yields were below 0.2 mg/g. After 24h treatment the yield of phenol was 0.2 mg/g and 0.5 mg/g for *p*-ethylguaiacol.

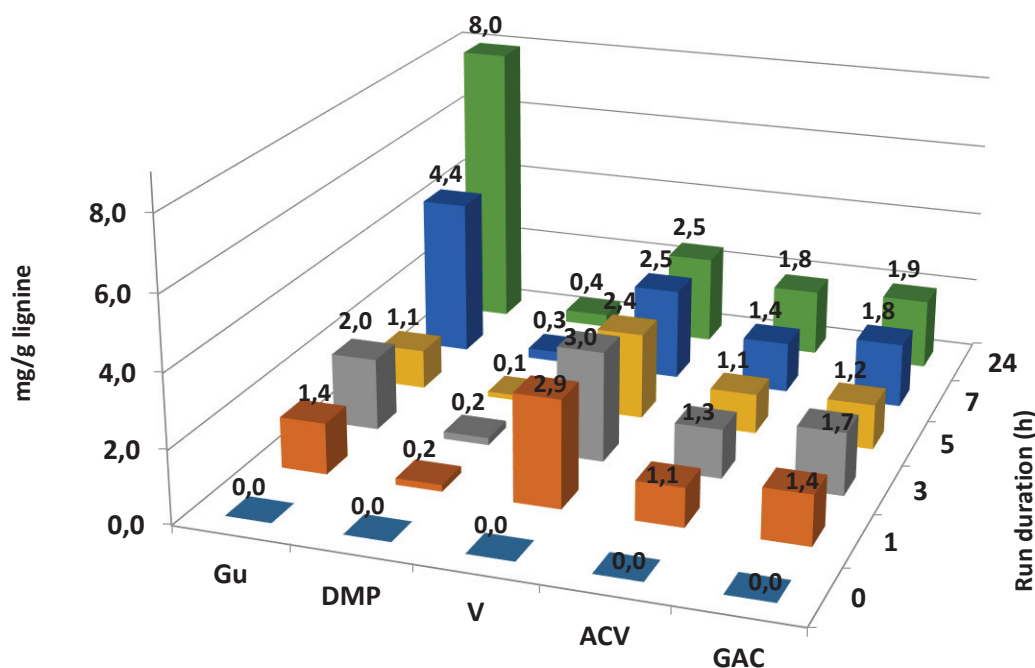


Figure 48 : Yield of monomeric products at different treatment time (Gu: Guaiacol, DMP: Dimethoxyphenol, V: Vanillin, ACV: Acetovanillone and GAC: guaiacylacetone)

1.3.1.2 Effect of reaction temperature

To sense the effect of temperature all the experiments were carried out at a relatively high reaction time of 7h and a pressure of 60 bar for the 275°C run; it is assumed that the pressure of inert gas has little effect compared to the temperature. The temperature had a bigger impact on the product distribution, the yield of OP, AP, PM and INS was altered greatly (Figure 49). Even though the reaction pathway is not clear, the results show that elevated temperatures resulted in the formation of insoluble products through repolymerization and other side reactions, mainly from the PM fraction. OP fraction increased slightly maybe through the degradation of AP. At 225°C there was no insoluble fraction at the end of the treatment, the effect of temperature is more pronounced on the PM fraction as it decreased by a an order of magnitude of seven, going from 55 wt% to 8 wt% at 275°C. Elevated temperature also resulted in poor mass balance that can be linked to important amount of unrecovered material observed on the reactor walls.

The main outcome concerning the increase in temperature is the increased OP fraction from 3 wt% to 7 wt% at 225°C and 275°C respectively. Additionally some major differences were observed in the composition of the organic phase (Table 16). At elevated temperatures products not detected at lower temperature were observed, namely catechols.

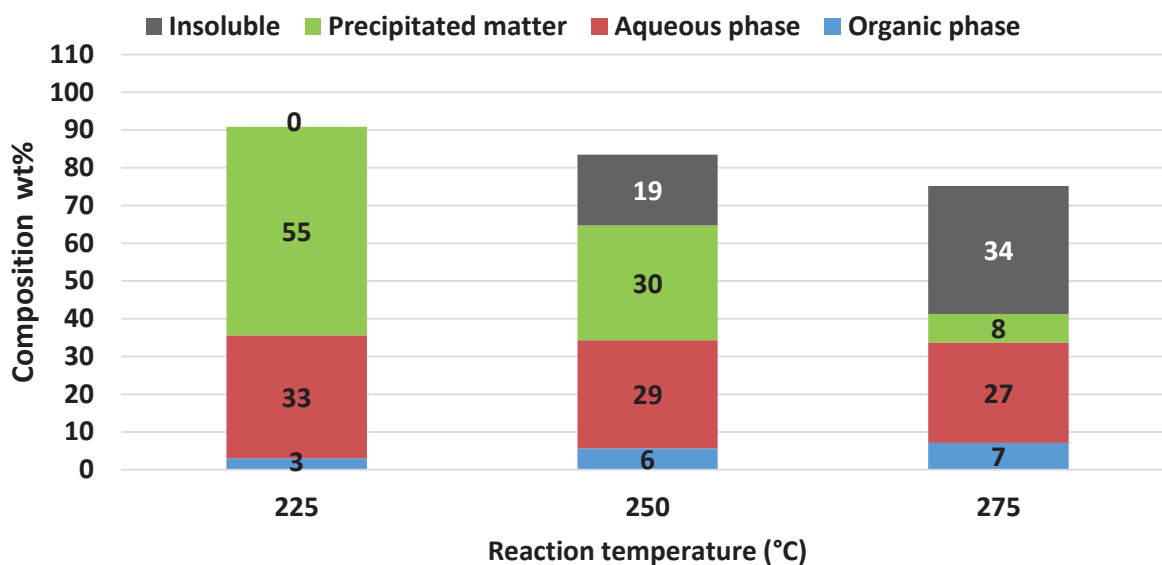


Figure 49: Phase distribution of lignin solution after treatment at different temperature

The data presented in Table 16 show that the yield of small molecules is increased with temperature, at 250°C very high amount of guaiacol was observed while other molecules didn't increase in the same manner. Increasing the temperature will favor more catechol derivatives than guaiacols. The degradation of guaiacol will give catechol (Figure 50) and is dependent of the temperature^[11]. Even though at 250°C higher amounts of small molecules were obtained, the formation of insoluble fractions can be very problematic when implemented in a continuous reactor. The detrimental effect of such insoluble matter is discussed in chapter IV. Hereafter the experiments will be examined only at 225°C.



Figure 50 : Hydrolysis of guaiacol under sub-critical condition^[11]

Table 16 : Yields of different monomeric products in mg/g(lignin)

	Monomeric products	225°C	250°C	275°C
94,11	Phenol	-	0,5	0,4
108,13	<i>p</i> -cresol	-	-	0,1
110,10	Catechol	-	-	3,6
124,13	4-Methylcatechol	-	-	2,2
124,14	Guaiacol	4,4	15,2	1,2
124,14	3-Methylcatechol	-	-	0,2
138,16	<i>m</i> -creosol		0,4	-
138,16	<i>p</i> -Creosol	-	1,1	0,8
138,16	2,6-dimethyl-Hydroquinone	-	-	0,1
138,16	4-Ethylcatechol	-	-	0,2
138,17	<i>p</i> -ethylguaiacol	-	1,1	1,0
152,15	Vanillin	2,5	2,7	0,2
166,17	Acetovanillone	1,4	1,8	0,4
180,20	Guaiacylacetone	1,8	1,6	0,1
Total identified		10,1	24,4	10,5

1.3.2 Catalytic hydrothermal approach

Different catalyst prepared following a deposition-precipitation procedure described above, were tested in a batch reactor under reference conditions 225°C, 40bar of argon, 1000 RPM for 3 hours. The solution contained 1% of alkaline lignin, Pt to lignin mass ratio was 1%. When another metal was tested the molar equivalent was added, that is 76.8μmol of metal for each run.

1.3.2.1 Effect of stirring rate

The stirring rate affects the mass transfer of a given reaction, in our case the reaction involves two phases, the liquid and the catalyst. In order to properly evaluate the performance of a catalyst an efficient contact between the liquid and the catalyst must be verified. Three tests with 500, 1000 and 1500 RPM were carried out in the presence of Pt/Al₂O₃ (1% of Pt to lignin ration). The decrease of mass balance observed when the catalyst is added is discussed the section 2.3.2.2. The observed small variations on the

phase distribution don't show a clear trend. The analysis of OP fraction on the other hand shows that at 500 RPM the amount of guaiacol produced is much higher than the reference while the effect on the other molecules remained limited. Increasing the stirring rate seem to degrade guaiacol, it is evident that small molecules like guaiacol can be transferred easily at the surface of the catalyst than bigger fragments (oligomers). At 1500 RPM we observe a slight increase of the other components (DMP, V, ACV and GAC) that were not affected by the presence of the catalyst previously (Figure 52). The transfer of lignin fragments seem to be a limiting factor. Even at 1500 RPM the condition of kinetic regime are not fully satisfied. The analysis of lignin solution at 25°C with dynamic light scattering (DLS) shows that lignin forms particles 17 nm (annex 2), which in principle can be compatible with mesoporous catalysts. Henceforth the test will be carried out at 1000 RPM, at 1500 the transfer is improved but to prevent mechanical wearing the rate was reduced. Even though with 1000 RPM the transfer at the catalyst surface is not highly efficient we can assume its effect can be evaluated at this rate.

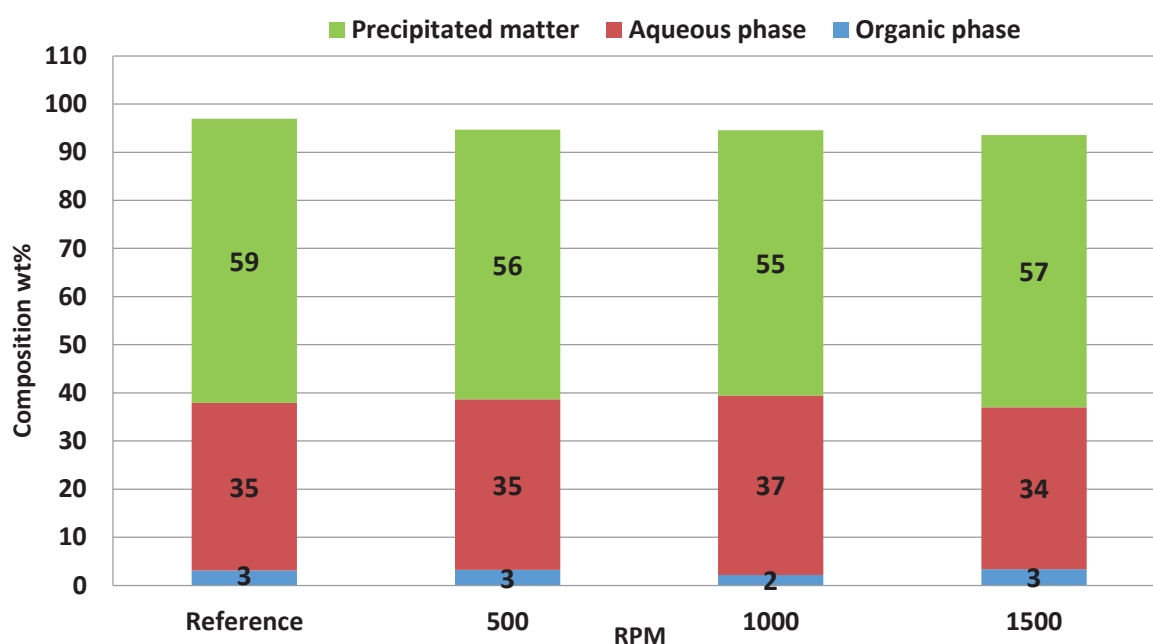


Figure 51 : Phase distribution of lignin solution after treatment in the presence of Pt/Al₂O₃ with different stirring rate (225°C, 40 bar after 3h treatment)

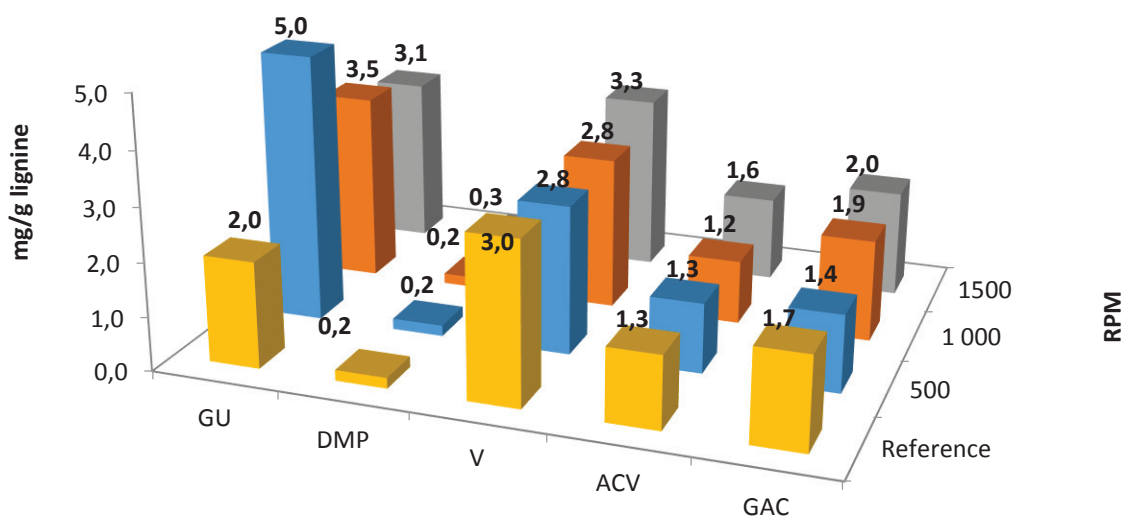


Figure 52 : Yield of identified monomeric products in the presence of Pt/Al₂O₃ catalyst (225°C, 40 bar, 3h treatment) for different stirring rates

1.3.2.2 : Effect of support

Three metal oxides, namely Al₂O₃, TiO₂, and ZrO₂ were evaluated as a support for Pt particles. Looking at the phase distribution (Figure 53), the use of various supports didn't generate different results as regards to the OP fraction. In the case of alumina a slight decrease is observed. In general when the catalyst was used the mass balance also decreased slightly, lignin adsorption on the catalyst surface and/or gas production with platinum catalyst might explain this observation^[6,12].

After thorough washing of the catalyst with deionized water to remove soluble lignin, the spent catalysts were characterized by FT-IR, XRD and TGA analysis. The XRD analysis showed no major phase alteration for TiO₂ and ZrO₂, however for the alumina support phase transformation was observed. Previous reports by Sievers group showed that the presence of oxygenates can prevent hydration of alumina supports^[7,8]. In this study the amount of oxygenates didn't seem to be high enough to stabilize the support. Jongerius showed that in water/ethanol the presence of lignin can greatly enhance the stability of γ-Al₂O₃^[13]. Nonetheless, no significant sintering of Pt particles occurred, since no diffraction lines characteristic of metallic platinum were observed. This suggests that Pt particles remained below 2 nm. This was also the case for TiO₂ and ZrO₂ supports.

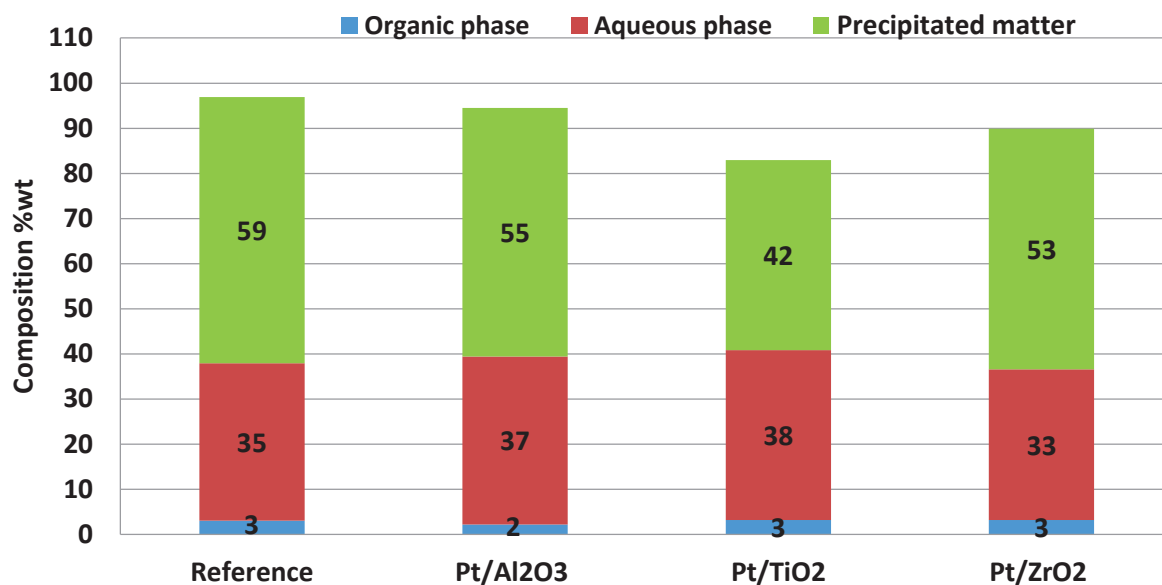


Figure 53 : Phase distribution of lignin solution after treatment in the presence of different catalysts, at 225°C, 40 bar after 3h treatment

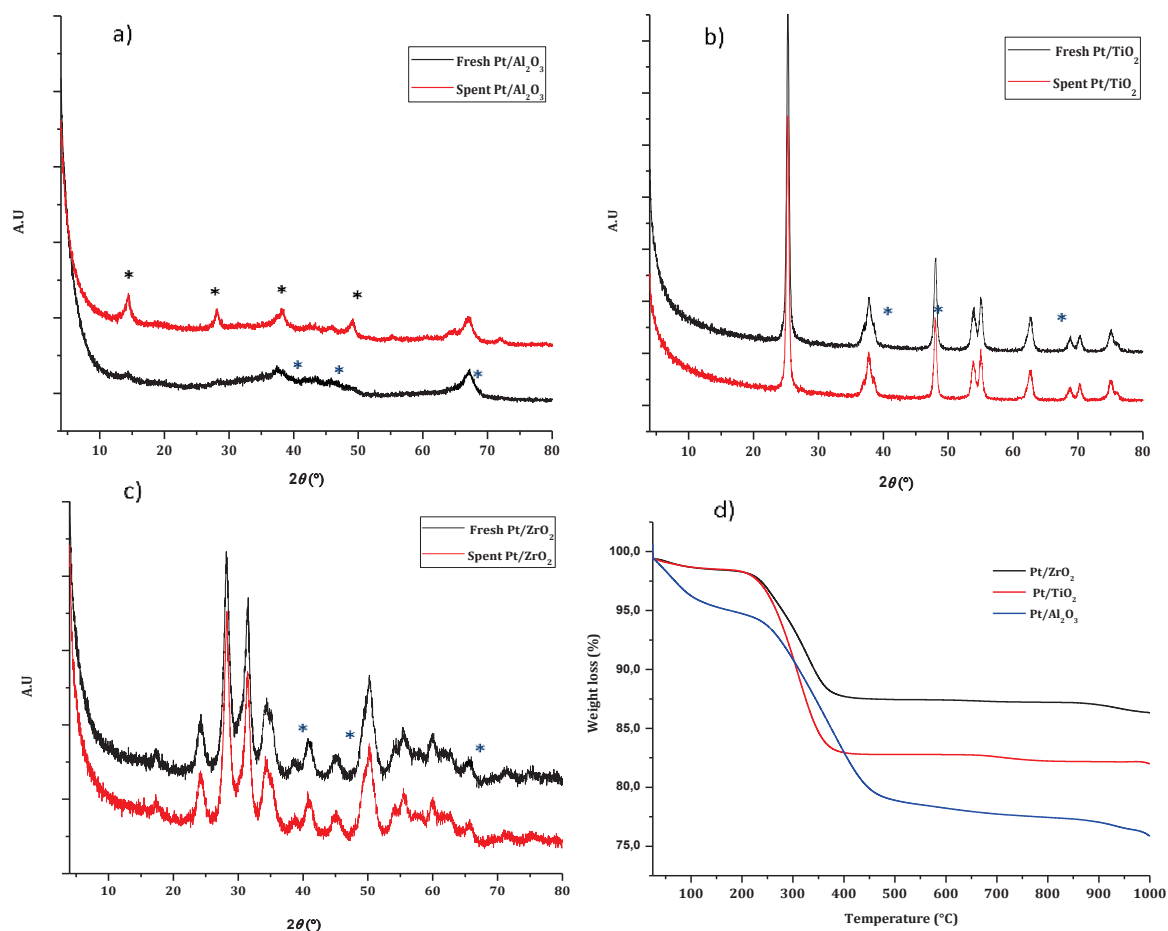
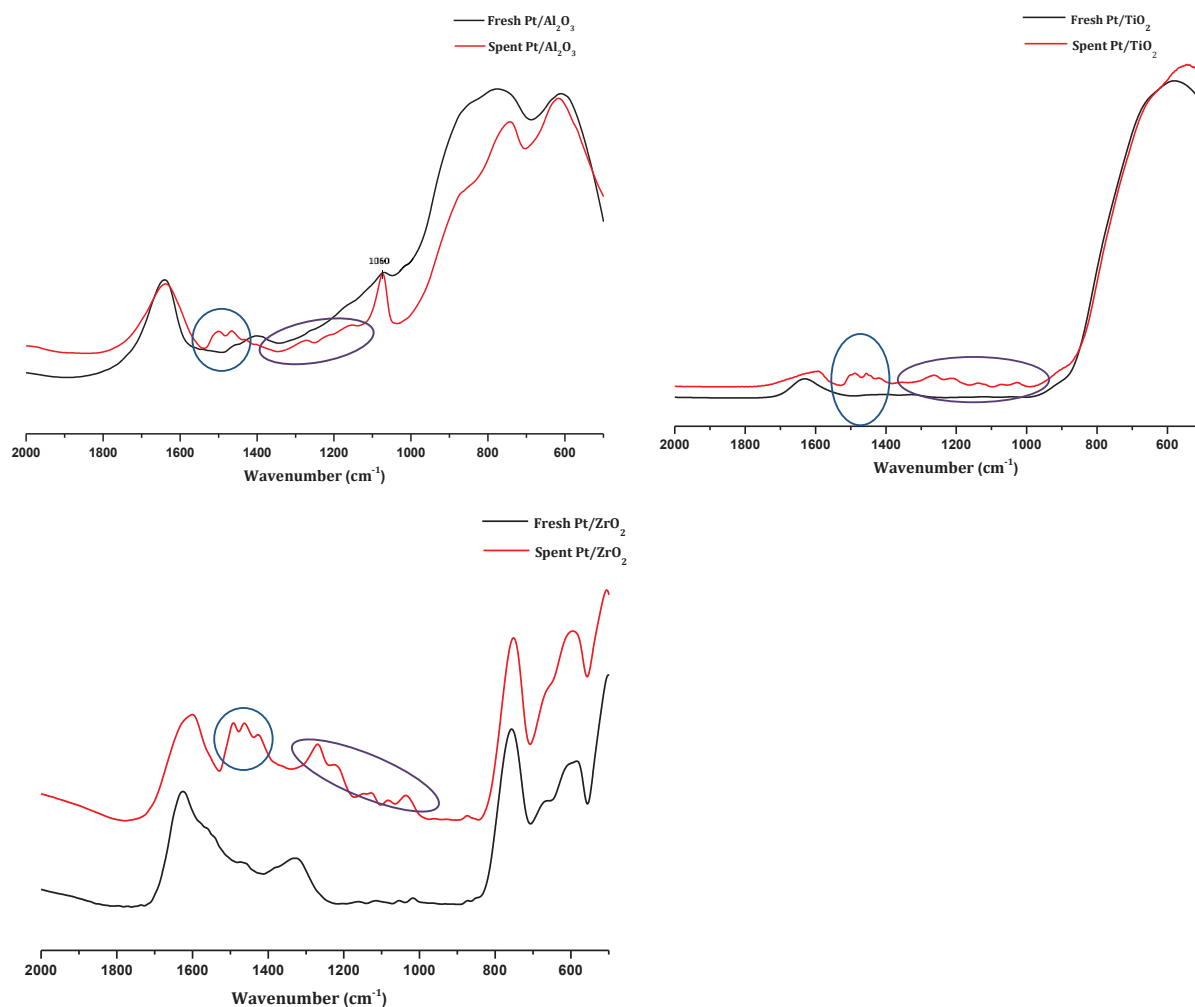


Figure 54 : a) XRD pattern of fresh and spent Pt/Al₂O₃, b) XRD pattern of fresh and spent Pt/TiO₂, c) XRD pattern of Pt/ZrO₂ and d) TGA analysis of catalysts from 25-1000 °C. (*) represent boehmite diffraction lines and (*) metal

The thermogravimetric analysis showed a weight loss which resembles the pattern of the lignin (annex 3), ZrO_2 and TiO_2 followed a similar trend, the slight shift observed for the alumina support is probably the result of the dehydration of boehmite [13]. The weight loss between the two inflection points (from ~ 250 to ~ 360 and 450°C) was 16%, 15% and 11% for $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Pt/TiO_2 and Pt/ZrO_2 respectively. Hydration of ZrO_2 and TiO_2 is very limited under the explored condition and the weight loss can entirely be attributed to coke deposition [14]. The decreased mass balance when catalyst was used is explained by



material adsorption on the catalyst surface.

Figure 55 : FT-IR spectrum of fresh and spent catalysts after washing.

FT-IR spectrum showed the presence of aromatic stretch ($1510\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$) and different peaks that can be attributed to lignin ($1400\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$) on all the catalysts surface. For the alumina support the peak detected at 1060 cm^{-1} corresponds to boehmite bending [15].

The analysis of the organic fraction shows that the only molecule affected by the catalyst was guaiacol, the run performed without catalyst under reference condition yielded 2 mg/g (lignin). When the catalyst was used the yield of guaiacol increased to 2.8,

5.3 and 3.5 mg/g(lignin) for Pt/Al₂O₃, Pt/ZrO₂ and Pt/TiO₂ respectively. The difference observed can't be related to Pt crystallites size, because all catalyst were prepared following a similar procedure and the XRD analysis suggest small crystallites (~2nm) for all. The difference observed in terms of guaiacol yield could be due to support effect (acido-basic).

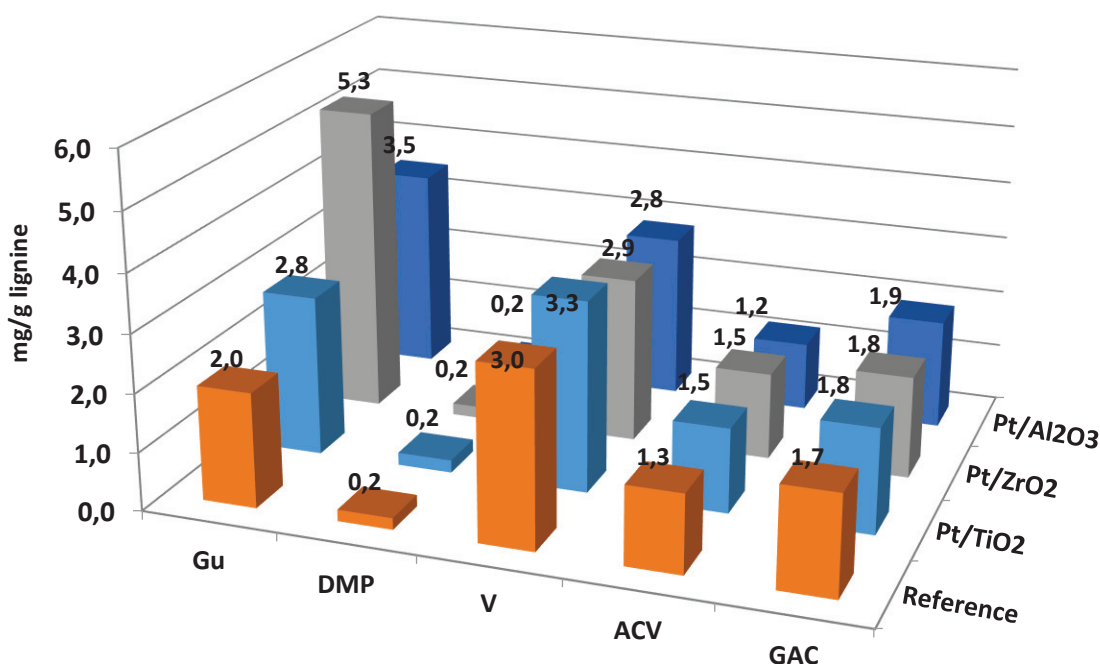


Figure 56 : Yield of identified monomeric products in the presence of different catalysts at 225°C, 40 bar after 3h treatment

The acido-basic properties of the support can play an important role in the APR reaction, the dehydration of polyols is known to take place on acid sites (Chap I 3.1.2.1) of the catalyst. Previous work done by Auroux *et al*^[16] shows the acido-basic properties of oxides supports and the results are summarized on the table below.

Table 17 : Acido-basic properties of oxides supports, volumetric (V_{NH₃} and V_{CO₂}) and calorimetric (Q_m(NH₃) and Q_m(CO₂) a adsorption data^[16]

Support	V _{NH₃} (μmol/m ₂)	Q _m (NH ₃) (kJ/mol)	V _{CO₂} (μmol/m ₂)	Q _m (CO ₂) kJ/mol
Al ₂ O ₃	1,48	94,6	0,31	61,3
TiO ₂	2,71	110,0	0,31	71,0
ZrO ₂	5,00	80,0	0,85	56,5

It can be concluded that the improved yield obtained for guaiacol can be explained by the higher acid sites on ZrO_2 support and its synergetic effect with the metal as discussed in the next section.

1.3.2.3 Effect of metal type

In order to gain insight on the effect of other metals on the conversion of lignin, different catalyst were prepared following a deposition-precipitation procedure. Since ZrO_2 gave the best result in the previous section, the other metals were deposited on this support. Ruthenium catalysts are known to be relatively stable under aqueous phase compared to platinum based ones^[17]. The ruthenium catalyst is also more efficient for hydrogenolysis but performs better in the presence of hydrogen^[18]. Palladium catalyst are known to effectively catalyze C-O-C cleavage, and recently was exemplified by Samec group on lignin β -O-4 linkage^[19]. But one of the drawback of supported palladium is that it can leach very easily under the studied conditions. The results obtained with Pt, Pd and Ru supported on zirconium dioxide show that the different catalyst doesn't create a disruptive difference on phase distribution. A slight difference is observed with the Pd/ ZrO_2 catalyst which gave a slightly higher amount of OP fraction and AP fraction compared to the other catalysts.

The amount of leached metals was measured in the solution after treatment, and was found to be 2.8% for Pt/ ZrO_2 , 1.7% for Pd/ ZrO_2 and 4.4% for Ru/ ZrO_2 . Palladium is known to leach very easily under the studied condition, nonetheless the leached Pd can reabsorb on the support once the reaction is finished; which explains the lower value of leached metal for the Pd/ ZrO_2 catalyst^[20]. The question which remains unanswered is whether the catalyst is performing in heterogeneous or homogeneous phase; some answers are suggested in the next chapter.

The XRD analysis of spent catalysts didn't show any major sintering as the metal lines were not visible (Figure 57), hence it can be assumed that most of the metal particles remained below 2nm.

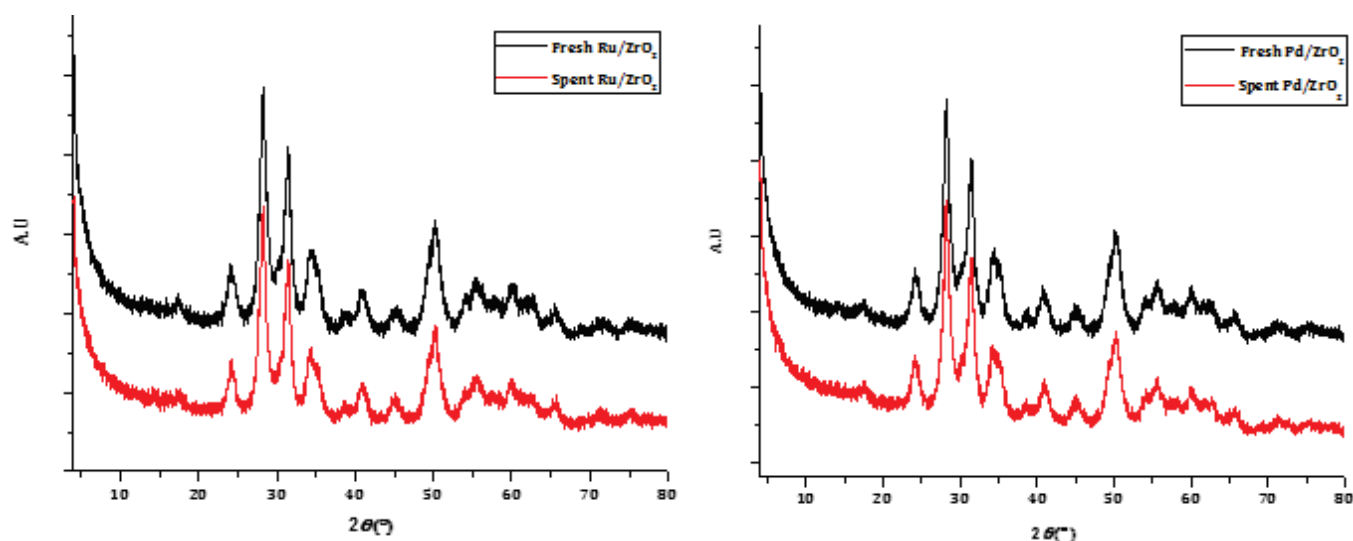


Figure 57 : a) XRD pattern of fresh and spent Ru/ZrO₂, b) XRD pattern of fresh and spent Pd/ZrO₂, (*) represent metal diffraction lines

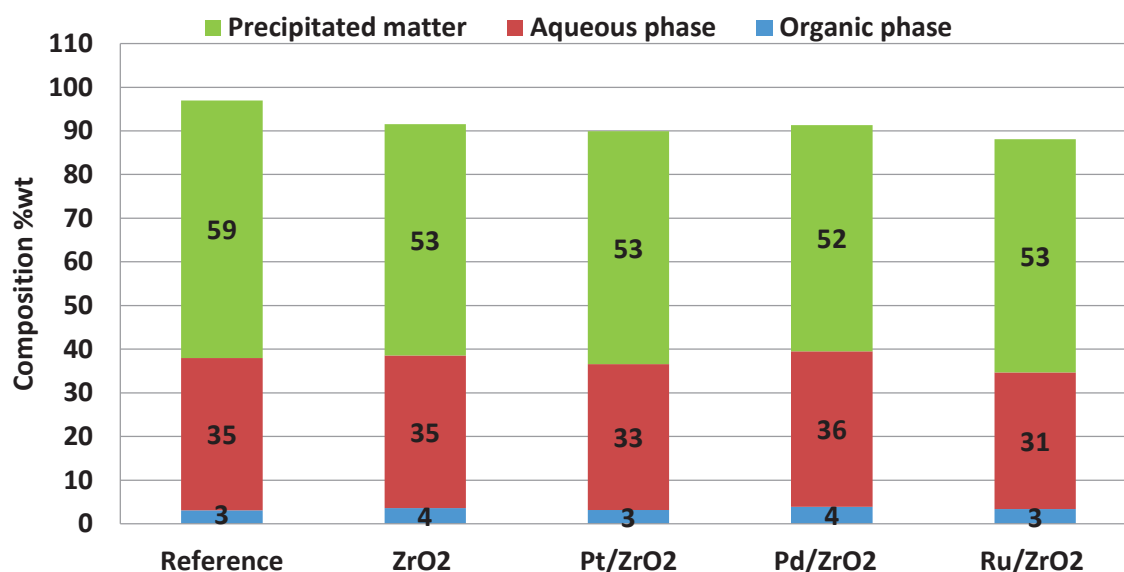


Figure 58: Phase distribution of lignin solution after treatment in the presence of different catalysts

The analysis of the OP fraction shows (Figure 59) that the different metals have a limited effect on other molecules. The minor increase observed for vanillin with Ru/ZrO₂ and Pd/ZrO₂ is within the range of experimental error. The increased yield of guaiacol with Pd/ZrO₂ can be attributed to the catalytic effect. Suggesting that the support plays a role on the production of monomeric products would be speculative, but it can be concluded that the production of guaiacol can be attributed to the metal rather than the support itself without excluding a synergetic effect of the metal and the support.

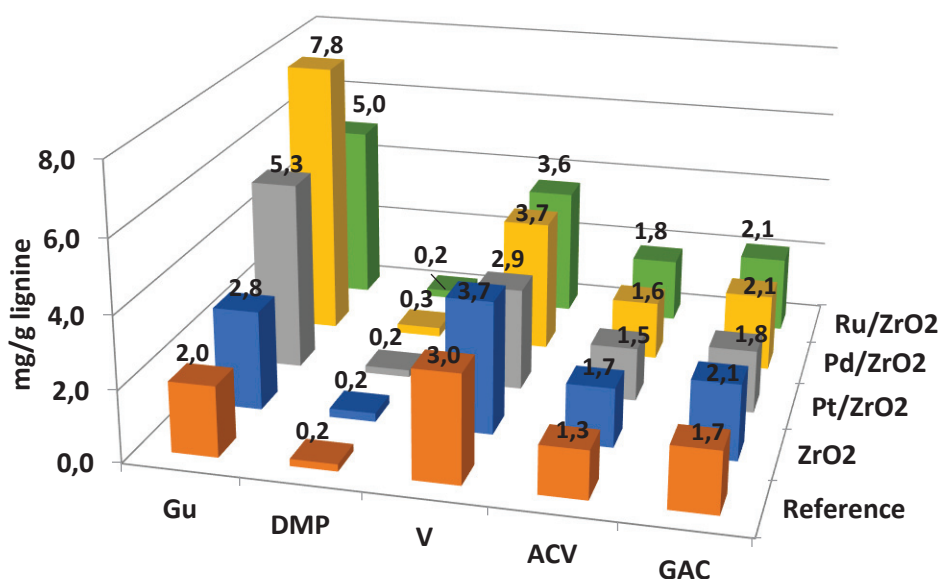


Figure 59 : Yield of identified monomeric products in the presence of different catalysts at 225°C, 40 bar after 3h treatment

The reaction pathway for obtaining the different molecules seems to be independent, the increase of yield for guaiacol didn't decrease the yield of other monomers. This clearly point out that, it is not the degradation of products, such as vanillin, that produce guaiacol.

The identification of monomers is a limiting factor on the calculation of total yields of monomeric products. By taking molecular weight of unidentified and identified component from GC-MS and their concentration from GC-FID, it is possible to estimate the amount of GC detected products. This data should be interpreted with caution since the calculation of the average molecular weight only takes into account GC-MS detected products. Nonetheless, it can be used as an indicator, unidentified molecules are mainly dimeric products or uncommon molecules not included in NIST-MS database. GC undetected products are either oligomeric or thermolabile compounds not eluted and/or degraded.

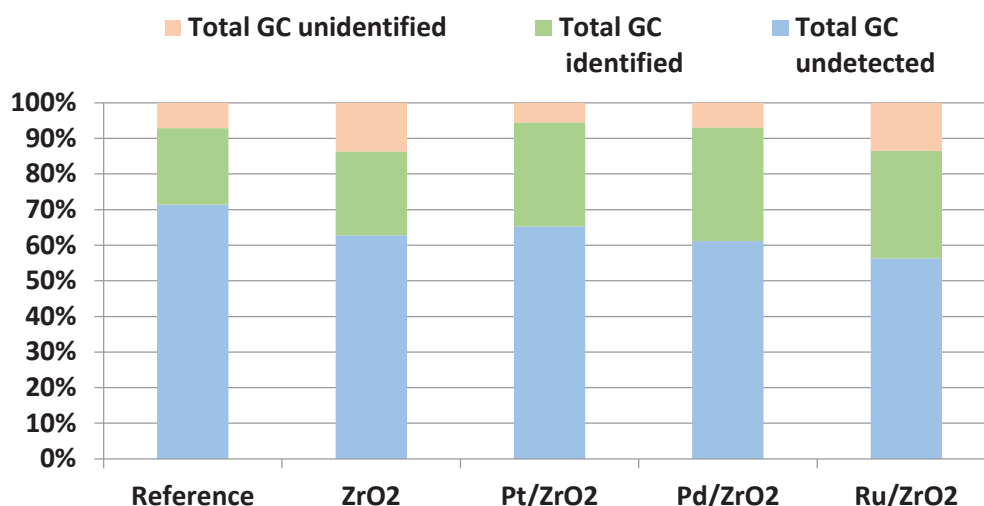


Figure 60 : Amount total GC-FID detected (total GC-FID unidentified + total GC-FID identified) in the OP fraction

Selected samples were analyzed with LC-MS, however one of the drawbacks of LC-MS is that unlike GC-MS there is no general MS database, since the ionization depends on the eluent used. The database created in this work contains only GC-MS identified and other probable lignin degradation products presented in chapter 4. Nonetheless the LC eluted products are mainly monomeric products. The products distribution remained almost the same with the different catalysts; the catalyst only improves the yield of monomeric without affecting the phase distribution.

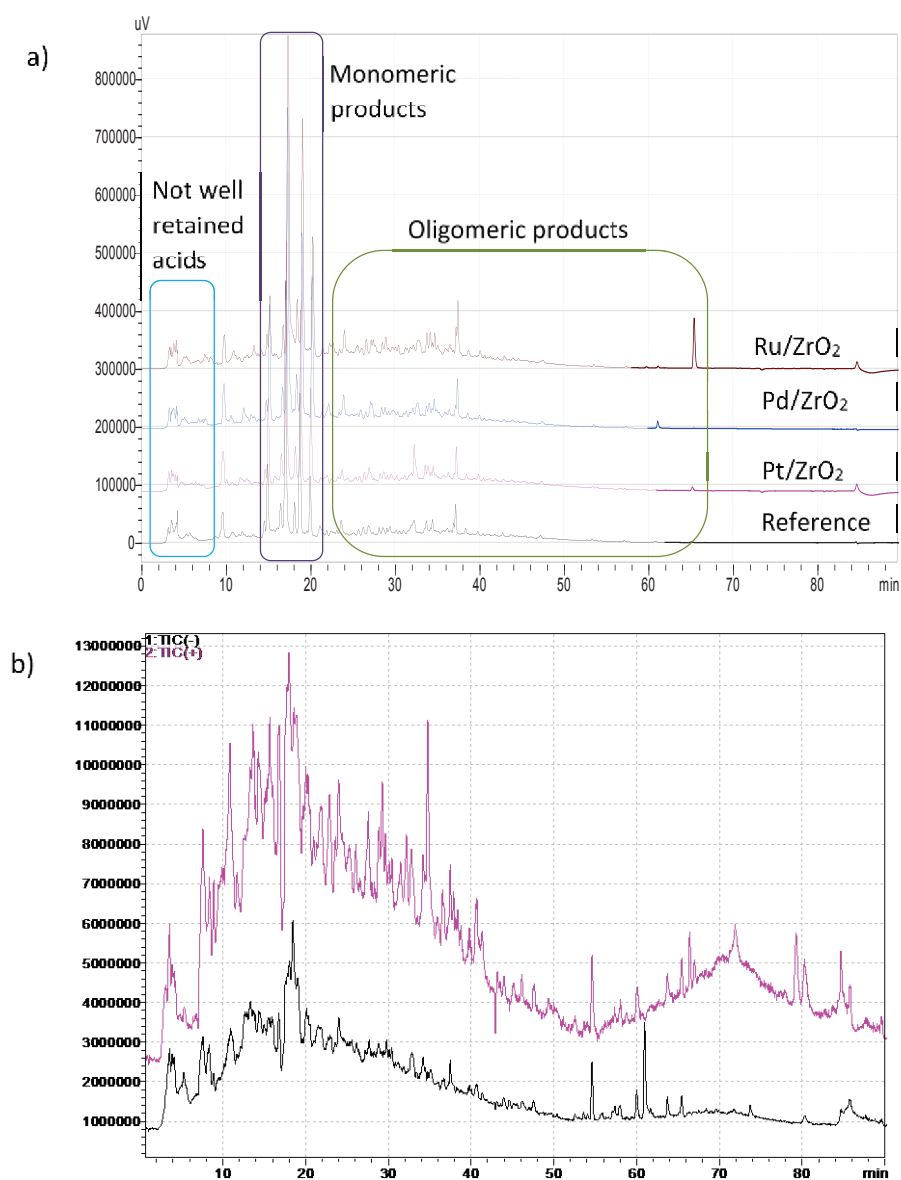


Figure 61 : LC-MS chromatogram of OP fraction from treatment with Pd/ZrO₂ a) UV absorption at 254 nm, b) ion chromatogram in ESI +/-

1.4 Conclusion

The aim of this study was to find suitable catalyst to perform APR reaction on lignin to form aromatics by the cleavage of inter-unit linkages present in lignin. Even though it is known that APR reaction for lignin is improved in the presence of mineral acids, the insolubility of lignin under low pH can pose a problem when the process is moved to another scale. To address this issue the lignin used in this work was highly soluble in water and was slightly basic (pH=9). The formation of solids (char) had to be minimized in order to have efficient valorization; at 250°C, without the addition of a catalyst, 1.5 wt % (lignin basis) of guaiacol was obtained but was accompanied with almost 20% of insoluble. The increase to 275°C exacerbated the formation of char and the monomers produced shifted to catechols. Among the different catalyst used the Pd/ZrO₂ gave the highest yield of identified monomers of 1.5% wt (lignin basis) and was relatively stable. Under the adopted condition (225°C, 40 bar of Ar, 3h) no solid was formed and the mass balance remained above 90%.

1.5 References

- [1] J. E. Holladay, J. J. Bozell, J. F. White, D. Johnson, *Vol. II-Results Screen. Potential Candidates Biorefinery Lignin Rep. Prep. Memb. NREL PNNL Univ. Tenn.* **2007**.
- [2] A. G. Vishtal, A. Kraslawski, *BioResources* **2011**, 6, 3547–3568.
- [3] R. Parthasarathi, R. A. Romero, A. Redondo, S. Gnanakaran, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, 2, 2660–2666.
- [4] G. W. Huber, R. D. Cortright, J. A. Dumesic, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1549–1551.
- [5] M. B. Valenzuela, C. W. Jones, P. K. Agrawal, *Energy Fuels* **2006**, 20, 1744–1752.
- [6] J. Zakzeski, B. M. Weckhuysen, *ChemSusChem* **2011**, 4, 369–378.
- [7] R. M. Ravenelle, J. R. Copeland, W.-G. Kim, J. C. Crittenden, C. Sievers, *ACS Catal.* **2011**, 1, 552–561.
- [8] R. M. Ravenelle, J. R. Copeland, A. H. V. Pelt, J. C. Crittenden, C. Sievers, *Top. Catal.* **2012**, 55, 162–174.
- [9] H. Ait Rass, N. Essayem, M. Besson, *ChemSusChem* **2015**, 8, 1206–1217.
- [10] R. Xing, W. Qi, G. W. Huber, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 2193–2205.
- [11] T. L.-K. Yong, M. Yukihiro, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, 52, 9048–9059.
- [12] R. R. Davda, J. W. Shabaker, G. W. Huber, R. D. Cortright, J. A. Dumesic, *Appl. Catal. B Environ.* **2005**, 56, 171–186.
- [13] A. L. Jongerius, J. R. Copeland, G. S. Foo, J. P. Hofmann, P. C. Bruijninx, C. Sievers, B. M. Weckhuysen, *ACS Catal.* **2013**, 3, 464–473.
- [14] L. Vilcocq, *Transformation de Polyols En Phase Aqueuse Par Catalyse Hétérogène Bifonctionnelle*, Poitiers, **2012**.
- [15] K. Koichumanova, A. K. K. Vikla, D. J. M. de Vlieger, K. Seshan, B. L. Mojet, L. Lefferts, *ChemSusChem* **2013**, 6, 1717–1723.
- [16] A. Gervasini, A. Auroux, *J. Catal.* **1991**, 131, 190–198.
- [17] D. C. Elliott, others, *Biofuels Bioprod. Biorefining* **2008**, 2, 254–265.
- [18] J. H. Sinfelt, D. J. C. Yates, *J. Catal.* **1967**, 8, 82–90.
- [19] M. V. Galkin, S. Sawadjoon, V. Rohde, M. Dawange, J. S. M. Samec, *ChemCatChem* **2014**, 6, 179–184.
- [20] R. G. Heidenreich, J. G. E. Krauter, J. Pietsch, K. Köhler, *J. Mol. Catal. Chem.* **2002**, 182–183, 499–509.

2. Catalytic Valorization of lignin with solvothermal approach.

Part 2: the use of alcohol solutions

Woldemichael Sebhat^a, Ayman El-Roz^a, Laurent Djakovitch^a, Pascal Fongarland^a

^a Université de Lyon, Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, UMR 5256, CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, 2 Avenue A. Einstein, 69626 Villeurbanne, France

Abstract

Water-alcohol mixtures (methanol, ethanol, isopropanol) showed an improved depolymerization of Kraft lignin under sub-critical conditions. Lignin was treated at 225°C for 3h in a 50/50 water/alcohol mixtures, ethanol gave 45% of DCM extractable products, while isopropanol produced the highest amount of 48 mg/g(lignin) of identified monomeric products. Adding Pd/ZrO₂ improved the liquefaction with ethanol and isopropanol, DCM extracted products were respectively 54% and 57%. The analysis of the oily fraction showed no significant improvement with the addition of the catalyst. Analysis of the reaction mixture showed that the presence of leached palladium can potentially catalyze homogeneous reactions.

Keywords: Lignin, Solvolysis, depolymerization, alcohols

2.1 Introduction

Lignocellulosic feedstock has been identified as a renewable source of energy and is vital for the production of chemicals with a reduced carbon footprint compared to fossil resources. Lignocellulose is composed of three major constituents, cellulose (30-50%), hemicelluloses (15-35%) and lignin (10-30%)^[1]. The first two macromolecules are composed of various sugars while lignin is a polyaromatic biopolymer. The efficient valorization of lignocellulose must consider every product streams in order to be viable and improve profitability. In this aspect most processes limit lignin to low value added application, from bioenergy source in the recovery boiler, to additives in binders, or as a surfactant. One of the reason preventing the development of process for the conversion of lignin is its recalcitrance to conventional treatments. Numerous works have proposed different strategies for the efficient depolymerization of lignin in order to produce molecules of interest^[2]. Ether bonds β -O-4 and α -O-4 present in lignin can be readily cleaved under hydrothermal treatment, for other condensed linkages (4-O-5, 5-5, β -5, β - β) harsher conditions must be used to be activated.

In aqueous media the use of catalysts (metal on oxide) was suggested as way to improve the conversion of lignin. One of the limitation of the aqueous phase reforming approach was the limited yield towards monomeric products and also the relatively high amount of unreacted lignin^[3]. Condensation reactions of lignin fragments can be dominant under hydrothermal conditions. The release of formaldehyde through the elimination of terminal hydroxymethyl group was suggested as precursor for condensation of phenolic structures^[4,5]. In order to minimize undesired condensation reaction the use ethanol was proven to be effective^[6]. Alcohols can also act as hydrogen transfer agents to stabilize reactive phenolics and help depolymerization through hydrogenolysis^[6-8]. The use of pure alcohols doesn't necessarily present the most ideal solvent system, using water-alcohol mixtures can improve the solubility and enables the addition of salts (bases usually used to solubilize lignin) ^[9-12]. Adding water can also reduce the vapor pressure of alcohols^[13]. Proven pulping techniques Alcell (water/ethanol)^[14] and Organocell (water/methanol)^[15] also use a mixture of alcohols and water.

The objective of this work was to compare the efficiency of three alcohols ethanol, methanol and isopropanol as co-solvents for the conversion of Kraft lignin to simple aromatics. Already optimized condition were used, 225°C and 40 bar of argon. The effect of a Pd/ZrO₂ catalyst on the depolymerization of lignin was also explored. This catalyst was shown to improve the yield of guaiacol in aqueous media. Samec also showed the efficacy of palladium catalyst for the hydrogenolysis of β -O-4 one of the major linkages present in lignin^[16].

2.2 Material and procedures

2.2.1 Standard procedure for lignin conversion

In a typical run 1.5g of lignin is dissolved in 75g of deionized water and 75g of alcohol (ethanol, methanol, isopropanol), the Kraft lignin from Sigma-Aldrich is entirely soluble in water (solubility 270g/l). The pH of the solution is around 8 slightly lower than in water alone (pH=9). The catalyst used was Pd/ZrO₂ shown to be active for the production of guaiacol. The autoclave is purged three times with argon and pressurized to 40bar. The solution is stirred and heated to 225°C and held for 3 hours. Once the reaction is finished the autoclave is quenched to ambient temperature. The liquid phase is recovered and the reactor is rinsed with 50/50 wt% water-ethanol solution, and a basic solution (0.1% NaOH) is introduced and heated at 150°C for 4h for cleaning before the next run.

2.2.2 Sample fractionation

An aliquot of 50ml of the solution is precipitated with 10% HCl solution at pH 1, and 10 ml of water is added to facilitate precipitation. The solution is shaken for 2 minutes, and a color change from dark brown to light brown was observed at this stage, which is an indicator of the lignin precipitation. After centrifugation at 4000 rpm for 10 minutes the solid obtained is dried under vacuum and weighed to estimate the precipitable matter (PM). The liquid phase is first extracted with three times 50ml of dichloromethane, both fraction were then concentrated on a rotary evaporator and dried under reduced pressure. After weighing, 4 ml of acetone was added to the organic fraction and after adding the internal standard (toluene) the sample is analyzed with GC-FID/MS. The aqueous phase contains fragments of soluble lignin, some alcohol degradation products and the residual salts from the Kraft process and Cl from the hydrochloric acid.

2.2.3 Catalyst preparation

The catalyst used was prepared by precipitation-deposition procedure reported previously^[17]. A suspension of the support was prepared in ultrapure water, an aqueous solution of the PdCl₂ (solubilized using 10% HCl solution) was added under vigorous stirring to obtain approximately 2% metal loading. The suspension is stirred for 20min and a solution of NaOH is added to reach a pH of 11. The solution is heated for an hour at 100°C, the suspension is then cooled to ambient temperature. The sample is filtered then washed several times to remove the residual salts. The catalyst is then dried in a stove at 60°C under nitrogen flow. The dry solid is reduced at 300°C under hydrogen flow for 3h and passivated using 1% O₂/N₂ flow. The metal loading was determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES, Activa Jobin-Yvon), XRD

analysis was conducted on Bruker D8 Advance A25 diffractometer, a CuK α radiation ($\lambda=0.154184$ nm) was used.

2.2.4 Product identification and quantification

Product quantification was conducted using a Shimadzu 2010 GC-FID equipped with a capillary column, for the product identification a Shimadzu GC-MS QP2010 equipped with the same column was used. A detailed information on the gradients sample preparation can be found in Chap. II.4.3.1

2.2.5 Solids characterization

FTIR spectroscopy measurement was performed using a Vector 22 spectrometer, 100 scans from 400-4000 cm⁻¹ were collected. Pellets were prepared by mixing 2mg of lignin sample with 400 mg and an aliquot of 200mg used to prepare one pellet.

Selected samples were analyzed with the ³¹P NMR technique to quantify the OH groups of PM and OP fraction. Samples were prepared using a previously reported procedure. The accuracy of the fractionation and the analytical tools were determined by performing three runs under the same conditions (Chap II).

The sum of the different phases gives a mass balance of at least 80%. Several factors can be attributed for this loss: insoluble matter formed on the reactor wall and the stirrer, formation of volatile components lost during the in-vacuum drying of the different fractions, and products in the gas phase.

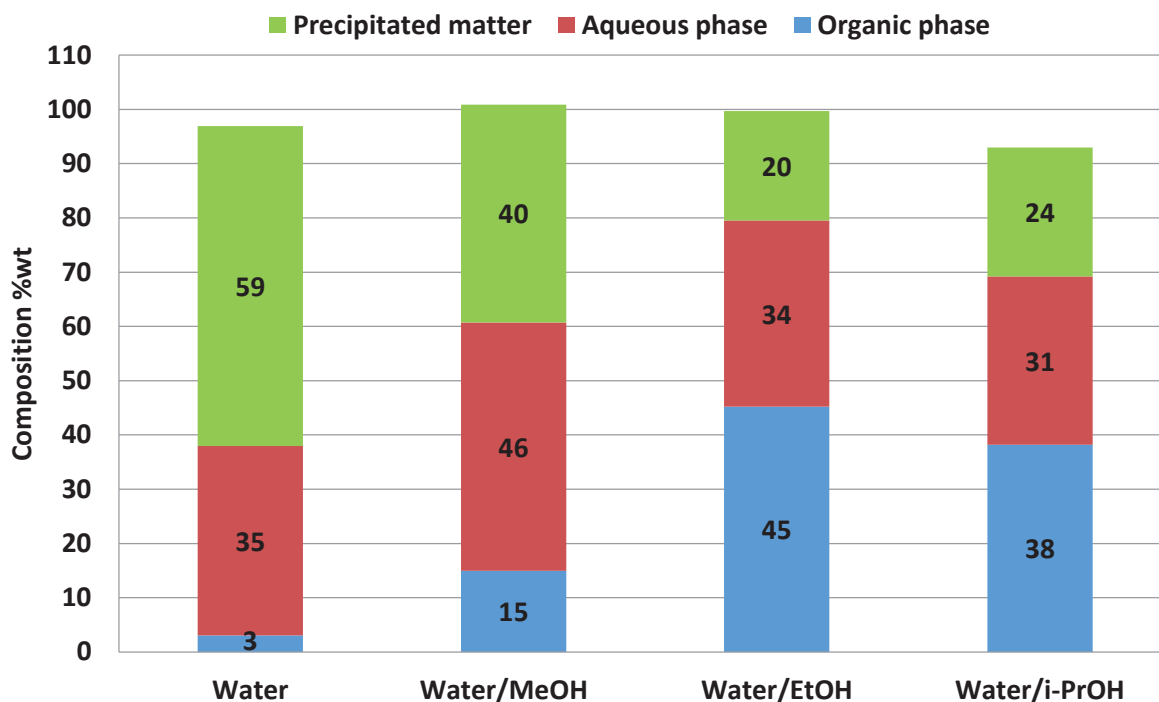
2.3 Results and discussion

2.3.1 Solvothermal approach, the comparison of different alcohols

The objective of this section is to explore the effect water/alcohol solvent for the conversion of lignin into simple aromatics under previously defined conditions (225°C, 40 bar of argon, 3h). In the preliminary studies no catalyst is added in the reaction medium. The results are compared to the one obtained in the previous part with only pure water. The use of water/alcohol solvent system remarkably alters the phase distribution. The addition of alcohol systematically increased the amount of OP fraction and reduced the amount of PM. It is shown in Chap. IV 4.3.1 that the effect of alcohols on the fractionation step is rather limited compared to its real effect when added in the reaction media. In other words the change observed on the phase distribution can be attributed to the participation of alcohols in the depolymerization step rather than solely improved extraction. The mass balance is distorted by alcohol reacting with itself through Guerbet type reaction to produce higher alcohols that can't be removed effectively by reduced pressure. This reaction is rather limited when isopropanol is used the comparison of the

GC spectrum shows the multitude of products derived from alcohols reaction especially for ethanol and methanol. For isopropanol this type of reaction was rather limited and also explains the lower mass balance observed.

Figure 62 : Phase distribution of lignin solution after treatment in water/alcohol mixtures (50/50 wt basis), 225°C, 40 bar of argon, 3h



Ethanol gave the highest amount of OP fraction with 45%, followed by isopropanol with 38% and finally methanol 15%. This is a high increment compared to the runs carried out in water (3%). The increase in OP fraction seems to be to the detriment of the PM fraction. The AP fraction doesn't seem to be highly affected by the addition of alcohols except for methanol where an increase of 11% of AP fraction compared to the run in water alone is observed. Analysis by NMR (HSQC) shows that this phase stays enriched with aliphatics but traces of aromatics were also visible (annex 6).

The PM fractions from the different treatments were analyzed with FT-IR (Figure 63). The data shows that the C=O stretch is not distinguished in the initial lignin but becomes visible after treatment. It seems that the presence of salts shifts to lower frequencies ($1709 \rightarrow 1650 \text{ cm}^{-1}$)^[18]. The spectrum for PM fraction from water treatment and methanol are quite similar and less resolved. In general the PM fraction preserved most of the functionalities present in the initial lignin.

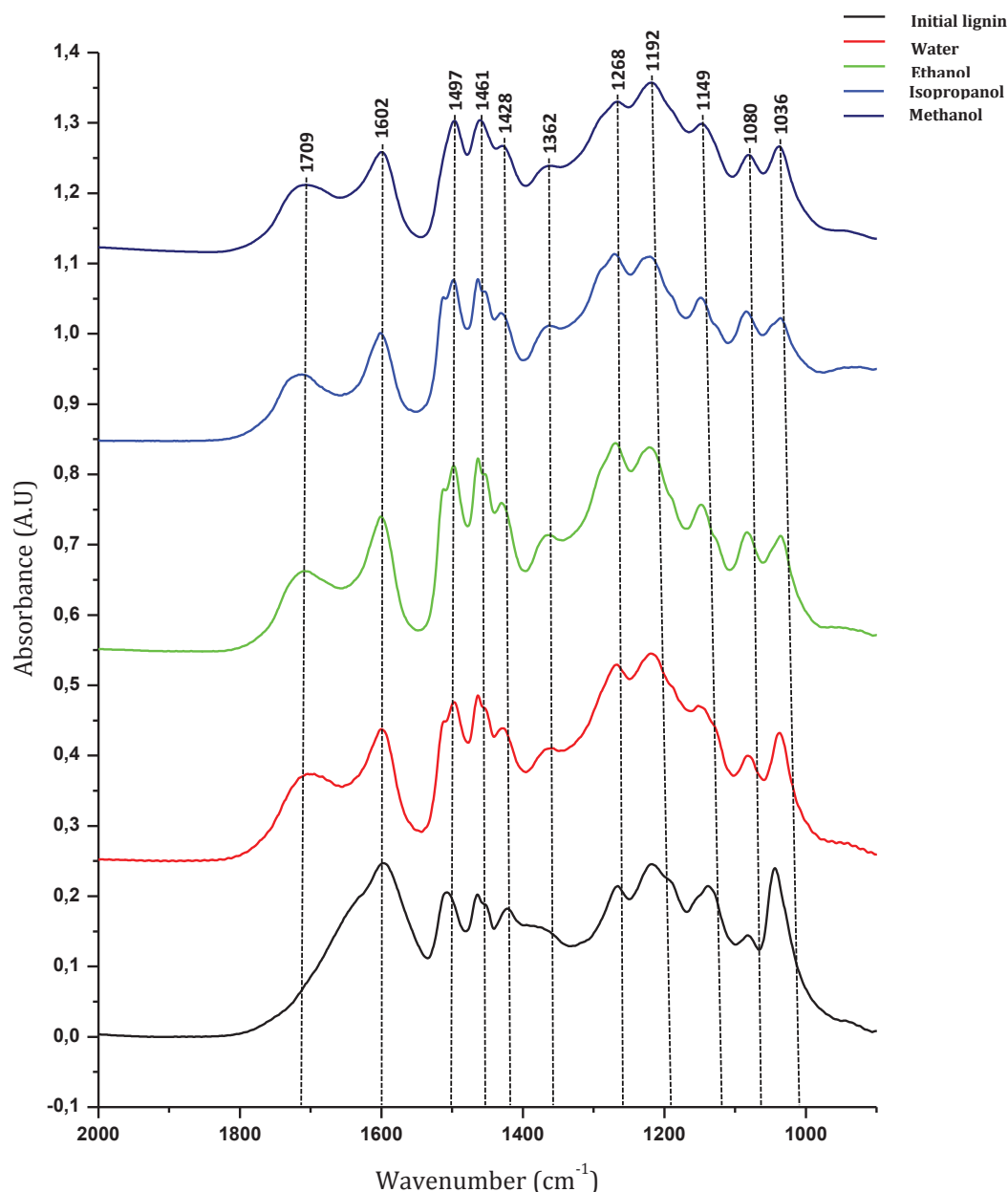
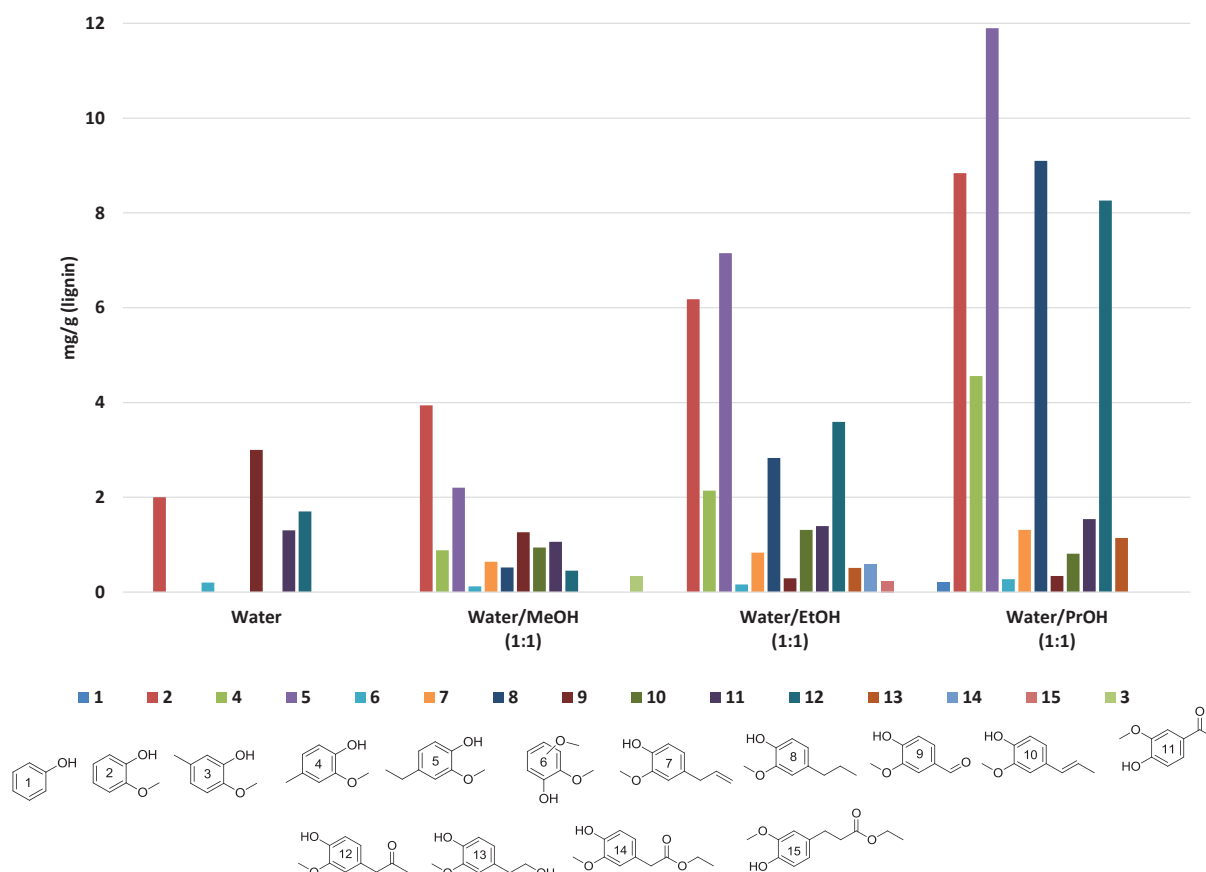


Figure 63 : FT-IR spectrum of initial lignin and PM fraction after treatment in different water and water/alcohol mixtures

Monomeric products present in the OP fraction were quantified with GC. The Addition of alcohol improved the monomeric yields. The total yield of identified molecules was 8.2, 27.2, 48.3 and 12.3 mg/g(lignin) for water alone, water/ethanol, water/isopropanol and water/methanol respectively. The detail of how much products are identified on the total detected is presented on Table 18. A new class of products were detected when alcohols were used, mainly guaiacol derivatives with alkyl side chain (*para* position). At high temperature alcohols can act as a hydrogen transfer agents without a catalyst and the reactivity order was isopropanol > ethanol > methanol^[19]. The direct injection of the reaction mixture on GC-MS shows the presence of corresponding aldehydes, formaldehyde for methanol, acetaldehyde for ethanol; acetone was used as a

rinsing solvent for the GC needle so acetone produced from isopropanol can't be detected separately. It was noted that the double bonds of (iso)eugenol were preserved but their concentration remain low. The obtained monomeric yield confirms this trend. Vanillin, one of the major product in water is highly reduced when alcohols were added, but can be degraded to give other monomeric products. Acetovanillone which is also a major



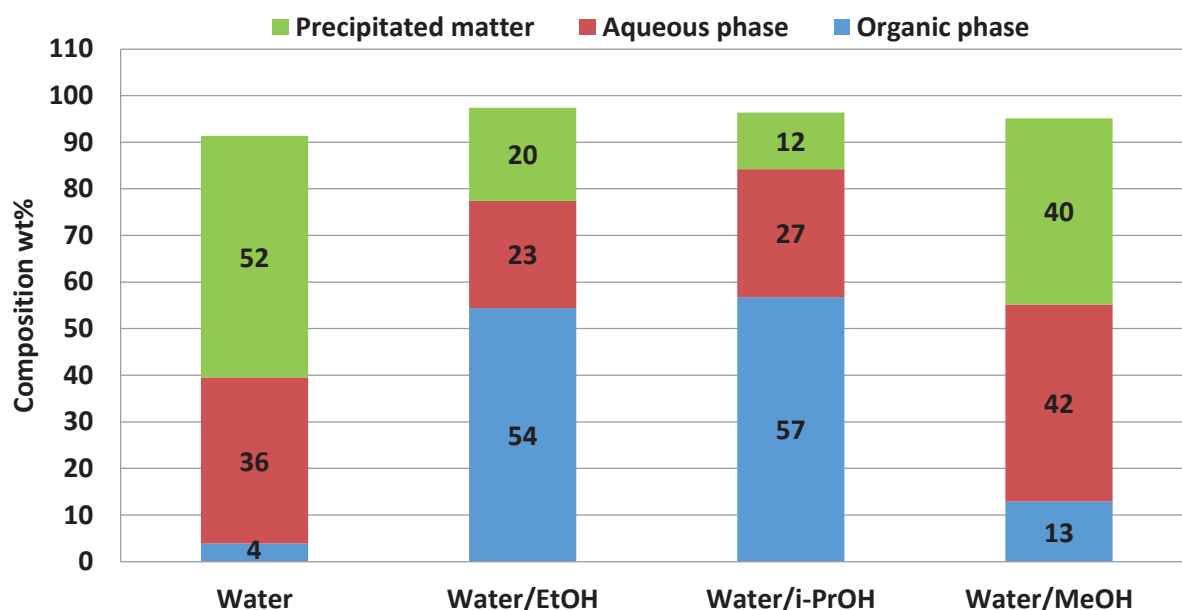
product in water was reduced but less affected than vanillin.

Figure 64 : Yield of identified monomeric products in water/alcohol at 225°C, 40 bar after 3h treatment

2.3.2 Catalytic solvothermal approach

The catalyst Pd/ZrO₂ was shown in the previous section (3.3.1) to be efficient for the production of guaiacol from lignin. This catalyst was used in water/alcohol solvents. When Pd/ZrO₂ was added (7.6μmol of metal) the OP increased from 4% to 13 wt%, 54 wt%, and 57 wt% for water/MeOH water/EtOH and water/PrOH respectively. In a recent review article Muzart showed that alcohols can be efficient hydrogen transfer agents in the presence of palladium based catalysts^[20]. For water/MeOH the catalyst had limited impact on the phase distribution and the trend resembled that of water alone (Figure 65). The catalyst improved the liquefaction of lignin to produce dichloromethane extractable fragments when ethanol and isopropanol were present. The effect of the catalyst was highly pronounced with isopropanol where the OP fraction increased from 38% without a catalyst to 57 wt% in the presence of a catalyst. The amount of the PM fraction was also

highly reduced from 24 wt% to 12 wt% in the presence of palladium catalyst. In the case of ethanol the PM fraction was less affected and remained the same (20 wt%) but the AP



fraction was reduced from 34 wt% to 23 wt%.

Figure 65 : Phase distribution of lignin solution after treatment in water/alcohol mixtures (50/50 wt basis), 225°C, 40 bar of argon, 3h with Pd/ZrO₂ (76.8μmol of Palladium)

The total identified monomeric products obtained were 15.4 and 12.3 mg/g(lignin) for water and methanol respectively, which is an increase from the runs carried out in the absence of the catalyst. Notably, the increment observed in the OP fraction for ethanol and isopropanol was not necessarily accompanied with an increase of monomer yields. The total identified monomeric products for ethanol were 25.5 mg/g(lignin) a slight decrease from 27.2 without the catalyst, *p*-alkylated products were the most affected. With isopropanol the same trend is observed, the total identified monomers decreased from 48.3 to 43.2 mg/g(lignin). Here also *p*-alkylated products were the most affected.

The mechanism is certainly different in the presence of a catalyst which explains the difference in yield and phase distribution. The Pd based catalyst may have caused coupling and condensation reaction of monomers, thus reducing the amount of detectable aromatics but at the same time producing organic phase soluble products.

Table 18 : Comparison of the detected and identified area from GC-FID, (225°C, 40 bar of argon, 3h)

	Injected solution (mg/ml)	Total area detected*	Identified products total area*	Identified %	Total identified mg/g(lignin)
Water	10,2	640125	407004	63,6	8,2
Water + Pd/ZrO ₂	13,0	1089834	739093	67,8	15,4
Water/MeOH	25,9	807243	530037	65,7	12,3
Water/MeOH + Pd/ZrO ₂	23,5	771022	259994	33,7	11,8
Water/EtOH	71,1	2310189	810365	35,1	27,2
Water/EtOH + Pd/ZrO ₂	88,3	2651359	528306	19,9	25,5
Water/iPrOH	61,3	3963931	1081511	27,3	48,3
Water/iPrOH + Pd/ZrO ₂	90,7	2137659	1007954	47,2	43,2

* Absolute values obtained from GC-FID

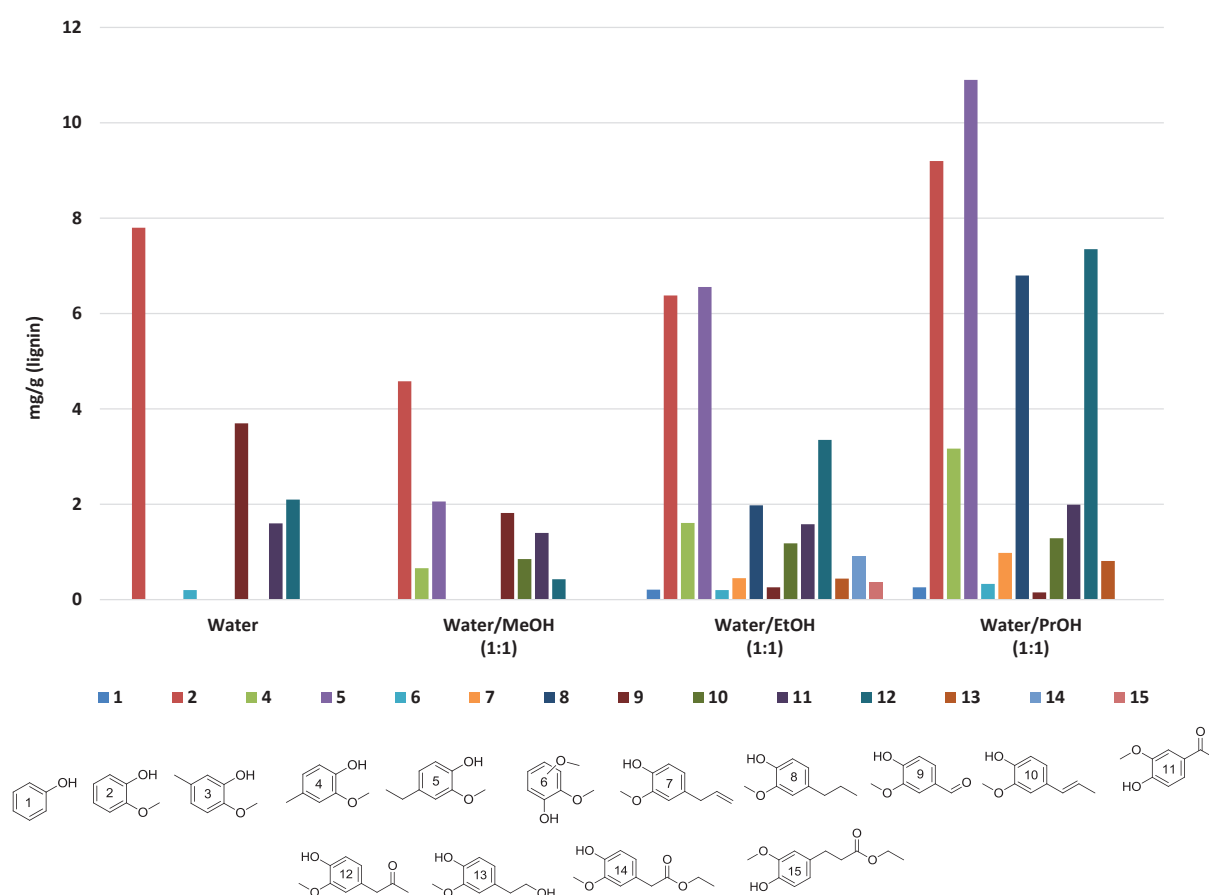


Figure 66 : Yield of identified monomeric products in water/alcohol at 225°C, 40 bar after 3h treatment, in the presence of a Pd/ZrO₂ catalyst

2.3.3 NMR analysis of selected samples

The OP and PM fractions obtained after treatment with water and mixtures with

alcohol in the absence of a catalyst were analyzed with ^{31}P and HSQC NMR

2.3.3.1 ^{31}P analysis of PM and OP fraction

Free hydroxyl groups can be quantified by ^{31}P after phosphitylation with 2-Chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholane (TMDP), the detailed procedure is described in the extended experimental section (section). The initial lignin is not soluble in organic solvents because it contains salts. To extract the salts, the lignin was precipitated with sulfuric acid and was washed multiple times; the Klason lignin obtained represents only one fraction so quantitative data representative of the lignin used for experiments can't be obtained. The total hydroxyl groups for samples from treatment in water and water/methanol remained almost the same compared to the initial lignin. For ethanol and isopropanol treated samples a slight increase is observed. This can be explained by the C-O-C cleavage making visible oxygen molecules trapped in ether bond, but also by alkylation of alcohols on the lignin. The condensed phenolics increased in the methanol sample suggesting that some recondensation reaction may have occurred, the same increase is also observed for the other samples.

If the data is put in perspective with the amount of PM fractions obtained which are 59, 40, 20 and 24 wt% for water, water/MeOH, water/EtOH and water/i-PrOH respectively, the efficiency of the treatment can be evaluated. Hence it can be concluded that EtOH and i-PrOH were the most efficient. In this case the observed condensed phenolics can be the recalcitrant fraction that EtOH and iPrOH treatment won't cleave; and after liberation of less recalcitrant fragments this structures are concentrated.

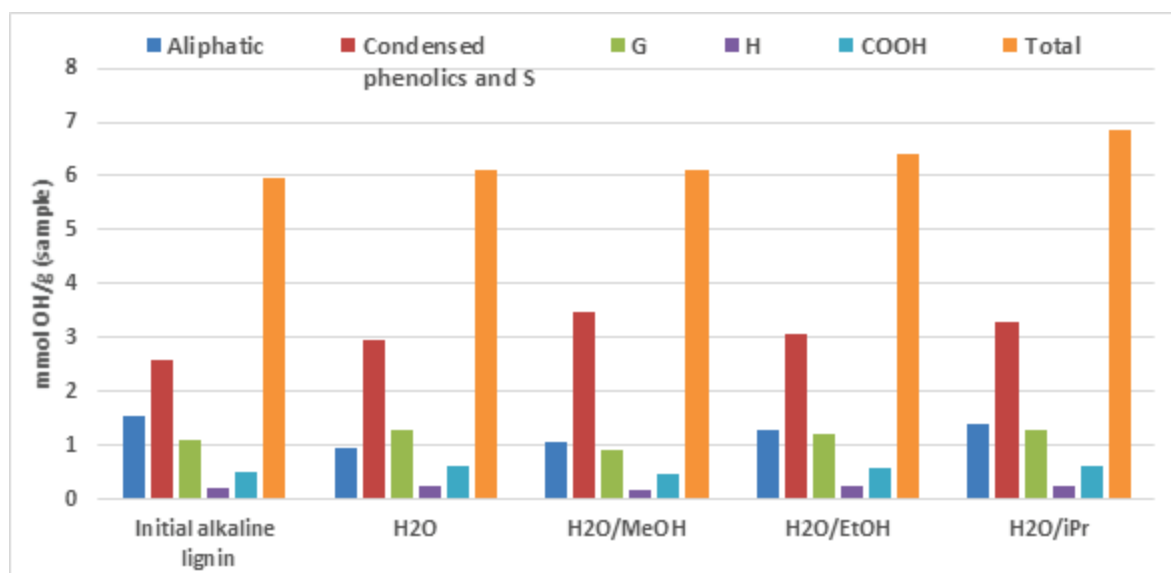


Figure 67 : Concentration of OH groups after treatment in different water/alcohol in PM fraction

The analysis of the OP fraction with ^{31}P showed major differences between the samples. As previously mentioned the data should be put in perspective with the amount

of OP fraction isolated, which are 3, 15, 38 and 45 wt% for water, water/MeOH, water/EtOH and water/i-PrOH respectively. The total hydroxyl groups were increased in the sample obtained from water and water/MeOH treatment but the two samples show major differences in the distribution of hydroxyl groups. The sample treated with methanol shows the highest amount of condensed phenolics followed by isopropanol. For methanol the increase can be due to the formaldehyde formation. The case of isopropanol is intriguing knowing that acetone won't act as formaldehyde. The samples treated in water and water/EtOH had reduced amount of condensed phenolics. It should be noted that ^{31}P analysis after phosphitylation quantify free hydroxyl groups, hence if *O*-alkylation occurred with alcohols present in the reaction mixture the result can be biased^[21-23]. HSQC analysis of the OP fraction shows that that *O*-alkylation of the hydroxyl on the aromatic occurred.

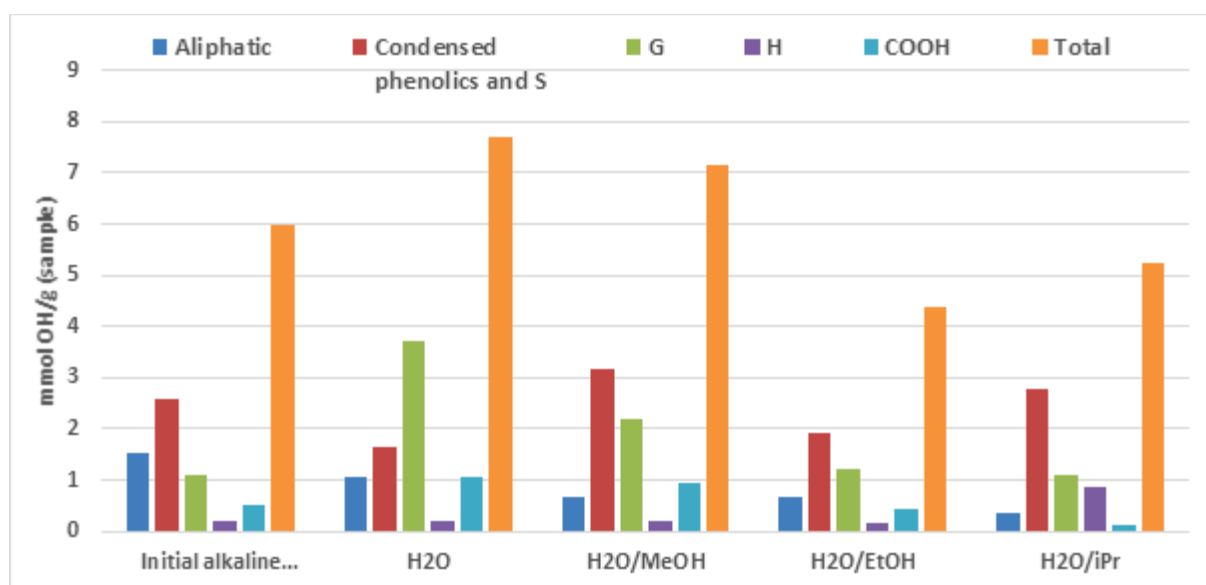


Figure 68 : Concentration of OH groups after treatment in different water/alcohol in OP fraction

2.3.3.2 HSQC analysis of OP fraction

The HSQC spectra of different OP fractions shows that the use of water/alcohol mixtures produce higher amount of methylated, ethylated and propylated aromatic structures (Figure 69). The order of alkylated structures is: water < water/meOH < water/EtOH < water/isopropanol. This tendency is also observed in the residual lignin (PM fraction) the spectra can be found in annex 5. The direct alkylation of the aromatic to form alkyl side chain seems unlikely in our condition. Phenylpropanoids detected with GC-MS (product n° 7, 8, 10, 12 13, 14, 15) can be obtained from the cleavage of a β -O-4 linkages, this structures can further undergo dehydration, hydrogenolysis, and hydrogenation reactions to give rise of alkylated products.

The presence of alcohols produces higher amounts of ketones, the intense pic observed at 31/2.1 (δ_C/δ_H) can come from an alcohol reacting with itself or from other lignin derived ketones on the side-chain.

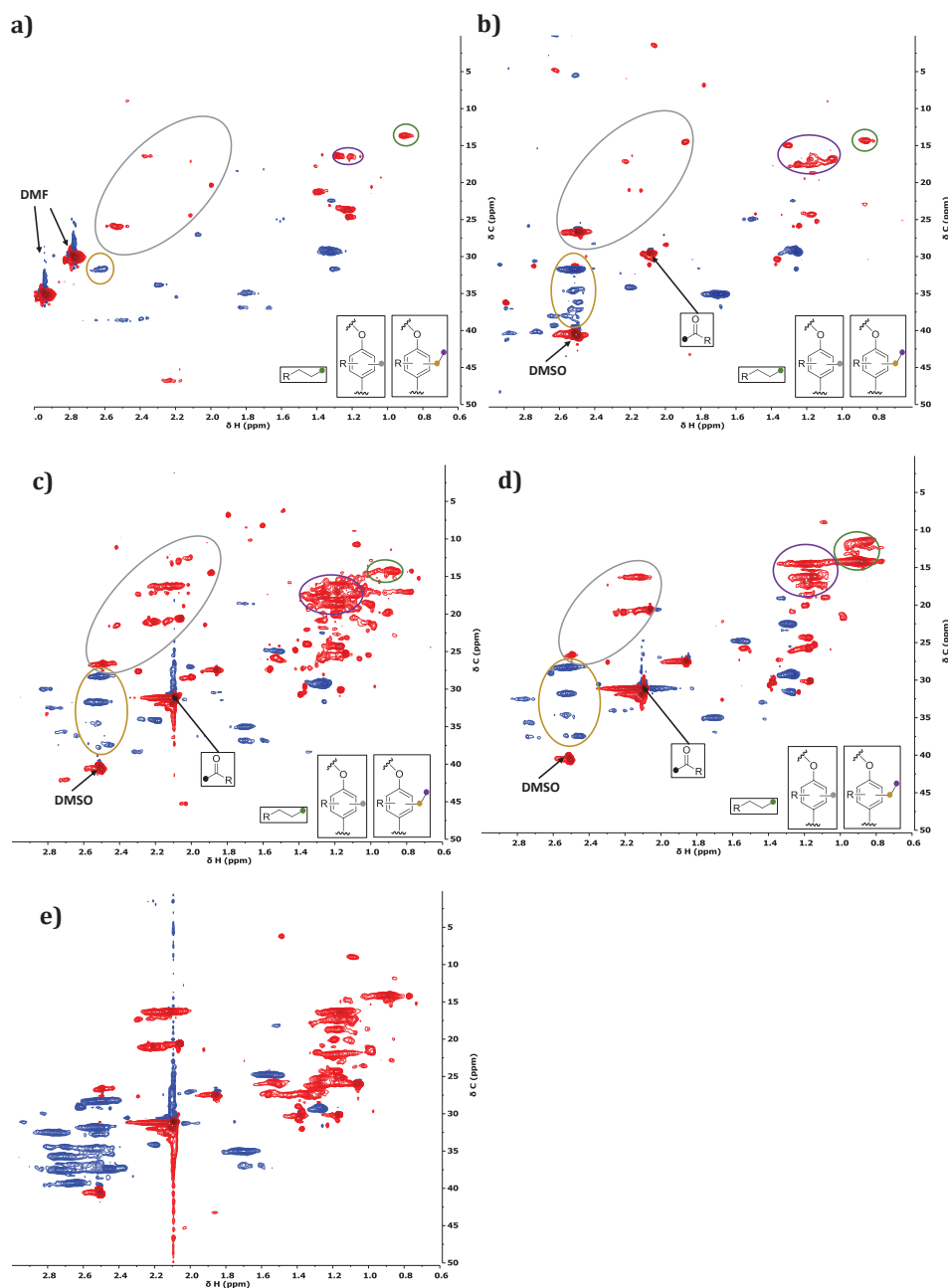


Figure 69 : Side-chain region (non-oxygenated) of HSQC NMR spectra of initial (a) and the OP fraction after treatment in water (b), water/MeOH, (c) water/EtOH (d) and (e) water/i-PrOH

The aliphatic oxygenated region (Figure 69) shows that ether (β -aryl) were completely removed in the OP fraction. The correlation for A_γ (59.1/3.26 and 3.30, δ_C/δ_H) was reduced the residual peaks observed in OP fractions is attributed to propyl alcohol in aromatics or from alcohol reaction. One can notice the disappearance of resinol and phenylcoumaran structures in the OP fraction.

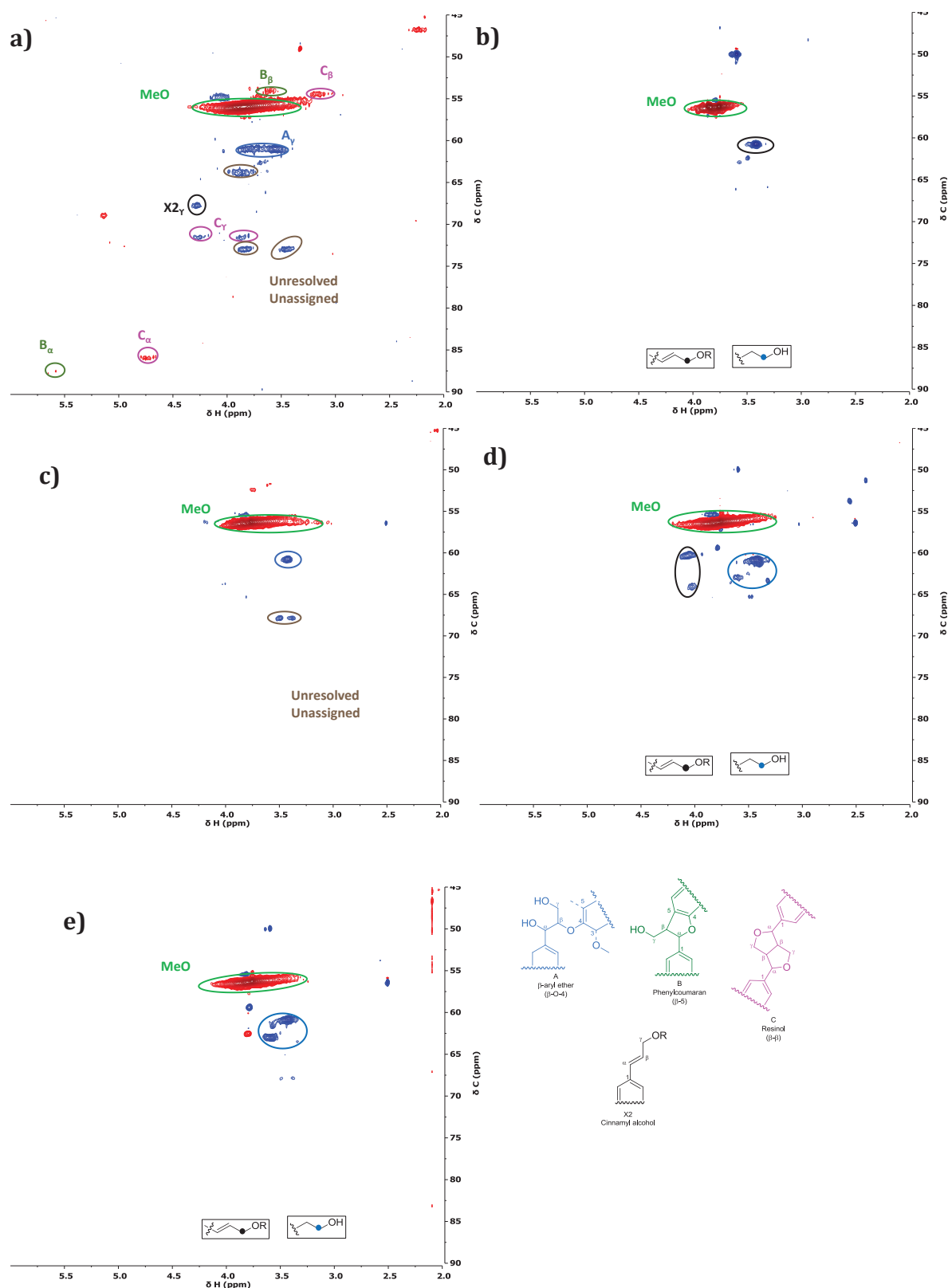


Figure 70 : Side-chain region (oxygenated) of HSQC NMR spectra of the OP fraction after treatment in a) water, b) water/MeOH, c) water/EtOH and d) water/i-PrOH

Only in the OP fraction from water/EtOH treatment cinnamyl alcohol structures are preserved. The methoxy group remained intense for all the sample, hence demethoxylation was very limited.

2.3.4 Investigation on Pd/ZrO₂

In order to gain insight on how truly the catalyst used is heterogeneous the following reactions were performed under reference conditions (225°C, 40 bar of argon for 3h, the solution used is 50/50 water/EtOH with 1% of kraft lignin), three runs were performed:

- In the presence of the support (ZrO₂) alone for comparison purpose
- In the presence of Pd/ZrO₂ and at the end of the reaction while the reactor is at 225°C (hot filtration) sampling the reaction mixture
- In the presence of the support ZrO₂ and palladium acetate (Pd(OAc)₂) which is entirely soluble in the reaction mixture. At the end of the reaction while the reactor is at 225°C (hot filtration) the reaction mixture was sampled. This run was performed to determine the deposition of palladium on the support.

Table 19 : Maximum amount of palladium in the reactor and the amount on the support and in solution

Entry			Mass of Pd introduced in reactor	Pd in the solution after reaction	Pd on the support before reaction	Pd on the support after reaction
Run 2	Pd/ZrO ₂	Sampling at 3h	50,1 ppm	< 4 ppm	2,0% wt	1,9% wt*
Run 3	ZrO ₂ + Pd(OAc) ₂	Sampling at 3h	0,54 ppm	< 6 ppm	210±5 ppm	220 ±5ppm

* corrected for deposited carbon by TGA

Numerous reports showed that supported palladium catalysts can perform in a quasi-heterogeneous phase^[24–26]. Indeed the active phase can be in the solution and redeposited on the surface of the support once the reaction is finished. One way of exploring the Pd dissolution-redeposition process is to sample the reaction mixture (filtered) while the solution is hot and quantifying the whole sample by ICP. Since some palladium particles might form during the cooling of the sample, the whole sample must be quantified. The analysis of the solution in the presence of Pd/ZrO₂ showed the presence of around 4ppm which can be sufficient to catalyze homogeneous reactions, but most of the active metal remained on the support. When the reaction was performed in the presence palladium acetate (Pd(OAc)₂) and zirconia the amount of palladium in the reaction mixture remained below 6 ppm, and also almost the entire palladium introduced was deposited on the support surface. These results don't necessarily prove that the catalyst performs in homogeneous phase; but clearly show that the leached palladium can be efficiently redeposited on the support inside in the reactor upon cooling.

Leached palladium can be transformed (reduced) to palladium black when the reaction is performed under hydrogen gas, which can be used as a way to evaluate the homogeneous nature of a reaction. A run was performed under reference conditions but argon was replaced by hydrogen. The phase distribution shows that the presence of a Pd/ZrO₂ and ZrO₂ plus palladium acetate produced similar results under argon. The amount of organic phase was increased in the presence of palladium. When the reaction was performed in the presence of ZrO₂ or Pd/ZrO₂ under hydrogen the result obtained is similar to the one without catalyst. The support alone doesn't seem to change dramatically the phase distribution. Surprisingly the presence of hydrogen doesn't increase the amount of organic phase, which can indicate that Pd acts mainly in homogeneous phase to convert lignin to DCM extractable compounds.

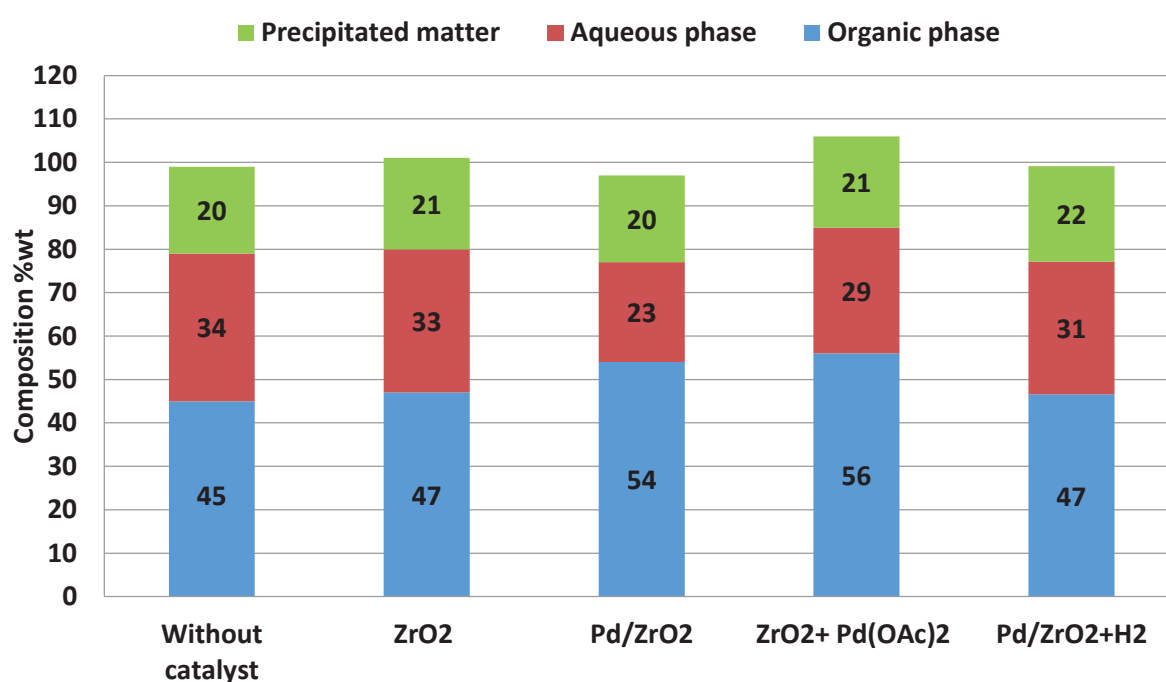


Figure 71: Phase distribution of lignin solution after treatment in water/EtOH (50/50 wt basis), 225°C, 40 bar of argon (except the last run performed under H₂), 3h

Based on these results we can conclude that homogeneous palladium can help form DCM extractable products from lignin. While reduced palladium particles had limited effect on the phase distribution.

The analysis of the OP fractions (Figure 72) shows that depending on the catalyst used the product distribution shifts. Even though we can't propose an interdependence between the products at this stage, the run under hydrogen produced the highest amount of identified aromatics, suggesting that maintaining the catalyst heterogeneous seems to help the production of aromatics.

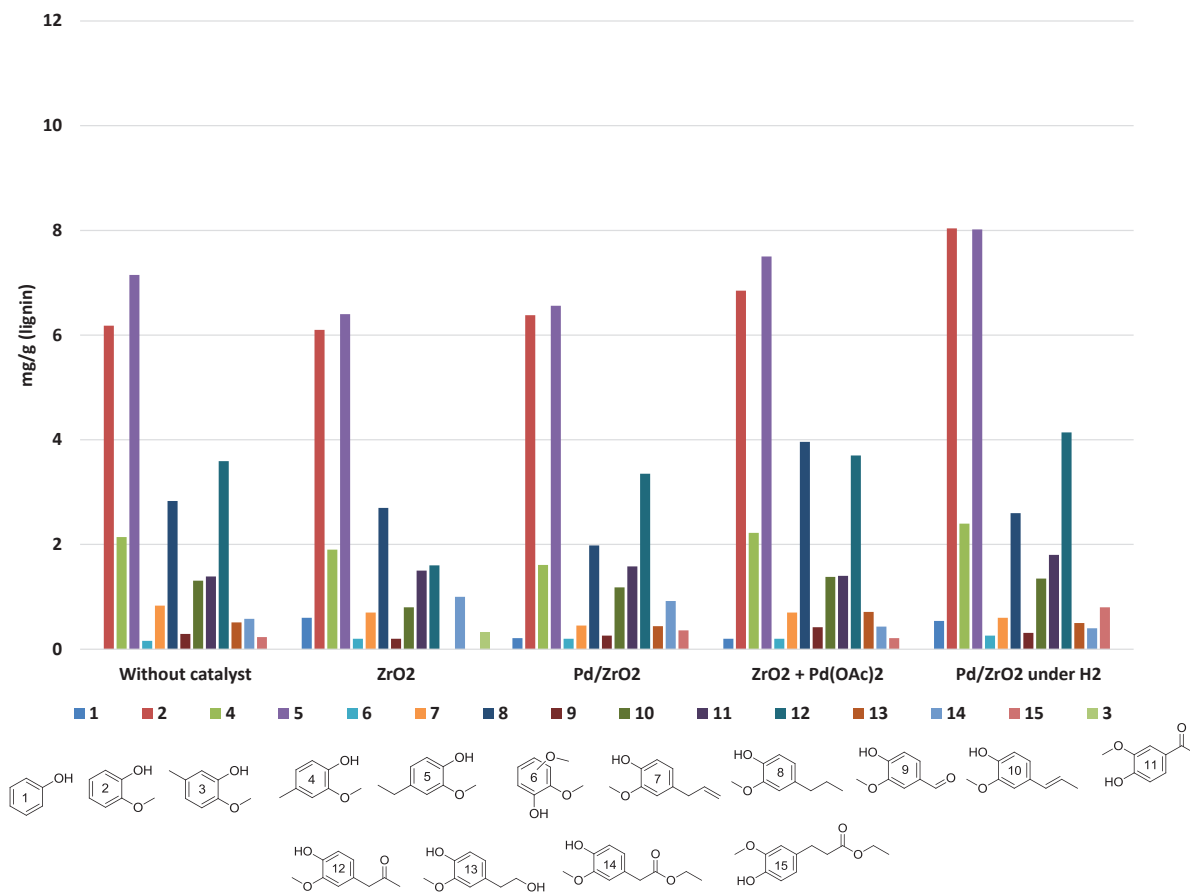


Figure 72 : Yield of identified monomeric products in water/ethanol at 225°C, 40 bar after 3h treatment, 40 bar of argon (except the last run performed under H₂), 3h

2.4 Conclusion

In this study we were able to see the effect of different water alcohol co-solvent systems for the conversion of a Kraft lignin under sub-critical conditions (225°C, 40 bar) in a batch reactor. The water/ethanol mixture gave the highest amount of DCM extracted products, the analysis of the organic phase showed water/i-PrOH gave the highest yield of identified monomeric products at almost 5% wt (based on lignin). The addition of a Pd/ZrO₂ catalyst didn't improve the yield of identified monomeric products, but increased the DCM extracted fraction (OP). This can be linked to different reaction mechanisms resulting from active metal in solution. To date, the best explanation, based on soluble (leached) Pd-species is linked to Lewis acid catalyzed C-C and C-O cleavage, probably concerted with hydrogen transfer processes. The analysis of the OP fractions showed that in the presence of alcohols alkylated phenolics were detected; this indicates that an increased cleavage of ether bonds. This is partially supported by the investigation with homogeneous catalyst (Pd(OAc)₂) which showed that the presence of the catalyst improves the liquefaction of lignin, without necessarily increasing the yield of small molecules.

To see which alcohol has an economical advantage the prices on the international market are presented on Table 20.

Table 20 : Price of alcohols on the market data from Chemical Market Reporter 2008

Alcohols	Price \$/l
Ethanol	0.56-1.01
Methanol	0.24-0.66
Isopropanol	0.15-0.25

The price of the different alcohols on the market gives isopropanol a slight advantage but is produced from petroleum chain. Due to its toxicity methanol doesn't seem to be the alcohol of choice. Ethanol can be a good alternative but the price is higher. In the context of a biorefinery costs can be reduced by producing ethanol on site from glucidic fractions. The reduced toxicity of ethanol compared to the other alcohols makes it a good candidate for lignin treatment.

2.5 References

- [1] L. da Costa Sousa, S. P. Chundawat, V. Balan, B. E. Dale, *Curr. Opin. Biotechnol.* **2009**, *20*, 339–347.
- [2] J. Zakzeski, P. C. A. Bruijninx, A. L. Jongerius, B. M. Weckhuysen, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3552–3599.
- [3] J. Zakzeski, B. M. Weckhuysen, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 369–378.
- [4] J. Gierer, *Wood Sci. Technol.* **1980**, *14*, 241–266.
- [5] JOSEPH MARTON, TEREZIA MARTON, S. I. FALKEHAG, ERICH ADLER, in *Lignin Struct. React.*, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, **1966**, pp. 125–144.
- [6] X. Huang, T. I. Korányi, M. Boot, E. J. M. Hensen, *Green Chem.* **2015**, DOI 10.1039/C5GC01120E.
- [7] R. Rinaldi, *Chapter 4: Solvents and Solvent Effects in Biomass Conversion*, **2014**.
- [8] J. Zakzeski, A. L. Jongerius, P. C. A. Bruijninx, B. M. Weckhuysen, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 1602–1609.
- [9] R. Ma, W. Hao, X. Ma, Y. Tian, Y. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7310–7315.
- [10] T. Voith, P. R. von Rohr, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 520–525.
- [11] Y. Ye, Y. Zhang, J. Fan, J. Chang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 103–110.
- [12] S. Cheng, I. D’cruz, M. Wang, M. Leitch, C. (Charles) Xu, *Energy Fuels* **2010**, *24*, 4659–4667.
- [13] F. Barr-David, B. F. Dodge, *J. Chem. Eng. Data* **1959**, *4*, 107–121.
- [14] E. K. Pye, J. H. Lora, *Tappi J.* **1991**, *74*, 113–118.
- [15] G. Dahlmann, M. C. Schroeter, *Tappi J.* **1990**, *73*, 237–240.
- [16] M. V. Galkin, S. Sawadjoon, V. Rohde, M. Dawange, J. S. M. Samec, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 179–184.
- [17] H. Ait Rass, N. Essayem, M. Besson, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 1206–1217.
- [18] S. E. Cabaniss, I. F. McVey, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **1995**, *51*, 2385–2395.
- [19] P. N. Kuznetsov, G. I. Sukhova, J. Bimer, P. D. Salbut, E. D. Korniyets, N. A. Belskaya, N. M. Ivanchenko, *Fuel* **1991**, *70*, 1031–1038.
- [20] J. Muzart, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *2015*, 5693–5707.
- [21] Y. Horikawa, Y. Uchino, T. Sako, *Chem. Lett.* **2003**, 232.
- [22] X. Huang, T. I. Korányi, M. D. Boot, E. J. M. Hensen, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 2276–2288.
- [23] T. Sato, G. Sekiguchi, T. Adschiri, K. Arai, *AIChE J.* **2004**, *50*, 665–672.
- [24] M. Lamblin, L. Nassar-Hardy, J.-C. Hierso, E. Fouquet, F.-X. Felpin, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 33–79.
- [25] D. A. Conlon, B. Pipik, S. Ferdinand, C. R. LeBlond, J. R. Sowa, B. Izzo, P. Collins, G.-J. Ho, J. M. Williams, Y.-J. Shi, et al., *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 931–935.
- [26] Yin, J. Liebscher, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 133–173.

3. Réflexion sur la valorisation de la lignine en réacteur fermé

Dans le cadre de notre étude nous avons vu que quelles que soient les conditions expérimentales employées, la fraction organique extractible issue de la liquéfaction de la lignine restait limitée à environ 50% que l'on opère avec ou sans catalyseur.

D'autre part, nos résultats indiquent qu'une partie des composés aromatiques d'intérêts étaient transformés en sous-produits non-identifiés au cours du temps. Ceci impliquerait de travailler à temps court pour limiter ces réactions secondaires.

Une des solutions technologique envisageable serait de transposer la réaction d'un réacteur fermé en réacteur continu. Sur la base de nos résultats, l'idéal serait de travailler en présence de catalyseur métallique supporté. Dans notre étude nous avons démontré que le catalyseur Pd/ZrO₂ donnait les résultats les plus prometteurs. Néanmoins, ayant montré qu'il agissait essentiellement en phase homogène par lixiviation du palladium, il ne peut être utilisé en réacteur continu. On lui préférera alors les catalyseurs à base de platine.

C'est l'objet de l'étude décrite dans le chapitre suivant. Arbitrairement et compte tenu des limitations techniques de l'unité utilisée, nous avons travaillé à temps de séjour court. Comme pour le réacteur fermé, l'étude est initiée en l'absence de catalyseur.

CHAPITRE IV: Conversion de la lignine en réacteur continu

1. Introduction au chapitre IV

Dans cette partie nous allons présenter les travaux réalisés sur un réacteur continu de type « Trickle-bed ». Un des avantages de l'utilisation d'un réacteur continu est dans l'évacuation permanente des produits de réaction, empêchant les réactions secondaires de se produire. Dans cette optique, des travaux préliminaires visant à améliorer les rendements en produits monomériques en phase aqueuse sans catalyseurs ont été réalisés. On a pu voir les limitations de l'utilisation de l'eau en réacteur batch : faible quantité de produit extractible par DCM et formation de solide à haute température. L'utilisation de mélange eau/alcool nous a permis de minimiser la quantité de lignine résiduelle (précipité PM). Le mélange eau/isopropanol s'est avéré prometteur pour la production de guaiacol et d'alkylguaiacols.

Nous avons d'abord essayé d'examiner s'il y avait un effet de réacteur pour la formation de solide à haute température. Dans un premier temps, des essais en condition de référence sont réalisés (225°C, 40 bar d'azote, 1% de lignine Kraft) et la température est variée de 150°C à 275°C avec deux paliers à 200°C et 250°C. L'indicateur qui a été choisi ici est le taux de perte de lignine. Les pertes peuvent être causées par la formation de produits volatils perdus lors du séchage sous vide ou par la formation de solides qui reste dans le réacteur

$$\text{Perte de lignine} = \frac{\text{pds du solide résiduel après séchage de la solution traitée}}{\text{masse de lignine dans solution initiale}}$$

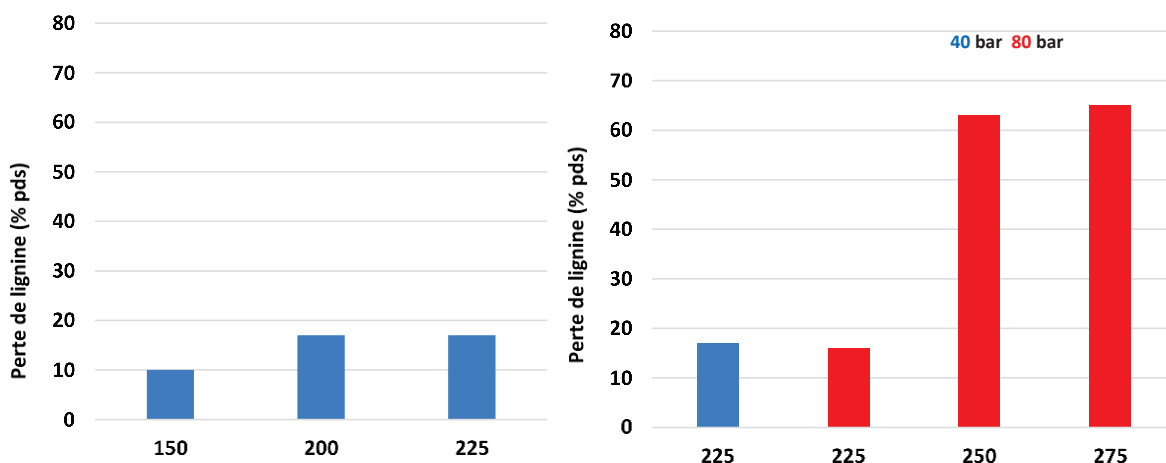


Figure 73: Perte de lignine en fonction de la température

Ces résultats montrent que l'on perd de 10-17 % pds de la matière initiale entre 150-225°C. Le passage à 250 et 275°C génère beaucoup plus de perte, où plus de la moitié de la lignine manque au bilan. Les essais à 250°C et 275°C ont conduit à la formation de résidus solides, résultant en un bouchage du réacteur (Figure 74).

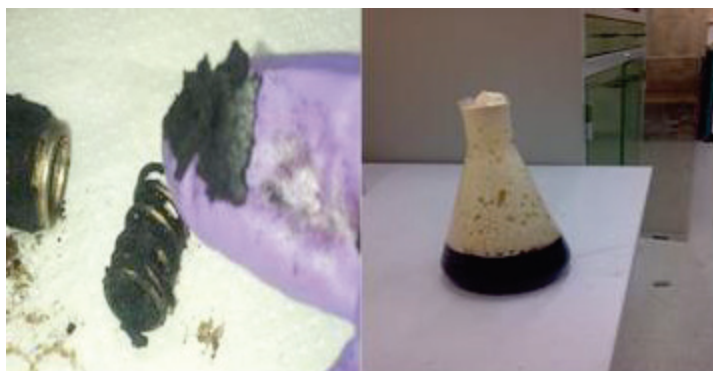


Figure 74: A droite solide récupéré dans les filtres du réacteur continu (trickle-bed) après bouchage, à gauche mousse observé en sortie de réacteur

Le travail en phase aqueuse en réacteur trickle-bed s'est avéré très difficile pour la régulation du niveau de liquide dans la réserve. En effet, le niveau du liquide est régulé par un transmetteur de pression qui mesure la différence de pression générée par la hauteur du liquide (Chap. II 1.2.1.3). Cette mesure est perturbée lorsque le liquide contient une importante fraction de mousse. Effectivement, pour générer une même pression qu'un liquide homogène, la hauteur de la mousse est plus importante (Figure 75). Lorsque la mousse dans atteint le côté gaz du transmetteur, la mesure est perturbée.

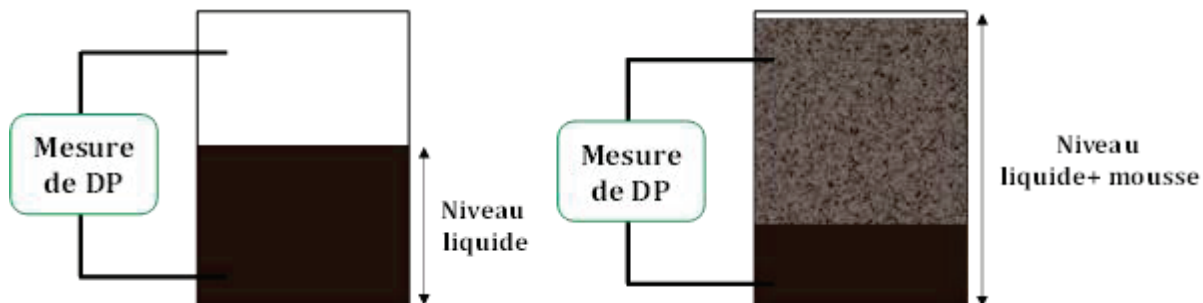


Figure 75: Mesure de niveau pour un liquide homogène et pour un liquide avec de la mousse

Ce problème oblige à faire des essais plus courts afin d'éviter l'accumulation de mousse. L'ajout d'agent anti-mousse n'a pas été envisagé, d'une part parce que nous n'avons pas trouvé des anti-mousses stables à haute température, et parce qu'ils sont susceptibles de perturber la réaction étudiée. L'utilisation de mélange eau/alcool, outre son avantage développé dans le chapitre précédent, permet de prévenir la formation de la mousse de manière très efficace. Le mélange eau/isopropanol qui était très prometteur en réacteur fermé forme quant à lui du solide en réacteur continu ayant entraîné le bouchage du réacteur. Ainsi pour la suite de cette étude nous avons fait le choix de n'étudier que le mélange eau/éthanol.

2. The potential of a continuous reactor on the conversion of lignin using water/ethanol mixture.

Woldemichael Sebhata^a, Ayman El-Roz^a, Agnès Crepet^b, Catherine Lavadière^b Laurent Djakovitch^a, Pascal Fongarland^a

^a Université de Lyon, Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, UMR 5256, CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, 2 Avenue A. Einstein, 69626 Villeurbanne, France

^b Université de Lyon, Ingénierie des Matériaux Polymères, UMR 5223, CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, 15 Boulevard Latarjet, 69626 Villeurbanne, France

Abstract

In this work the potential of a continuous reactor (trickle-bed) for the conversion of lignin in aqueous media and mixtures thereof with ethanol is presented. The work is carried out under sub critical conditions (225°C-80 bar) to minimize solid formation. The results show that an optimum water/ethanol ratio is reached between 50-60% going above reduced the solubility of lignin. By using water/ethanol ratio of 50/50 on different lignins (Kraft, soda and organosolv) it was possible to dichloromethane extractable products between 28-46 wt%, this fraction contained 2.0-3.6 wt% (lignin basis) of identified monomeric products.

2.1 Introduction

The emerging bio-based economy presents a huge potential to decrease the dependency on fossil carbon; however a paradigm shift from a petroleum based economy to a lignocellulose based is still at its infancy stage. The growing desire to use renewable resources for the chemical industry by policy makers and other economic agents will only increase the growing interest for this feedstock^[1].

Lignocellulosic biomass include mainly three major biopolymers, cellulose composed of glucose monomers linked with β -1 $\rightarrow$ 4-glycosidic bonds, the hemicellulose fraction composed of mainly of C5 and C6 sugars and the lignin biopolymer composed of aromatic units linked by different types of linkages (C-C or C-O-C).

The lignin biopolymer is a complex matrix composed of three monomers called monolignols. Coniferyl alcohol (guaiacyl), sinapyl alcohol(syringyl) and *p*-Coumaryl alcohol (*p*-hydroxyphenyl) are the three building blocks and the composition can vary depending on the biomass; even within a tree variation in composition can be observed^[2]. Ether bonds and carbon bonds are the most prevailing type of linkages between lignin monomers. Evidently the ether bonds are the easiest to cleave and the C-C are the hardest ones^[3]. In addition, the complex nature of lignin isolation steps can greatly modify the properties and the structure of lignin and not always for benefit of lignin valorization ^[4]. It should be noted that most of actual pulping processes are optimized for the cellulosic fraction.

The major producer of lignin is by far the paper industry, over the years different processes were developed to produce paper pulp. The Kraft process which is the one the oldest holds the lion's share of the pulping operations in the world; the energy recovery cycle by burning the black liquor makes it a very efficient approach to fraction biomass. The soda process is another alternative to fraction biomass using alkaline media, a lignin free of sulphur is obtained since Na₂S is not used in the fractionation step. Other emerging processes can fraction biomass components with a relatively high purity since less aggressive, organic solvents are used. These processes are still at a pilot or demonstration level^[5]. Even though 50 million tons of lignin are processed by the paper industry only 100 000 tons Kraft lignin is diverted for other applications than energy use ^[6]. The lignosulfonate from the acid sulfite process is entirely commercialized since recovery of the pulping liquors is not possible. Value adding applications for lignin are limited to few examples; Borregaard's Lignosulfonates to Vanillin process is one of them.

In addition investment and operation costs of pulping plants, lignin will cost at least its energy value which is around 200-300/tonnes euros for Kraft lignin and 300 for lignosulfonates (*D. Da Silva personal communication Chemlival project*). So lignin is far from being a simple waste, it's largely used as a bioenergy sources in the pulping

industries. Potential lignin applications must take into account this factor in order to be viable.

Alcohols were proven to be good solvents to fraction lignocellulosic materials to produce pulp^[7]. Ether bonds present in lignin can be readily cleaved with such solvent systems. The effect of ethanol on C-C bonds is rather limited, but since approximately 80% of the intermolecular linkages in lignin are ether bonds reasonable depolymerisation can be achieved^[8]. Inspired by these results, in recent years pure ethanol and water/ethanol systems under sub and supercritical conditions were used to produce aromatics from lignin^{[9][10][11]}. Beyond the economic factors which makes ethanol an interesting co-solvent, it also presents interesting features for the application in lignin valorization. The free radical scavenging property can limit the condensation reactions which counter the depolymerization step^[12]. Another advantage of ethanol is it can act as a nucleophile reagent for ether cleavages^[13]. Finally the rather facile recovery of ethanol by simple evaporation step will lower operation costs. If the growing interest for bioreffineries is continued, the ethanol produced from fermentation of glucidic fraction of lignocellulose can be used without need of an external supply for lignin upgrading. Xu and colleagues showed a synergistic effect of water and alcohols for the direct liquefaction of biomass^[14]. The use of a mixture is better suited than one pure solvent alone, solubility of samples is improved with such solvent systems.

The added base will help lignin solubilization in water, concerning the reaction the base can play a good role as external nucleophilic specie to form enolates to cleave ether bonds more efficiently^[15]. The effect on C-C bonds of bases is rather limited.

The last couple of years saw an increased attention for the upgrading of lignin, novel methods have been developed, the problems encountered in batch reactor, for example char formation or foaming that are not limiting factors can be very problematic in a continuous process. This study attempts to see the feasibility of lignin conversion process in a continuous manner. Though it's not the first attempt to convert lignin in a continuous process the study shows some of the limiting factors that should be addressed before moving to other scale. The micro-pilot is described, as well other fractionation and analytical tools are presented.

2.2 Materials and procedures

2.2.1 Starting chemicals

Ethanol (Carlo-Erba 99%) K₂CO₃ (Sigma-Aldrich) KHCO₃ (Carl Roth 99%) KOH (Chimie Plus 85%), HCl (Sigma-Aldrich 37%), Acetone (Merck chemicals 99,8%), all chemicals were used as received without further purification. Silicon carbide was used to fill the reactor (VWR 1.65 mm).

The Kraft lignin with low sulphate was obtained from Sigma Aldrich France, the Protobind 1000 a soda lignin type was obtained from Green Value SA Switzerland, and the FCBA lignin was produced by FCBA France starting from a black liquor from the paper industry by precipitation with CO₂ followed by several washing steps with aqueous H₂SO₄. BioligninTM an organosolv lignin was provided by CIMV France. The initial feedstock of lignin was different so the composition in terms of G, S and H units is also different. Further detail on the elemental analysis and other characterization using standard procedure from NREL can be found in Chap. II 2.

2.2.2 Apparatus and procedure

2.2.2.1 The reactor used and sample preparation

The experiments were carried out in micro pilot trickle-bed reactor manufactured by Vinci Technologies. The starting solution contained 1wt% of lignin sample and 0.1 wt% of base when added; after complete solubilization the mixture is fed to a liquid reserve of 3 liters capacity where a diaphragm metering pump delivers the liquid at the top of the reactor. Nitrogen gas was delivered at 12 MPa on the pilot; a pressure relief valve is used to adjust to 10 MPa and a mass flow controller (Brooks 5850 TR) assured a constant 10nL/hr. The gas and the liquid are mixed at the top of the bed and trickle down co-currently. The effluent leaving the bed is cooled with small tubular heat exchanger and enters a high pressure gas liquid separator. A back pressure regulator ensures 8 MPa in the apparatus and discharges the excess gas which is then analyzed online with a GC-TCD (Shimadzu GC 2014); for the liquid, a level regulator coupled with control valve (Kammer) ensures a constant liquid level and flow. The flowsheet can be found in the Chap. II 1.2.1. When each condition is changed 6-7 h was needed to reach a steady state and to recycle the liquid in the reserve before discharging. Two pressure transmitters (Keller PR33 and converter K-104) are installed upstream and downstream the reactor to monitor the pressure drop in the reactor.

2.2.2.2 Product fractionation

The products obtained were fractionated into three distinct phases. An aliquot of 50ml solution is precipitated with 10% HCl solution at pH 1 (checked with pH indicator), the solution is shaken for about 2 minutes, and a color change from dark brown to light brown was observed and is an indicator of the lignin precipitation. After centrifugation at 4000 rpm for 10 minutes the solid obtained is dried under vacuum and weighed to estimate the precipitable matter (PM). The liquid phase is extracted thrice with 50ml of dichloromethane, both fraction organic and aqueous were then concentrated on a rotary evaporator and dried under reduced pressure. After weighing the organic phase (OP) is analyzed with GC-MS and LC-MS. The aqueous phase (AP) contains water soluble lignin

fragments residual salts from upstream processes (Kraft, soda etc), Cl from the hydrochloric acid used for precipitation and the residual base when added. The fractionation step has a big impact on the final yield of monomers we compared different extraction solvents and the results are discussed in the Chap II 1.3.2.

2.2.2.3 Analytical techniques

Product quantification was conducted on a Shimadzu 2010 GC-FID equipped with a capillary column, for the product identification a Shimadzu GC-MS QP2010 equipped with the same column was used. Product identification was possible by comparing MS data with the NIST 2011 Mass database. A Shimadzu LC-MS 2020 was used for the analysis of the organic fraction, products were compared to our pure compounds database for identification (20 compounds potentially produced from lignin). A detailed information on the gradients and apparatus parameters can be found in Chap. II 4.3.1 . The isolated organic phase (OP fraction) is solubilized using 4 ml of acetone, and 0.8 ml of this solution was added to a vial, 10 μ l of the internal standard toluene was finally added. OP fraction is not solely composed of monomeric but also oligomeric molecules which are hard to vaporize and detect with a GC apparatus. Selected samples were also injected directly on the LCMS apparatus without a column to monitor the mass distribution.

2.2.2.4 Solids characterization

Infra-red analysis

FTIR measurement was performed using a Vector 22 spectrometer, 100 scans from 400-4000 cm^{-1} were collected. Samples were prepared by mixing 2mg of lignin sample with 400 mg of KBr, and an aliquot of 200mg used to prepare the pellet.

NMR measurements

Phosphorus and HSQC (heteronuclear single quantum coherence) NMR measurements were collected on a Bruker Avance III 400 MHz with a BBFO probe. Selected samples were analyzed with ^{31}P NMR technique to quantify the OH groups of the precipitated matter (PM), samples were prepared using a previously reported procedure^{[16][17]}. Detail on the sample preparation can be found in Chap.II 4.2. The 2D HSQC experiments were on PM fraction samples after using deuterated DMSO, detail on the acquisition parameters can be found in the Chap.II 4.2.

Thermogravimetric measurements

The lignin was thermally characterized by TGA with TGA/DSC 1 thermogravimetric analyzer from METTLER TOLEDO. The samples were analyzed as received using a heating rate of 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ from 25 to 1000 $^{\circ}\text{C}$. Air was used as carrier gas. It was assumed that the water content corresponds to the weight loss at 105 $^{\circ}\text{C}$ whereas the remaining weight at

the end corresponds to the ash content.

2.3 Results and discussion

2.3.1 Effect of ethanol to water ratio on lignin conversion

Five experiments with different solvent composition were carried out on the same alkaline lignin (Sigma). The lignin was not entirely soluble for higher ethanol contents, so to prevent clogging by insoluble lignin the maximum ethanol content studied was fixed to 60% wt basis. One can clearly see the impact of ethanol on the distribution of the three fractions. Run 1 was performed in pure water and only 2% DCM extracted products were recovered; 35% AP was obtained and 62% for the PM fraction which is higher than the Klason lignin value of 47%. This is an indicator that condensation of small fragments is more prevalent when only water was used. To verify the effect of ethanol on the fractionation step, alcohol was added in the sample from Run 1 before the fractionation step. The OP fraction doubled, the PM decreased slightly and the AP increased, it is likely that ethanol helped extract more products and solubilize more fragments than water alone.

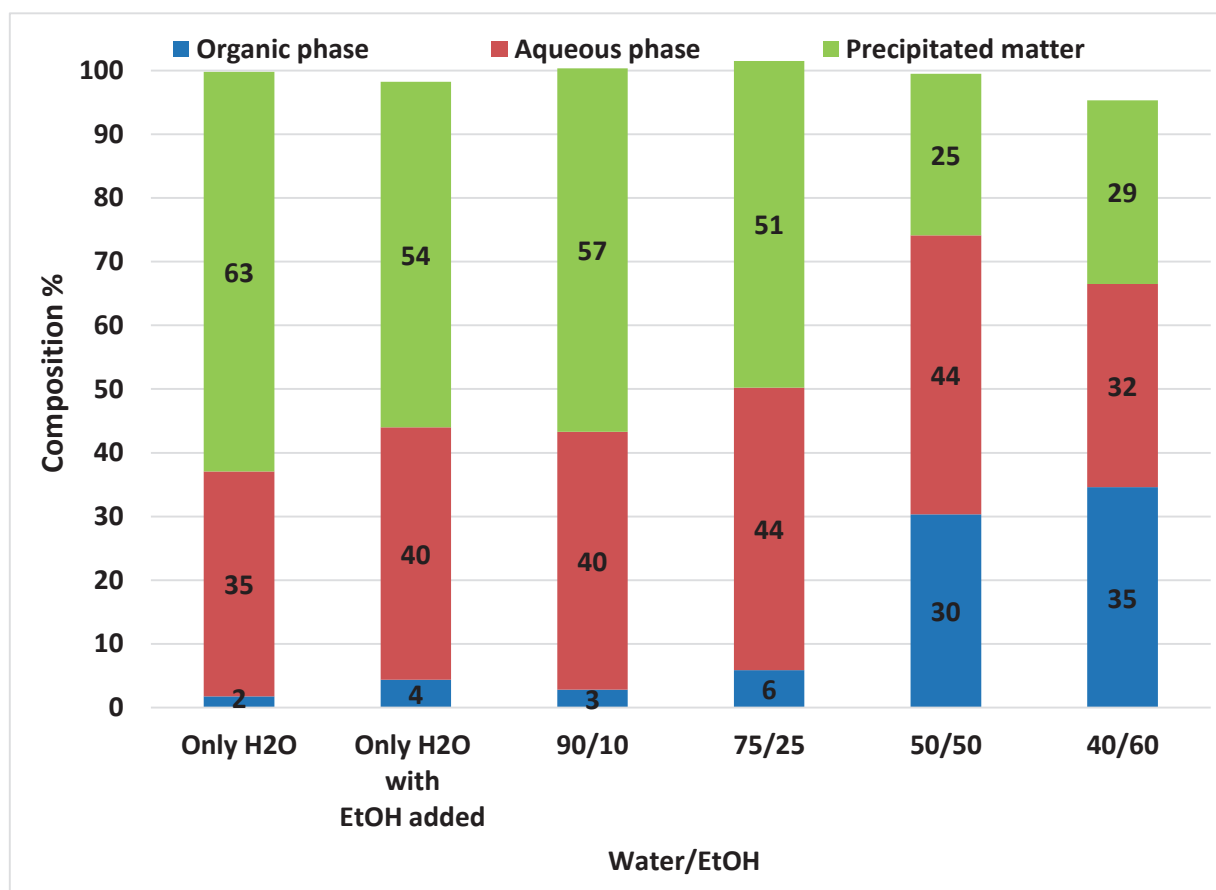


Figure 76: Effect of water to ethanol ration on the phase distribution

These results are very different than the one where 50% of ethanol is added before carrying out the experiment. This shows the real effect of ethanol on the transformation of lignin. The effect on the fractionation step as described just before, is rather negligible. It can be observed that where the ethanol proportion is increased in the solution, the OP is systematically increased which is mainly due to two factors 1) more fragmentation of lignin matrix leads to smaller fragments soluble in the DCM 2) Lignin fragments are modified in a way which makes them more soluble in organic phase^[10]. The first argument is evidenced by the increase of the GC detected and quantified products, the latter by the ester signal on HSQC spectra. The same trend is observed for the AP fraction except when 40/60 ratio was used. But improved solubility doesn't necessarily mean better conversion, indeed Ni and Hu showed that optimum lignin removal was observed in the Alcell process for ethanol concentration 55-70%^[18]. An optimum for lignin conversion was also observed when ethanol concentration was around 50-65 %wt^{[14][19]}. The synergetic effect of water and ethanol on lignin is not fully explained. But this observation can only have a positive outcome on the process as water is cheaper than ethanol.

Table 21: Composition of the organic phase mg/g (lignin) effect of ethanol concentration

Monomers	with EtOH					
	100/0	added	90/10	75/25	50/50	40/60
Phenol	-	0,4	-	0,1	0,4	2,6
Guaiacol	1,2	2,2	1,2	2,2	4,0	18,6
Creosol	-	-	-	-	0,2	0,9
5-methylguaiacol	-	-	-	-	0,2	0,9
Vanillin	2,1	1,7	2,1	1,2	0,3	-
<i>p</i> -ethylguaiacol	-	-	-	0,1	1,5	3,4
2,6-methoxyphenol	-	-	-	-	0,1	0,4
Eugenol	-	-	-	-	0,5	0,6
Isoeugenol	-	-	-	0,1	0,4	0,5
Acetovanilone	0,8	0,8	0,8	0,7	1,0	2,1
<i>p</i> -propylguaiacol	-	-	-	0,1	0,2	0,7
Homovanillyl alcohol	-	-	-	0,2	-	0,8
Guaiacylacetone	1,2	0,5	1,1	0,4	1,1	1,1
Ethyl homovanillate	-	0,4	-	0,6	1,0	1,1
Ethyl 3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)propionate	-	-	-	-	0,3	0,8
Total identified	5,4	5,9	5,0	5,8	11,4	34,6

The radical scavenging properties of ethanol are well known, this alcohol is even added to some solvents as a stabilizing agent. Thus having more ethanol in the reaction media will prevent condensation reactions, indeed during depolymerization highly reactive radicals are formed and in the absence of other nucleophilic species in the media they will recombine^[15]. Hensen *et al.* recently showed the radical scavenging property of ethanol during the treatment of a Soda lignin^[12]. A look at the identified products (small molecules), shows that the effect of ethanol is rather limited until the 50/50 ratio is reached, in fact the yield of identified monomers remained stable at about 5-6mg/g (lignin). Guaiacol remains the major product in all the experiments which can be assumed to be a relatively stable end product. With the exception of vanillin most of the product yields were increased, it is likely that vanillin degradation occurred in the presence of ethanol. *Para* ethylated, methylated, propylated products are observed when there was an important amount of ethanol. They are evidence that ethanol is evolved in the reaction scheme, either by stabilizing phenolics from undergoing condensation reactions or by reacting with lignin to form stable products. Alkylation at *para* position with fragments from ethanol was suggested by Hensen *et al* during supercritical ethanol treatment of lignin^[10]. In the case of our study it's difficult to draw such conclusions but ethanol definitely helps produce alkylated products. On the GC spectrum ethanol degradation products are present, mainly higher alcohols, but esters and acids are also formed. The reaction media is slightly basic (pH 8-9) dimerization and esterification probably occur to form these products^[20]. Furanic derivatives were not included in the table as they are most likely derived from the carbohydrates present in lignin samples. For the next experiments a 50:50 (water:EtOH) ratio was studied since the PM fraction is the lowest and due to the relatively satisfactory mass-balance obtained.

2.3.2 Effect of base on lignin conversion

Three commonly used bases were tested to see if they improved Kraft lignin conversion, only potassium bases were studied as previous works mentioned better efficiency in lignin depolymerization^[21]. The effect of the base on the fraction distribution was not as striking as ethanol content (Figure 77). In all cases the OP fraction is reduced compared to the experiment without base, this effect is more pronounced when K₂CO₃ was used. The added base content was not sufficiently high enough to unequivocally say which one is better in our case. It is noteworthy that the strongest base which is KOH didn't lead to improved results.

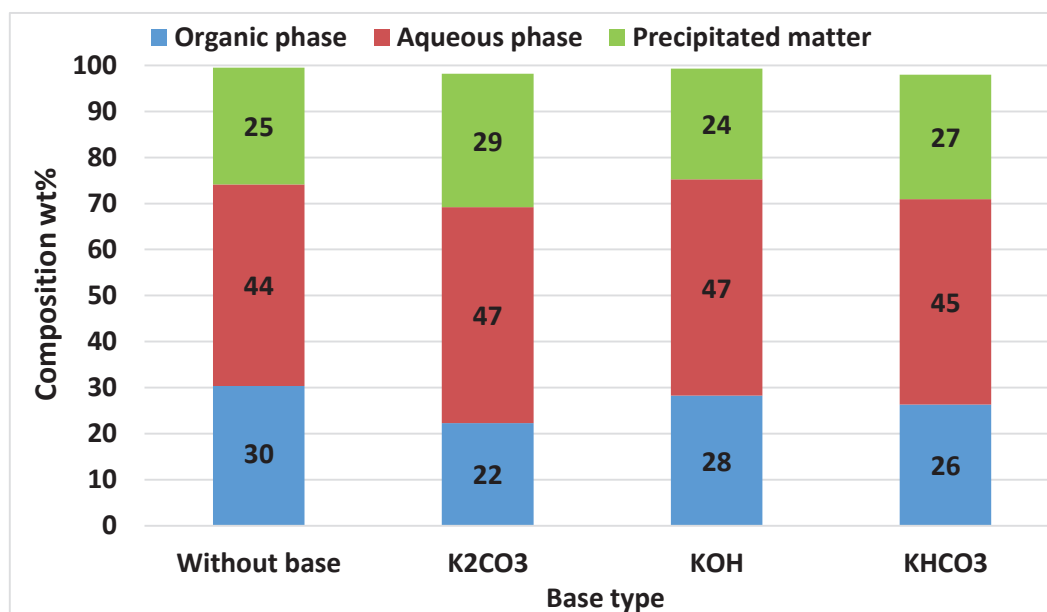


Figure 77 : Effect of bases on the phase distribution

The analysis of the organic fraction revealed some interesting facts on its composition. Adding a base improved the yield of most of the identified monomers despite a one unit pH increase; for example for K₂CO₃ and KHCO₃ the yield in guaiacol almost doubled. Guaiacol remained the main product in all the cases (at least 8 mg/g(lignin)), but the products nature remained almost the same. Vanillin was not detected when K₂CO₃ was used, probably degraded to form other stable products

The pH of the different solutions was measured before and after treatment with a pH checker (Hanna HI 98103). The data is reported on Table 23. In all the cases the pH was reduced that can explained by the consumption of OH species during depolymerization and also the formation of acid species from ethanol; acids such as propanoic, butanoic and long chain acids were observed on the GC-MS spectrum (annex 1). No acids from lignin were observed. To conclude, pH has an influence when superior to 9 leading to increase the total identified GC products and some individual compounds, mainly guaiacol-type monomers and acetovanilone.

Table 22 Composition of the organic phase mg/g (lignin), effect of the base

M	Monomers	Without base	K ₂ CO ₃	KOH	KHCO ₃
94,11	Phenol	0,4	0,7	0,7	1,8
124,14	Guaiacol	4,0	9,8	8,2	9,1
138,16	Creosol	0,2	0,8	0,1	0,2
138,17	5-methylguaiacol	0,2	0,4	0,4	0,6
152,15	Vanillin	0,3	-	0,1	0,4
152,19	<i>p</i> -ethylguaiacol	1,5	2,9	2,2	2,9
154,16	2,6-methoxyphenol	0,1	0,2	0,2	0,2
164,2	Eugenol	0,5	0,4	0,1	0,3
164,2	Isoeugenol	0,4	0,4	-	0,4
166,17	Acetovanilone	1,0	2,8	3,2	3,7
166,22	<i>p</i> -propylguaiacol	0,2	0,5	0,3	0,4
168,19	Homovanillyl alcohol	-	0,9	-	-
180,2	Guaiacylacetone	1,1	1,0	0,5	1,1
210,22	Ethyl homovanillate	1,0	0,8	1,1	1,2
224,25	Ethyl 3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)propionate	0,3	0,3	0,2	0,2
Total identified		11,4	22,1	17,4	22,6

Table 23 : pH change after and before treatment (±0.01 pH)

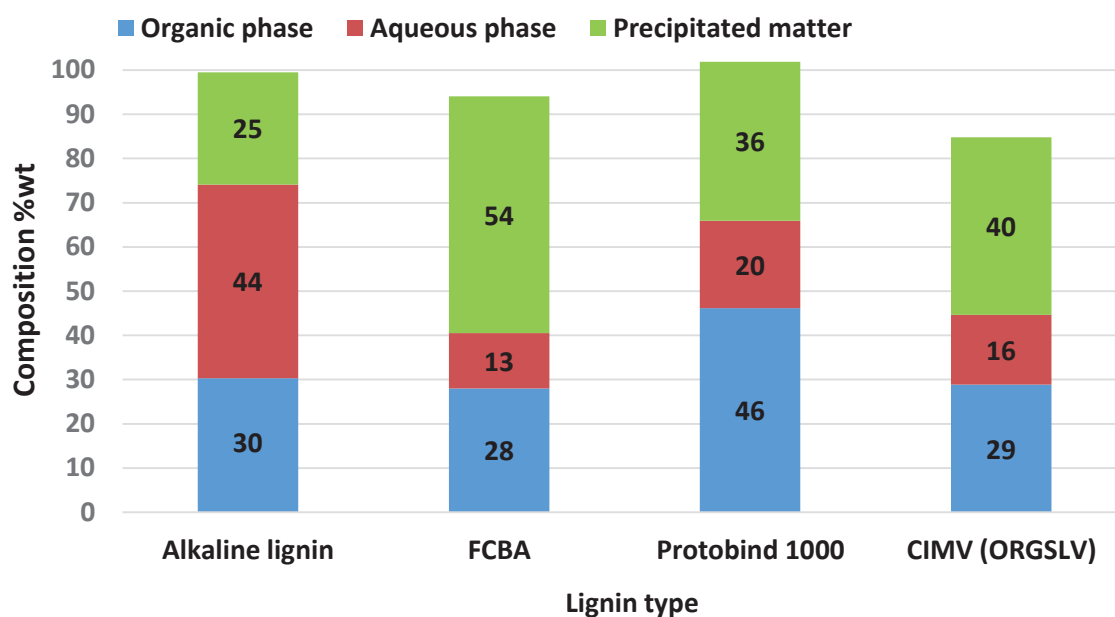
	Initial pH	Final pH
Without base	8,2	7,4
K₂CO₃	9,4	7,7
KOH	11,8	8,0
KHCO₃	9,2	7,4

2.3.3 Effect of lignin type on the yield of monomers

The optimum conditions obtained 225°C, 80 bar of nitrogen, liquid flow of 20ml/hr and gas flow of 10l/min were applied to other types of lignin. Only alkaline lignin was entirely soluble in a 50/50 water/ethanol solution (w/w). When 0.1 wt% of K₂CO₃ was added FCBA lignin was also entirely soluble, there was some insoluble particles for the Protobind and CIMV lignins which were removed by centrifugation from the solution and disregarded from the mass balance. For the sake of comparison, base was added to the entirely soluble alkaline lignin sample.

The mass balance is very variable under the conditions investigated. CIMV lignin gave poor mass balance, probably due to the formation of insoluble components trapped inside the reactor, which are hard to quantify. The comparison of the phase distribution between different lignins is irrelevant as the samples don't have the same physico-chemical properties. To gain insight on the relative recalcitrance of one sample, comparing the amount of AP and PM fraction to the acid soluble and Klason lignin (acid insoluble) of the initial lignin can be useful (Table 24).

Figure 78 : Phase distribution of different lignin after solvothermal treatment



Initial Klason lignin for alkaline lignin, FCBA, Protobind 1000, and CIMV are 47%, 87%, 82% and 85% and were reduced by 22%, 33%, 47%, and 45% respectively. Based on this reduction it can be concluded that Protobind and CIMV lignin were more efficiently liquefied.

Table 24: Acid soluble and insoluble content of the initial lignins

Lignin type	Klason lignin	Acid soluble
Alkaline	47,3	39,5
FCBA	87,0	3,9
Protobind	82,7	13,6
CIMV	85,4	4,9

The analysis of the organic phases followed the same trend. The Protobind lignin gave higher yields of monomers compared to the others lignins. The CIMV and Protobind lignin were prepared from annual plants therefore they contain G, S, H type of units which explains the new components (syringyl and p-hydroxyphenyl derivatives). Lignins containing S units are less liable to condensation than samples without sinapyl units, as the positions 3,5 are occupied by methoxy groups. This can reduce the chance of C-C inter-

unit linkages formation^[22]. The reason why the Protobind gave improved yield compared to the CIMV lignin is that the CIMV lignin contained less β -O-4 linkages that are readily cleaved in our process (Cf. section 2.3.4.3). The two kraft lignins gave similar results despite the different content of Klason lignin. Surprisingly, the alkaline lignin composed of 40% of acid soluble products didn't give improved yields of monomers, actually acid solubles are usually smaller oligomers, which are easier to cleave than bigger fragments, to form monomeric compounds. The point made for Protobind lignin can be applied to the FCBA lignin as β -O-4 linkages were more abundant.

Table 25 Composition of the organic phase mg/g (lignin), for different lignin samples

M (mol/g)	Monomers	Alkaline lignin	FCBA	Protobind 1000	CIMV
94,11	Phenol	0,7	0,2	2,0	0,6
124,14	Guaiacol	9,8	9,7	5,2	3,3
138,16	Creosol	0,8	0,2	0,1	0,1
138,17	<i>p</i> -Ethylphenol	-	-	0,4	0,6
138,17	5-methylguaiacol	0,4	-	-	-
150,17	<i>p</i> -Vinylguaiacol	-	-	0,4	1,0
152,15	Vanillin	-	0,9	1,7	1,3
152,19	<i>p</i> -ethylguaiacol	2,9	0,8	0,9	1,6
154,16	2,6-methoxyphenol	0,2	0,2	9,5	3,9
164,2	Eugenol	0,4	0,3	-	-
164,2	Isoeugenol	0,4	0,2	0,4	1,6
166,17	Acetovanilone	2,8	2,1	1,0	1,4
166,22	<i>p</i> -propylguaiacol	0,5	0,4	-	-
168,19	Homovanillyl alcohol	0,9	0,4	-	-
180,2	Ethyl (3-hydroxyphenyl) acetate	-	-	0,3	0,3
180,2	Guaiacylacetone	1,0	2,7	0,9	1,4
182,17	Syringaldehyde	-	-	2,8	1,0
182,21	2-Ethoxy-6- (methoxymethyl) phenol	-	-	0,5	0,3
194,09	Methoxyeugenol	-	-	0,4	0,5
196,2	Acetosyringone	-	-	8,5	4,0
210,22	Ethyl homovanillate	0,8	1,5	1,2	0,9
224,25	Ethyl 3-(4-hydroxy-3- methoxyphenyl)propionate	0,3	0,3	-	-
Total identified		22,1	20,0	36,1	23,7

2.3.4 Characterization of selected solid samples

2.3.4.1 Quantification of hydroxyls using ^{31}P NMR of the PM fractions

^{31}P NMR can give valuable information on lignin samples with a relatively short amount of time compared to ^{13}C [23]. Only free hydroxyl groups are quantified, hence oxygen molecules trapped in C-O-C bonds won't be visible. The initial lignins are compared to the PM and OP fractions. An established procedure described Chap. II 4.2 was used for the phosphitylation of hydroxyl groups. With this technique it's possible to quantify five types of OH groups: aliphatics, G units, H units, acids and since the condensed phenolics and S unit overlap they are given as one[24].

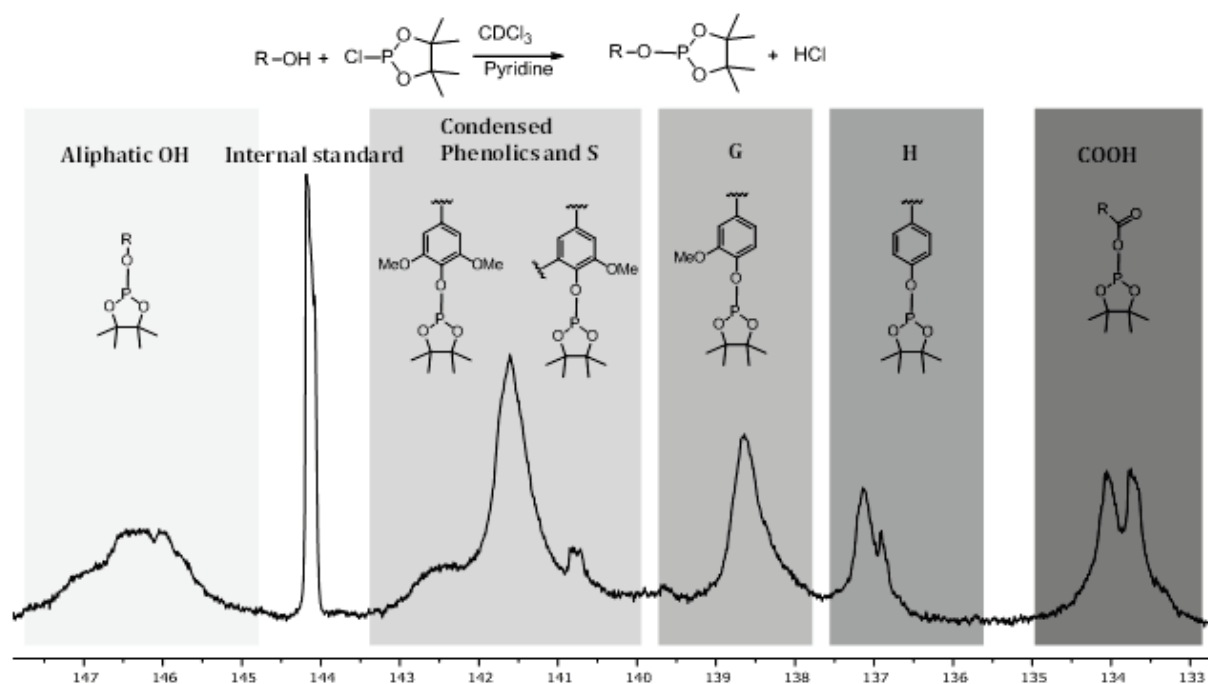


Figure 79 : ^{31}P NMR spectra of Protobind 1000 lignin after phosphitylation

The alkaline lignin was very recalcitrant, as the initial lignin contains high amounts of inorganics. This prevents the solubilization in organic solvents. To remove the salts, the lignin was precipitated with sulfuric acid and was washed multiple times, the Klason lignin obtained represents only one fraction, so quantitative data representative of the lignin used for experiments can't be obtained.

The different fraction isolated (PM, OP, AP) were subjected to phosphitylation and the hydroxyl groups distribution is presented in Figure 80. The initial lignin contained the highest amount of hydroxyl groups. The efficiency of the fractionation step can clearly be seen here. The PM fraction is more similar to the initial lignin than the two other fractions. The OP fraction has reduced amounts of hydroxyl groups, alkylation during the treatment step seem to have reduced OH functionalities.

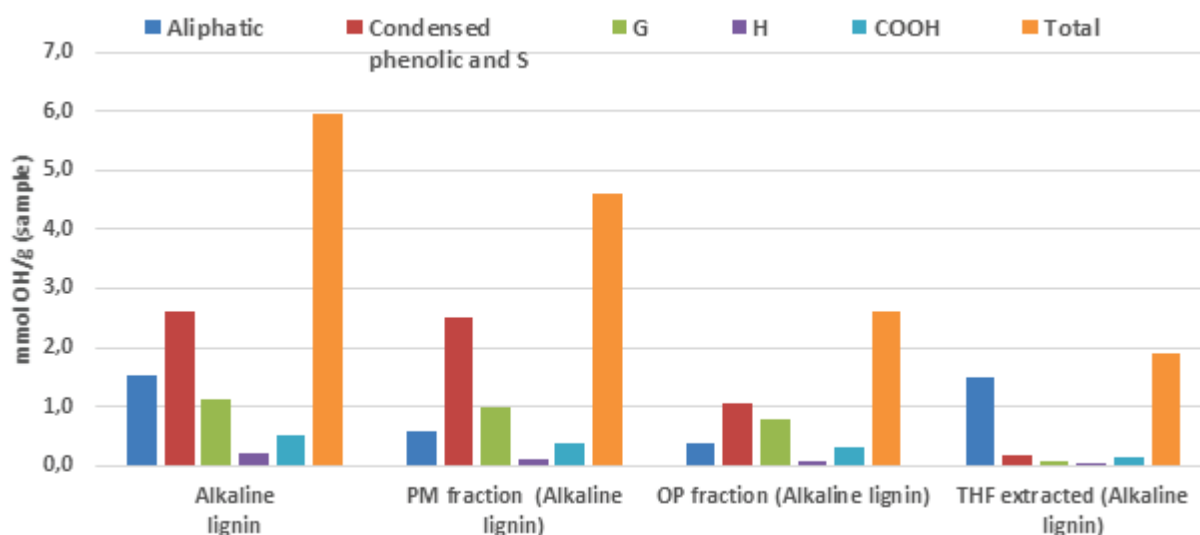


Figure 80: Comparison of hydroxyl group distribution in the different fractions

The AP fraction contains the salts present in the lignin or the added base salts, which prevents solubilization in organic solvents. To circumvent this problem the AP fraction was solubilized in THF, most of the organic matter was separated from the salts by these procedure. This fraction doesn't only contain soluble lignin fragments but also ethanol degradation products, which explains the higher amount of aliphatic OH.

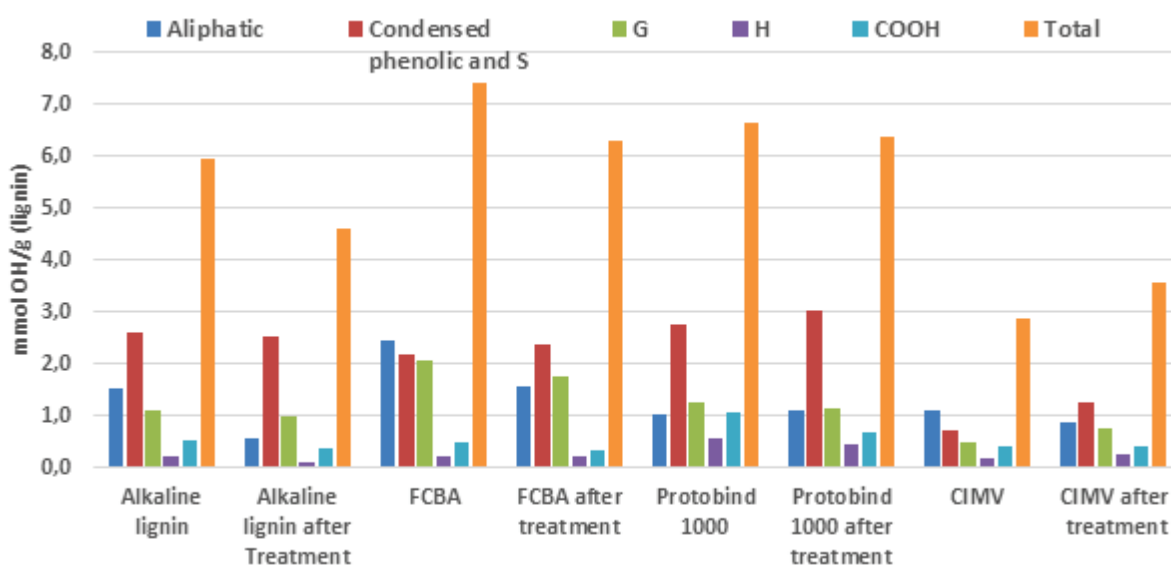


Figure 81 : Concentration of OH groups for different initial lignin and the residual PM fraction

In general the comparison between initial lignin and the PM fraction shows that the total hydroxyl groups were reduced in all samples with the exception of the CIMV lignin. Indeed, for PM fraction the phenolics and aliphatics for all the lignins, except for CIMV were reduced. This can be attributed to the liberation of G,H, S and acid fragments to the solution, reducing thus hydroxyl content in PM^[25]. On the other hand the condensed hydroxyl groups increased in all samples. This might be caused either by

repolymerisation reactions or due to the fact that other less recalcitrant structures are liberated to the solution hence condensed structures are concentrated on the residual solid. The unique behavior observed for the CIMV lignin comes from the fractionation step, actually the CIMV lignin is obtained from a treatment using a mixture of acetic acid and formic acid, therefore some hydroxyl groups are esterified^[26]. During our treatment saponification reactions might have occurred thus increasing the hydroxyl groups on the PM fraction. With the aim of liberating OH groups trapped in an ester the CIMV lignin was saponified with a basic solution and precipitated with sulfuric acid, the isolated lignin was subjected to phosphitylation reaction. The saponified lignin was not entirely soluble in the pyridine/DMF solvent mixture so the quantification is only partial. The results shows with saponification at 40°C the hydroxyl content increased even though the quantification was not complete; this can explain why the total hydroxyl is below than the one obtained for the OP fraction.

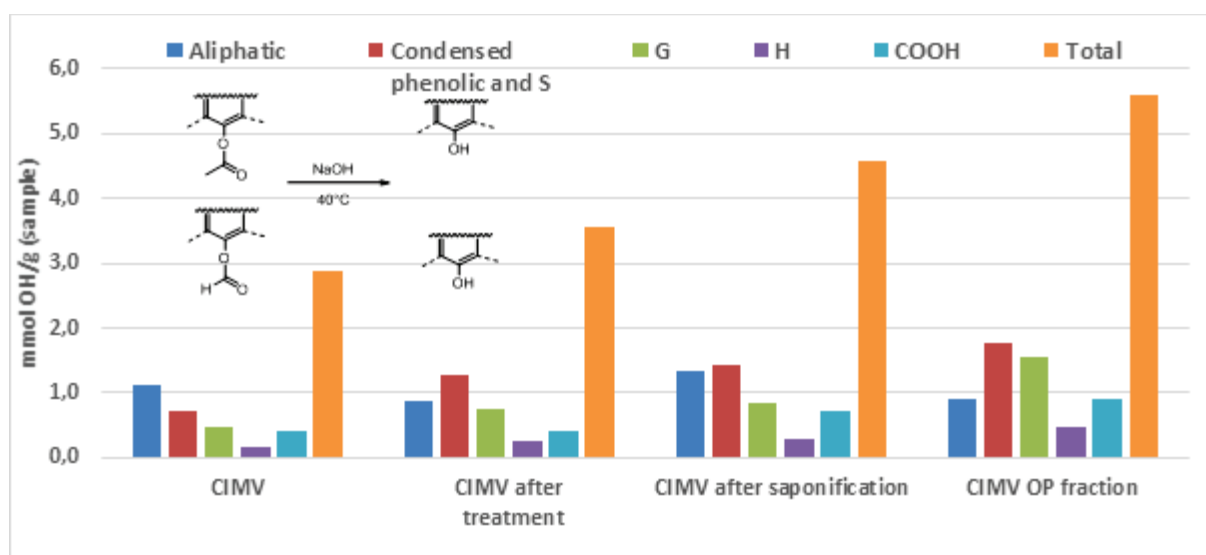


Figure 82: Concentration of OH groups for the CIMV lignin after different treatment

When we compare the OP fraction to the initial lignin for the FCBA lignin the amount of aliphatic hydroxyl groups were highly reduced. This trend is also observed with the other lignin samples but with a lower magnitude. The removal of polysaccharides moieties can decrease the hydroxyl present in the sample, but alkylation of hydroxyl groups and liberation of small alcohols is more likely to explain this decrease. As a reminder the amount of polysaccharides present in the lignin represents only a small fraction (less than 2%). The G units in the OP fraction are also increased, but with different extent depending on the sample. For example for the CIMV and the FCBA lignin we see an important increment of G hydroxyl groups in OP fraction. The amount of condensed phenolics in OP fraction decreased for the kraft lignins (Alkaline and FCBA). The Protobind and CIMV lignins contain S units, these units can't be quantified separately from condensed phenolics since their signals overlap (Figure 79). Hence the increase observed

with the red data set can either be linked to increase in S units or condensed phenolics.

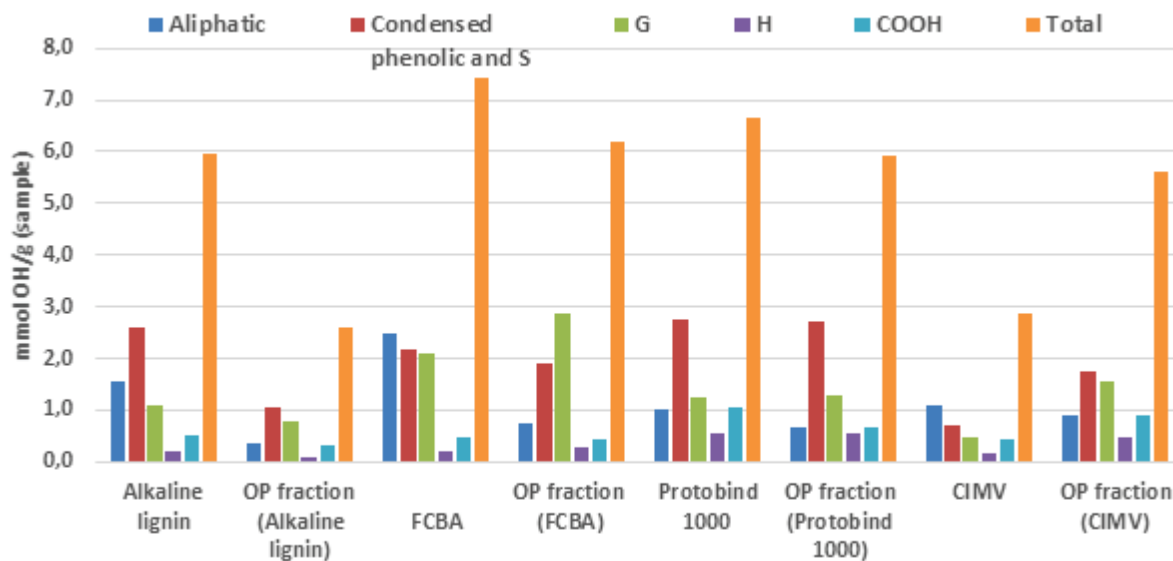


Figure 83 : Concentration of OH groups for different initial lignin and the OP fraction

2.3.4.2 FT-IR analysis of residual PM fraction

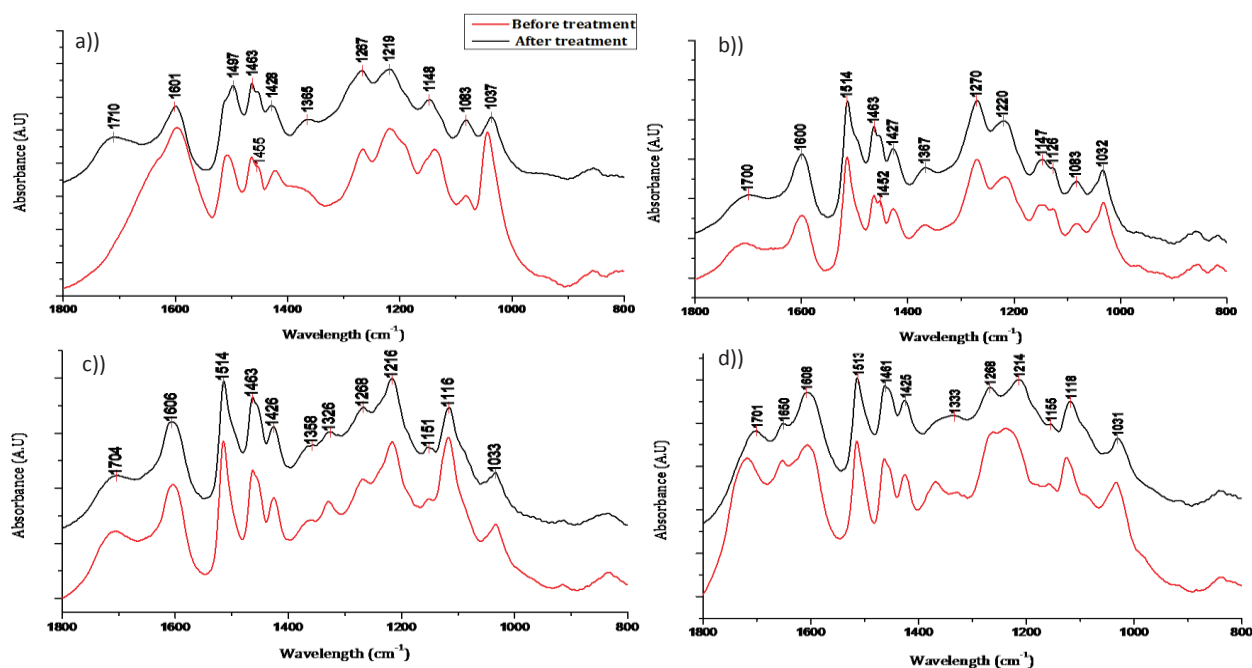


Figure 84 : Infrared spectra of initial and PM fraction, a) alkaline kraft, b) FCBA, c) Protobind and d) CIMV

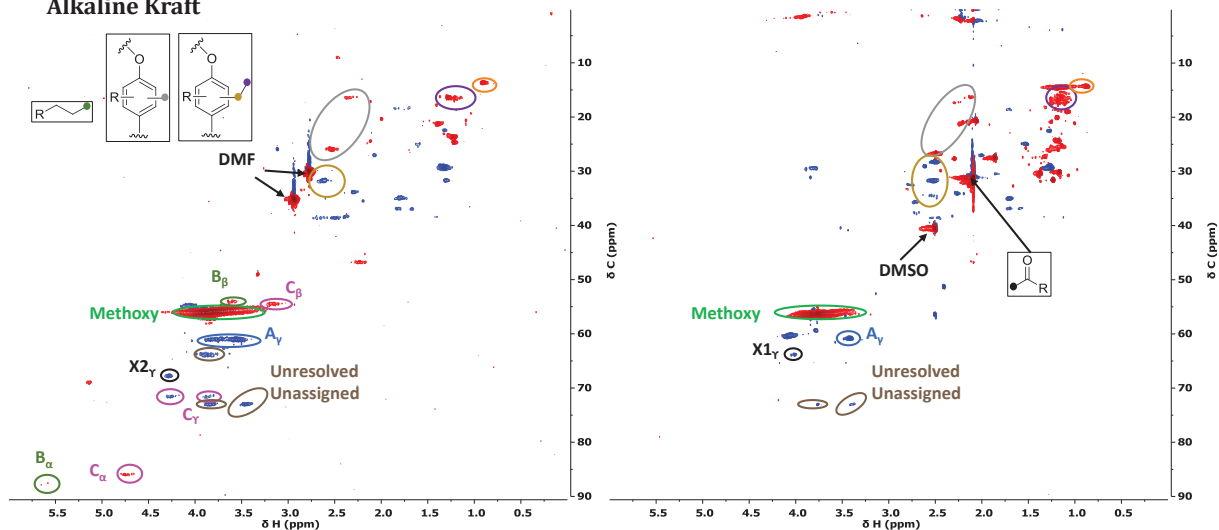
The PM fraction is compared to the initial lignin feedstock to see if the residual matter remains the same or was altered. On the FT-IR spectrum of lignin only a few bands can be attributed without ambiguity. Bands above 1600 cm⁻¹, namely the O-H, C-H and

C=O and 1510 cm⁻¹ for the aromatic skeletal are “pure” bands^[27]. The changes observed are minor. Most of the functionalities are preserved but changes in relative intensity is observed. On the alkaline lignin the broad pic 1601-1710 cm⁻¹ (attributed to aromatic skeletal vibrations and C=O stretching) and the pic 1030-1040 cm⁻¹ (attributed to aromatic C-H in-plane deformation, C-O deformation in primary alcohols and C=O stretching) were highly reduced. The characteristic pic for G units at 1140 and was reduced in accordance with ³¹P observation. For the FCBA lignin almost no difference between the initial and the treated lignin was observed. For the Protobind 1000 lignin a slight decrease of the pic at 1326 cm⁻¹ is attributed to S units and condensed G units. For the CIMV lignin the pics for C=O stretch and aromatic skeletal vibrations (1701-1650 cm⁻¹) were reduced.

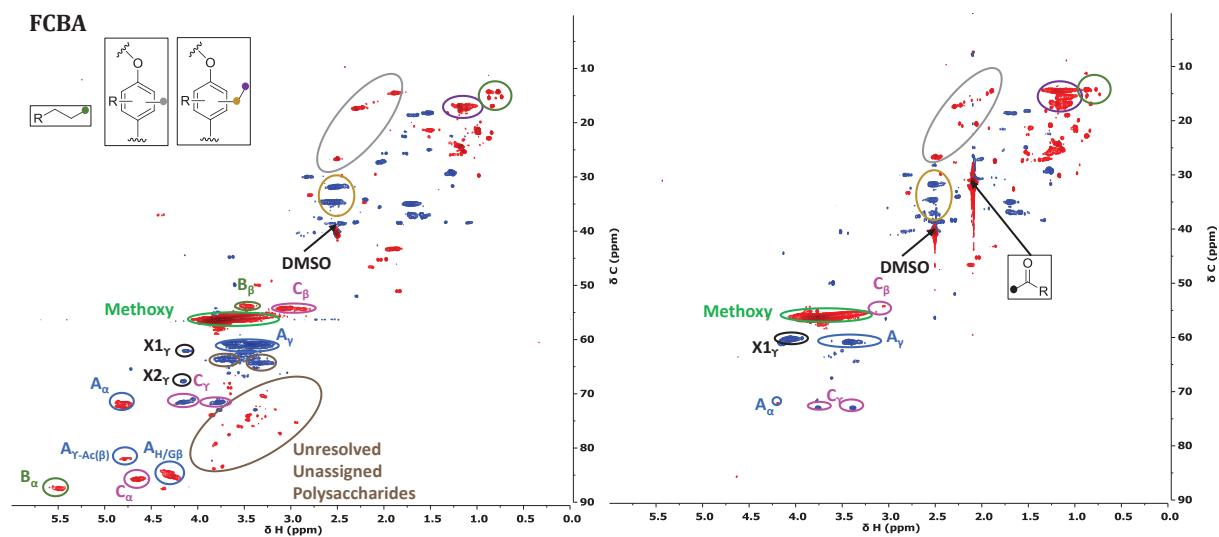
2.3.4.3 HSQC analysis of different fractions

The analysis of the OP fraction showed that most of the β -O-4 linkages ($A_{x\beta}$, x=G, H or S) are cleaved, it's evident that under our condition C-O-C are more reactive than condensed structures^[30]. Some condensed linkages are preserved specially resinol structures (C_x), consistent with ³¹P NMR observations. The alkaline Kraft and CIMV don't have high amounts of ether linkages and are not visible (δ_C/δ_H , 84.4-86.2/4.22-4.39). The polysaccharides present in the initial lignin samples were also removed, hydrolysis under this condition is very likely. Major changes are observed in the aliphatic region (side chain), the intensity of *p*-methylated, *p*-ethylated and propylated phenol structures is increased. It's hard to distinguish propylated phenolics from other alkyls from alcohol reacting with itself, as the peaks will be on the same zone. Since *p*-propylated products are observed with GC it's fair to assume that *p*-propylated phenolics are present in that area. As discussed Chapter III the role of ethanol as a radical scavenger is also preserved here. At this stage it's difficult to assert if ethanol or ethanol fragments reacted directly at the *para* position, products like Ethyl homovanillate, or Ethyl 3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)propionate can be cleaved on the side chain to give alkylated phenolics. The residual PM fraction also presents the same characteristics in the non-oxygenated aliphatic region, the signal for methylated, ethylated and propylated phenolics became more intense. Surprisingly in the oxygenated aliphatics some $A_{x\beta}$ correlation remained visible, the spectras for the PM fraction are presented in the annex 5. The initial CIMV lignin contain acetylated fragments as discussed in section 2.3.4.1, the peak centered at 20.8/2.28 (δ_C/δ_H) corresponds to acetyl signal, evidently in the OP fraction this peak disappeared. In all the sample studied the correlation signal for methoxy groups (56.3/3.7) remained intense, as demethylation didn't occur with our approach. Signals from dibenzodioxocin (5-5 and 4-O- β) and Spirodienone (β -1) were not visible on either, probably their concentration is very low or because they're non-existent.

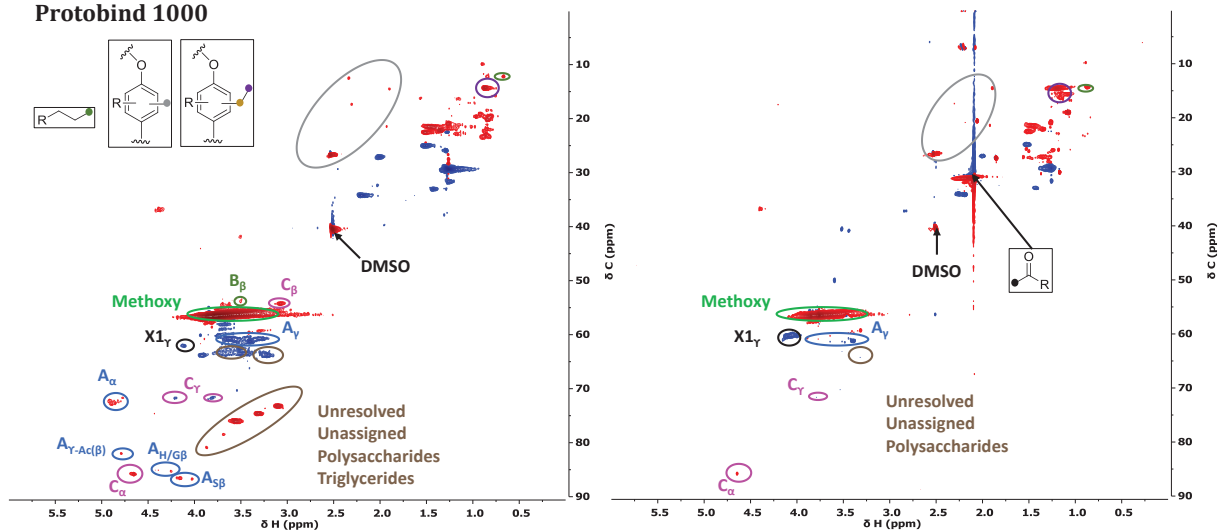
Alkaline Kraft



FCBA



Protobind 1000



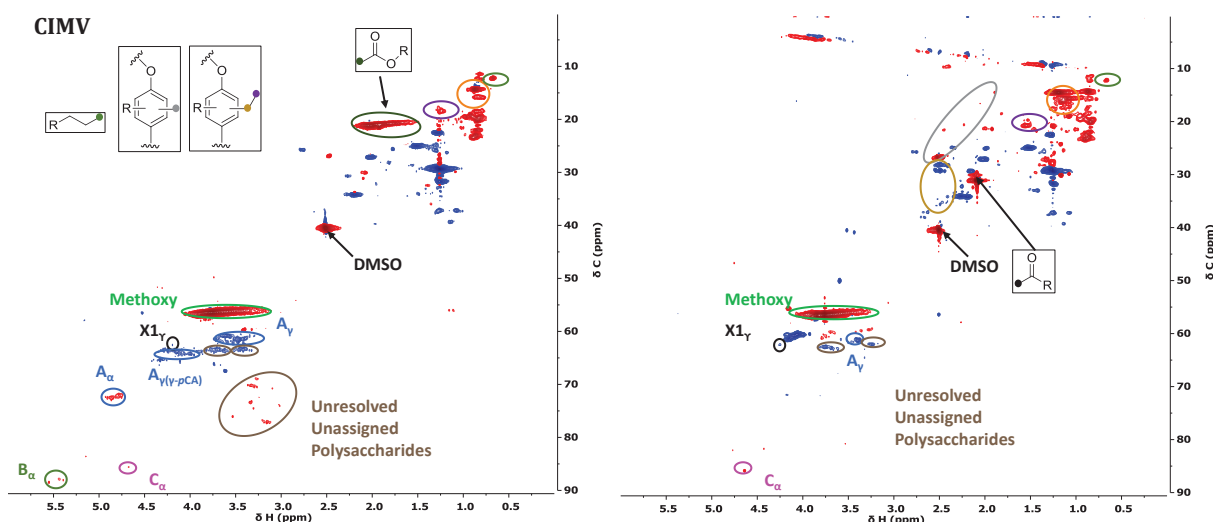


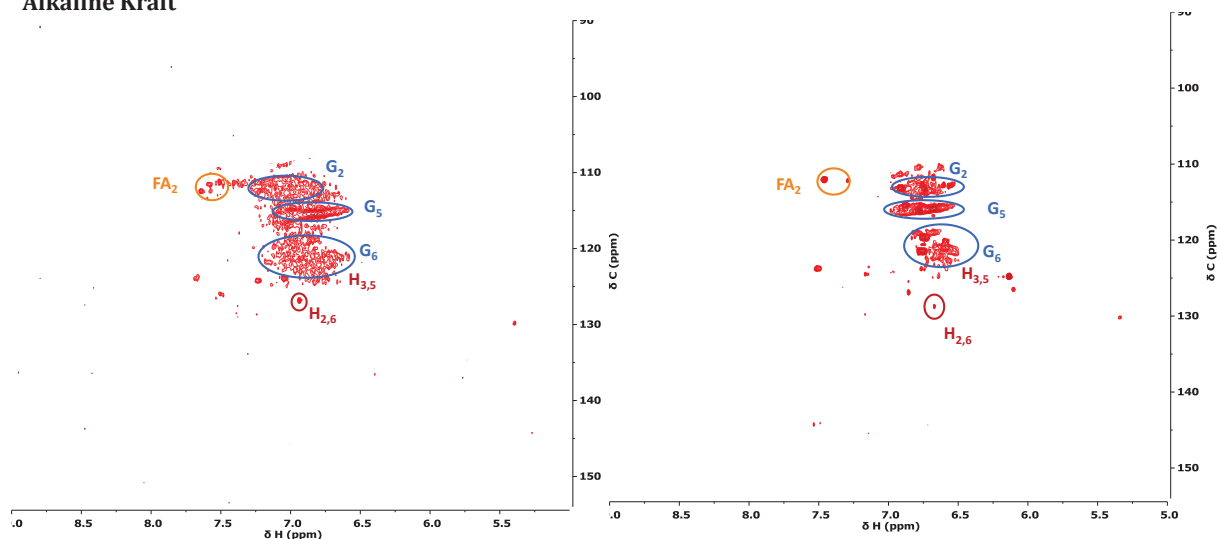
Figure 85: Side chain region on HSQC spectra of initial lignin (left), OP fraction (right)

In a regular HSQC pulse sequence the $^1\text{J}_{\text{CH}}$ dependence of polarization transfer is not suppressed, hence peaks are not quantitative in the entire spectral range^[28]. Semi-quantitative data can be obtained using a normal HSQC experiment for ^1H - ^{13}C pairs in a similar chemical environment^[29]. Using volume integration of the NMR spectra, a rough estimation is given on the evolution G/H/S aromatic units between the initial feedstock and the OP fraction. In the aromatic region the difference in composition in terms on *p*-hydroxyphenyl, guaiacyl and syringyl (H/G/S) can be clearly distinguished. The analysis confirms that alkaline lignin and FCBA lignins are composed of G and H units, while Protobind and CIMV lignins contain the three G/S/H units. For the OP fraction the aromatic region is well resolved as this fraction contain most of the phenolic fragments. For Kraft lignins the comparison between initial lignin samples and the OP fraction shows that the H units are reduced. Indeed H units are more prone to condensation reaction because the positions at 5 and 3 on the aromatic ring are not occupied by methoxy group. For the CIMV lignin the relative H content remained unchanged, while a minor change was observed for the G/S ratio. *p*-Coumarate signals were only present in Protobind and CIMV lignins, the intensity for these structures were highly reduced. The reduction of the insaturation at 7 and 8 position of the side chain will give rise to H units which might explain why the amount of H units in Protobind and CIMV lignin was not decreased.

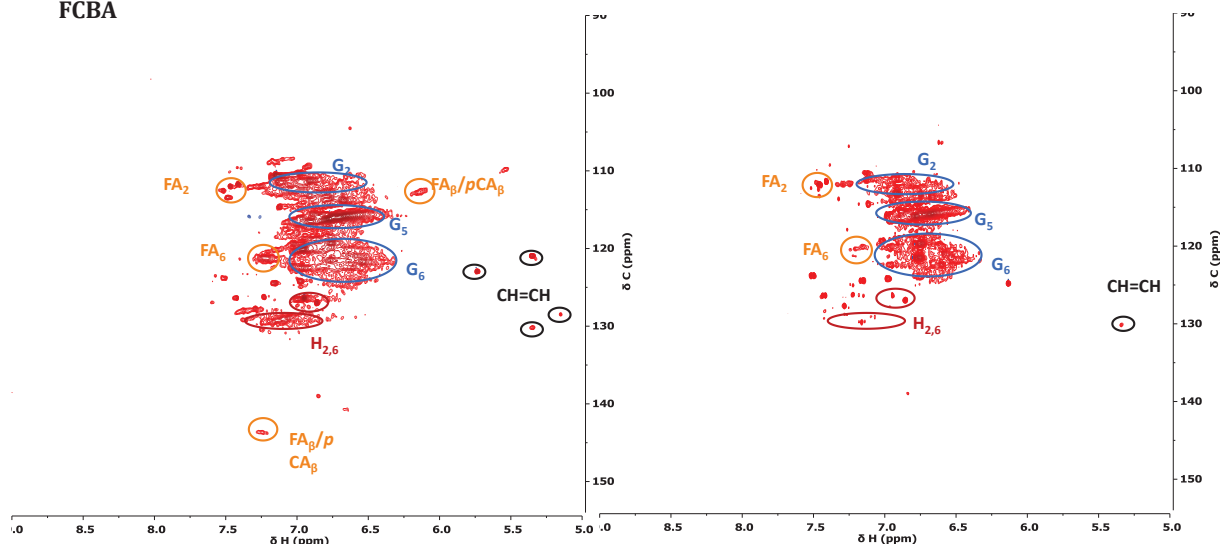
Table 26: Semi-quantitative composition of G/S/H units in different lignins and corresponding OP fraction

	Alkaline lignin	FCBA lignoboost type	Protobind 1000	CIMV
G/S/H				
Initial feedstock	93/0/7	88/0/12	53/34/13	67/23/10
OP fraction	99/0/1	93/0/7	53/39/9	69/21/10

Alkaline Kraft



FCBA



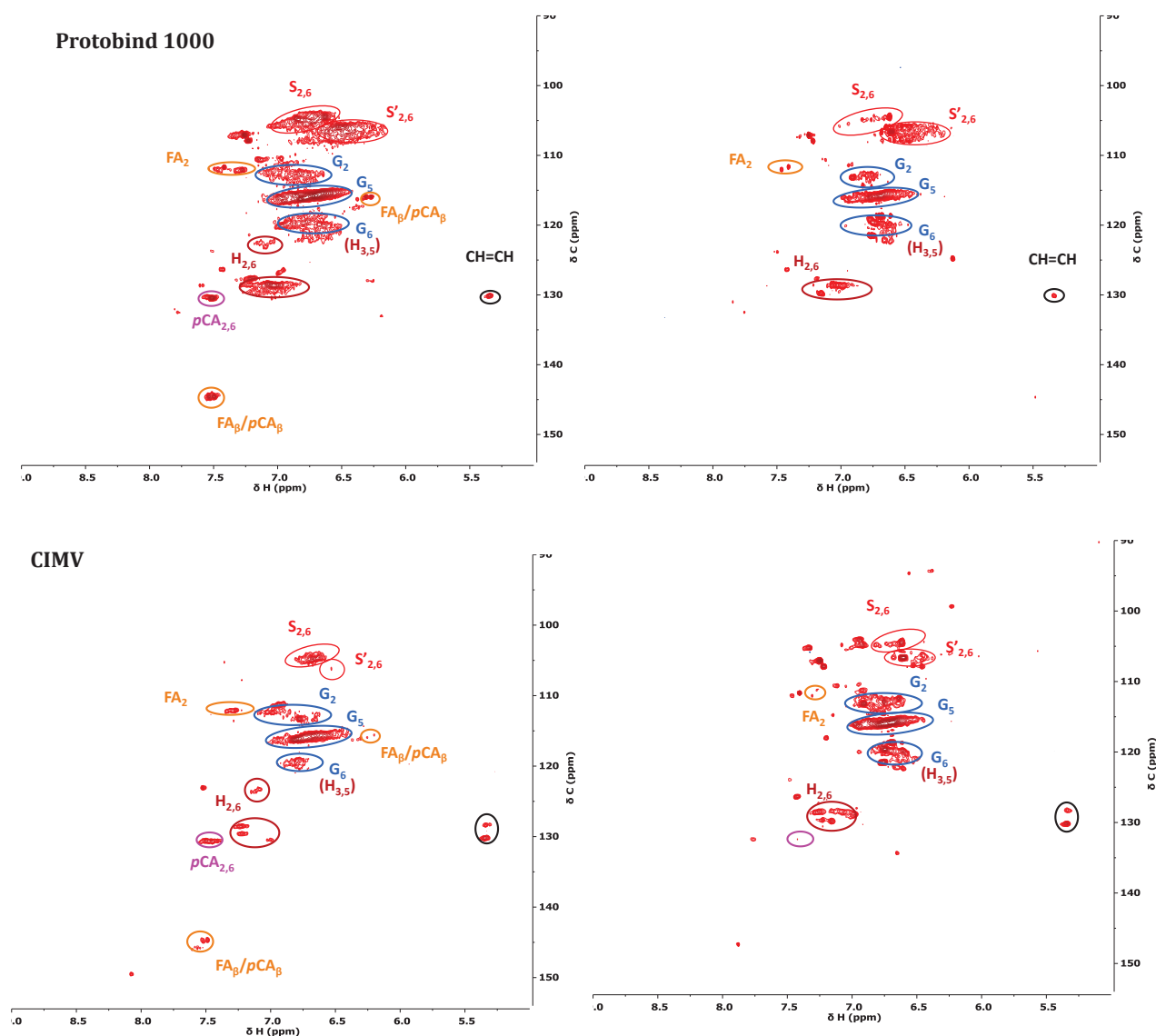


Figure 86: Aromatic region on HSQC spectra of initial lignin (left), OP fraction (right)

2.3.4.4 Size exclusion chromatography and LCMS analysis

The Gel filtration chromatography (GFC) analysis of the PM fraction shows that the residual solid molecular weight is in general reduced compared to initial lignin. The molecular weight of the alkaline and the CIMV lignins were highly reduced by almost half. The polydispersity index (PDI) also narrowed, a decrease of 16% and 27% respectively. The FCBA and the Protobind lignin are less altered but the low-Mw shoulders were systematically increased. Also the initial molecular weight was lower for these samples. In general the higher the Mw the higher the decrease, a trend also observed previously^[31].

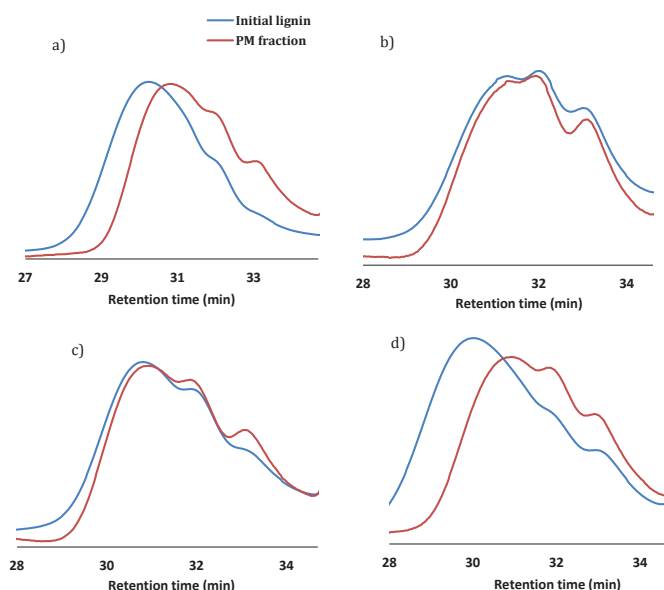


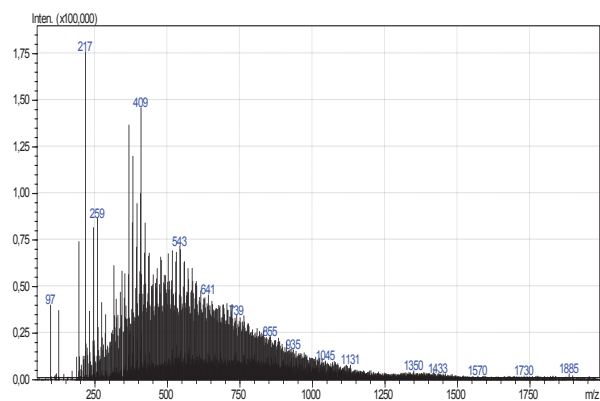
Figure 87: GFC chromatogram of initial lignins and the residual PM fraction, a) Alkaline lignin, b)FCBA, c) Protobind 1000, d) CIMV

Table 27: Molecular weight of initial and PM fraction of lignin samples

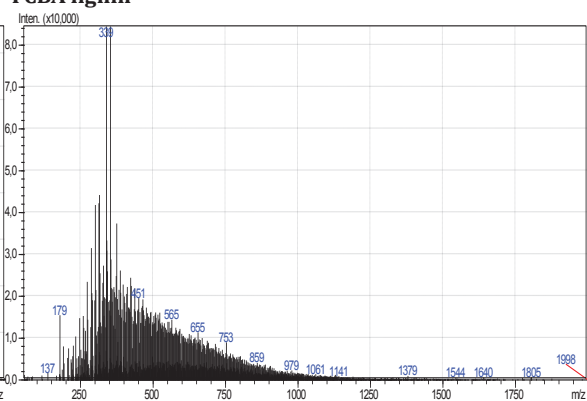
	Mw initial lignin (mol/g)	PDI initial lignin	Mw of PM fraction (mol/g)	PDI of PM fraction	Decrease in Mw (%)	Decrease in PDI (%)
Alcaline lignin	3519	1,6	2183	1,4	38	16
Lignoboost type FCBA	1740	1,3	1607	1,2	8	6
Protobind 1000	2086	1,4	1807	1,3	13	6
CIMV	3884	1,9	2047	1,4	47	27

The LCMS analysis of the OP fraction shows the presence of high molecular weight, those identification was not possible since our database is only composed of known small aromatics identified in GCMS. The direct injection of the OP fraction gives a ion distribution, which can help estimate the molecular weight distribution. Higher molecular weights are present and the approximate weight is centered at 543, 339, 343, 329 m/z for alkaline, FCBA, Protobind and CIMV lignins

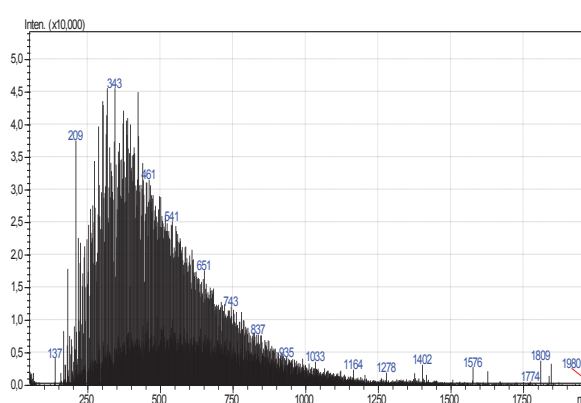
Alkaline lignin



FCBA lignin



Protobind lignin



CIMV lignin

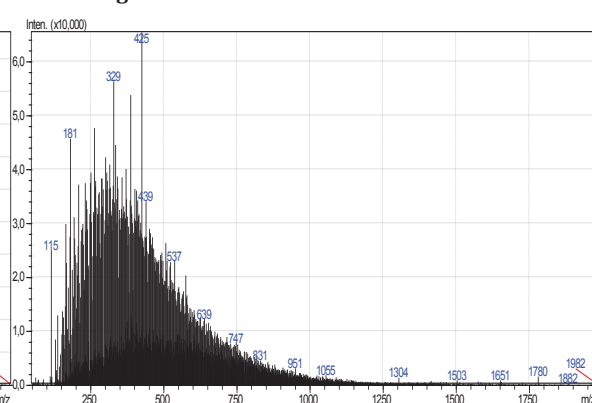


Figure 88: Direct injection (without separation column) of OP fraction in the LCMS. Ion source ESI (-), 100-2000 m/z

2.4 Conclusion

This study shows that ethanol can be a good co-solvent to water to depolymerize lignin in a continuous reactor in order to isolate aromatic molecules of interest. The study was conducted at 225°C and 40 bar of nitrogen in a trickle bed reactor. Different lignin samples from different pulping processes were tested. An organic phase containing monomeric products and oligomeric fraction was isolated. The yield of identified monomers was 2-4 % depending of the feedstock. Lignins from wheat straw containing S units gave higher yields, the presence of an extra methoxy group prevents condensation reactions. The individual yield of Guaiacol and 2,6-dimethoxyphenol (syringol) reached 1 wt% lignin basis. Under these conditions negligible amounts of solid product were formed, nevertheless a certain fraction of the lignin remains unchanged and preserved most of their initial functionalities. Future work will be directed toward the improvement of the monomeric products yield through catalysis and the subsequent separation

2.5 References

- [1] A. J. Ragauskas, *Science* **2006**, *311*, 484–489.
- [2] Noritsugu Terashima, in *Plant Cell Wall Polym.*, American Chemical Society, **1989**, pp. 148–159.
- [3] R. Parthasarathi, R. A. Romero, A. Redondo, S. Gnanakaran, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 2660–2666.
- [4] A. G. Vishtal, A. Kraslawski, *BioResources* **2011**, *6*, 3547–3568.
- [5] Richard Johannes Antonius Gosselink, Lignin as a Renewable Aromatic Resource for the Chemical Industry, Wageningen University, **2011**.
- [6] R. J. A. Gosselink, E. de Jong, B. Guran, A. Abächerli, *Ind. Crops Prod.* **2004**, *20*, 121–129.
- [7] M. Oliet, J. García, F. Rodríguez, M. A. Gilarranz, *Chem. Eng. J.* **2002**, *87*, 157–162.
- [8] T. J. McDonough, “The chemistry of organosolv delignification,” can be found under <https://smartech.gatech.edu/handle/1853/2069>, **1992**.
- [9] J. E. Miller, L. Evans, A. Littlewolf, D. E. Trudell, *Fuel* **1999**, *78*, 1363–1366.
- [10] X. Huang, T. I. Korányi, M. D. Boot, E. J. M. Hensen, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 2276–2288.
- [11] T. Voith, P. R. von Rohr, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 520–525.
- [12] X. Huang, T. I. Korányi, M. Boot, E. J. M. Hensen, *Green Chem.* **2015**, DOI 10.1039/C5GC01120E.
- [13] Q. Song, F. Wang, J. Cai, Y. Wang, J. Zhang, W. Yu, J. Xu, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 994–1007.
- [14] S. Cheng, I. D’cruz, M. Wang, M. Leitch, C. (Charles) Xu, *Energy Fuels* **2010**, *24*, 4659–4667.
- [15] F. S. Chakar, A. J. Ragauskas, *Ind. Crops Prod.* **2004**, *20*, 131–141.
- [16] A. Granata, D. S. Argyropoulos, *J. Agric. Food Chem.* **1995**, *43*, 1538–1544.
- [17] C. Crestini, D. S. Argyropoulos, *J. Agric. Food Chem.* **1997**, *45*, 1212–1219.
- [18] Y. Ni, Q. Hu, *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, *57*, 1441–1446.
- [19] Y. Ye, Y. Zhang, J. Fan, J. Chang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 103–110.
- [20] A. S. Ndou, N. Plint, N. J. Coville, *Appl. Catal. Gen.* **2003**, *251*, 337–345.
- [21] A. Toledano, L. Serrano, J. Labidi, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2012**, *87*, 1593–1599.
- [22] C. Lapierre, B. Pollet, M. Petit-Conil, G. Toval, J. Romero, G. Pilate, J.-C. Leplé, W. Boerjan, V. Ferret, V. D. Nadai, et al., *Plant Physiol.* **1999**, *119*, 153–164.
- [23] Y. Pu, S. Cao, A. J. Ragauskas, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3154–3166.
- [24] A. Guerra, M. Norambuena, J. Freer, D. S. Argyropoulos, *J. Nat. Prod.* **2008**, *71*, 836–841.
- [25] B. Joffres, C. Lorentz, M. Vidalie, D. Laurenti, A.-A. Quoineaud, N. Charon, A. Daudin, A. Quignard, C. Geantet, *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *145*, 167–176.
- [26] G.-H. Delmas, La Biolignine™: Structure et Application à L’élaboration de Résines époxy, **2011**.
- [27] O. Faix, in *Methods Lignin Chem.* (Eds.: D.S.Y. Lin, P.E.D.C.W. Dence), Springer Berlin Heidelberg, **1992**, pp. 233–241.
- [28] M. Kåldström, N. Meine, C. Farès, F. Schüth, R. Rinaldi, *Green Chem.* **2014**, *16*, 3528–3538.
- [29] S. D. Mansfield, H. Kim, F. Lu, J. Ralph, *Nat. Protoc.* **2012**, *7*, 1579–1589.
- [30] P. Ferrini, R. Rinaldi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8634–8639.
- [31] A. L. Jongerius, P. C. A. Bruijnincx, B. M. Weckhuysen, *Green Chem.* **2013**, *15*, 3049–3056.

3. Réflexion sur le choix de réacteur

Au cours de cette étude, deux types de réacteurs ont été utilisés, un réacteur fermé et un réacteur continu de type trickle-bed. Pour une application sur la conversion de la lignine, les avantages et les inconvénients de ces deux types de réacteurs ne sont pas les mêmes. Comme on a pu le voir dans le chapitre III, le réacteur fermé présente l'avantage d'être facile à mettre en œuvre, pas de sensibilité liée à la formation de solide, et un temps de mise en régime de réaction relativement court (40 min). Ainsi, pour trouver les meilleures conditions de travail ou optimiser un procédé ce choix de réacteur est particulièrement utile. Cependant, en réacteur fermé, à l'échelle du laboratoire, les quantités traitées ne dépassent pas souvent 300 ml. Dans le cas de la lignine, compte tenu des nombreuses analyses et étapes de concentration, cela implique de travailler avec des charges (en lignine) supérieures à 5g/l afin d'avoir une bonne sensibilité et reproductibilité des protocoles expérimentaux et analytiques. Du point de vue de la réaction, le réacteur fermé nécessite des temps de réaction relativement longs afin d'observer une bonne conversion, ce choix limite la maîtrise sur le devenir des produits formés.

Dans le dernier chapitre, nous avons mis en place dans un réacteur continu l'étude de la conversion de la lignine en molécules d'intérêt. Ce choix de réacteur nécessite plus d'attention sur le plan opérationnel. Les solutions de départ doivent être entièrement liquide et la formation de solide doit être contrôlée afin d'éviter le bouchage du réacteur. Des contraintes d'instrumentation nous ont obligés à travailler avec un mélange eau/alcool. Le temps de mise en régime est aussi relativement long, dans notre cas au moins 6h après un changement de paramètre. Avec des temps de contact relativement courts (1,5-15 min), nous avons obtenu des rendements comparables à ceux issu du réacteur fermé. Par manque de temps, nous n'avons pas exploré l'influence de l'ajout d'un catalyseur dans ce type de réacteur.

Conclusion générale

Cette thèse a porté sur l'étude de la valorisation de la lignine en condition sous critique dans l'eau et dans des mélanges eau alcools. Désormais à la fin de notre étude, nous souhaitons réaffirmer ici que la biomasse est une ressource à fort potentiel pour remplacer les produits actuels issus du pétrole. La lignocellulose est plus particulièrement intéressante comme matière première de départ tout d'abord car elle est abondante et aussi car nous pouvons imaginer différents flux de produits à partir d'elle. Cependant, si nous souhaitons exploiter tout le potentiel de cette ressource, il est nécessaire de valoriser chacun de ses composants. Dans cette optique, la lignine qui est sous exploitée peut être transformée en produit phénolique.

Dans ce travail, nous avons envisagé deux types de réacteurs pour la conversion de la lignine. Le premier est un réacteur fermé (Batch), le deuxième est un réacteur ouvert de type Trickle-Bed. Avant de nous focaliser sur les résultats, il est important de rappeler que les effluents issus de la conversion de la lignine doivent être fractionnés et analysés par divers instruments. Pour cela, nous avons fractionné les solutions en trois phases : le précipité (PM), composé majoritairement de lignine modifiée de taille importante, la phase organique (OP) extraite au dichlorométhane qui contient des composés monomériques et oligomériques de la lignine. Une dernière phase correspondant à des fragments de lignine solubles dans l'eau et de composés aliphatiques ainsi que des sels résiduels (AP). Concernant l'analyse, différentes méthodes ont été adoptées. Pour quantifier et identifier les molécules de petites tailles, nous avons utilisé une chromatographie en phase gazeuse (détecteur FID ou MS). La présence de molécules de taille importante est mise en évidence par la chromatographie en phase liquide. L'analyse par infrarouge (FT-IR) a elle été utilisée pour obtenir des informations sur les groupements fonctionnels. La résonance magnétique nucléaire (RMN), quant à elle, nous a permis d'observer des changements plus fins sur les différentes fractions.

Après ces pré-requis, nous pouvons maintenant présenter les résultats obtenus. Dans un premier temps, nous avons réalisé des études en milieu hydrothermale en absence de catalyseur et en se plaçant en conditions sous-critiques ($T=225-275^{\circ}\text{C}$). Cela nous a permis de voir qu'au-delà de 225°C , la formation de résidus solides devient significative. Néanmoins, à 250°C , on observe la production d'une quantité de produits monomériques importante. Le rendement en gaïacol s'élève à 1,5 %pds. L'augmentation à 275°C favorise la dégradation des gaïacols au profit des catéchols. Même si les rendements monomériques n'étaient pas aussi élevés à 225°C , nous avons, pour la suite de l'étude, choisi de travailler à cette température pour éviter la formation de solides.

Nous avons ensuite essayé différents temps de réaction. Il apparaît que plus il augmente, plus la production de gaïacol augmente. Les autres petites molécules n'étaient pas impactées par ce paramètre. Ayant obtenu des rendements convenables à 3h, nous avons gardé ce temps de réaction. Nous nous sommes ensuite concentrés sur l'essai de différents systèmes catalytiques afin d'améliorer la conversion de la lignine en produits monomériques. Tout d'abord, nous avons cherché à établir quel était le meilleur support. Nous avons testé du platine sur les oxydes (Al_2O_3 , TiO_2 et ZrO_2), et avons alors pu voir que les supports dioxyde de titane et la zircone présentent une meilleure stabilité dans l'eau. Toutefois, le catalyseur Pt/ZrO_2 zircone permet encore d'augmenter la quantité de gaïacol produite 0,5 % pds, c'est donc ce support que nous avons choisi pour travailler. La phase métallique a été changée en Pd et Ru pour augmenter le rendement en petites molécules. Le catalyseur à base de palladium permet de produire 0,8% pds. Les autres produits observés n'étaient pas impactés par la présence des catalyseurs. Pour rappel, ni l'introduction de catalyseur, ni l'augmentation du temps de réaction ne permettent de réduire le taux de lignine résiduel (fraction PM) au-dessous de la barre des 50% pds. La quantité de produits extractibles ne dépassait pas les 10% pds.

Dans un deuxième temps, nous avons essayé de réduire davantage ce taux résiduel en utilisant des mélanges eau alcool (méthanol, éthanol, isopropanol). Tous les mélanges étudiés se composaient de 50% pds d'eau et 50% pds d'alcool. Le mélange eau/éthanol produit le plus de composés extractibles au dichlorométhane avec 45% pds. Avec l'isopropanol, nous obtenons 38% pds mais la teneur en petites molécules identifiées est de 4,8 % pds soit presque le double de ce que l'on obtient avec l'éthanol. Le méthanol donne des résultats assez similaires à l'eau seule. Le catalyseur optimisé dans la première partie (Pd/ZrO_2) permet d'augmenter les extractibles au DCM de 54 et de 57% pds respectivement pour l'éthanol et l'isopropanol. L'effet avec le méthanol reste limité. Toutefois, cette augmentation ne s'accompagne pas d'une augmentation des rendements en produits monomériques. Nous avons pu mettre en évidence l'effet catalytique du palladium en solution (homogène) sur la liquéfaction de la lignine mais il impacte très peu les petites molécules. En réalisant un test sous hydrogène, nous avons pu observer que le palladium hétérogène agissait plutôt sur les petites molécules que sur la phase extractible au dichlorométhane. L'effet de l'alcool sur la dépolymérisation de la lignine n'est pas entièrement élucidé mais nous pouvons affirmer qu'il y a bien transfert d'hydrogène dans nos conditions (détection de cétone correspondant à l'alcool). L'éthanol en particulier est connu pour ses propriétés de capteur de radicaux. L'isopropanol est quant à lui un bon agent de transfert d'hydrogène ce qui explique les meilleurs résultats obtenus. Le formaldéhyde est un précurseur de réaction de condensation, nous pouvons imaginer que ce dernier serait produit à partir du méthanol expliquant les moins bons résultats observés avec celui-ci.

Enfin, nous avons voulu extrapoler ces données sur un réacteur continu. Pour ce

faire, nous avons réalisé des études préliminaires dans l'eau (1% lignine) et nous étions confrontés à des problèmes de formation de mousse et de solides lors des essais à haute température. Afin de résoudre ces inconvénients, nous nous sommes limités à 225°C et pour la mousse, nous avons remarqué que l'ajout d'éthanol permettait de prévenir sa formation.

Les essais avec des mélanges eau isopropanol étaient infructueux à cause de formations de solides qui bouchent le réacteur. Tout en gardant le mélange eau éthanol, nous avons donc réalisé une étude approfondie sur d'autres paramètres. Ainsi, nous avons fait varier la teneur en éthanol et nous avons montré que son effet est limité pour une proportion inférieure à 50%. A 60%, nous obtenons 3,4 %pds de molécules monomériques (dont 1,8% pds). Au-delà de ce point, la solubilité de la lignine est limitée. Afin d'éviter des risques de bouchage, nous nous sommes placés à une proportion eau éthanol de 50%. Dans le but de trouver des bases qui permettraient de solubiliser d'autres lignines, nous avons étudié l'effet de trois d'entre elles (KOH, K_2CO_3 et $KHCO_3$). Le rôle recherché dans la base est plutôt la solubilisation sans avoir d'effet au détriment des petites molécules. C'est pour cela que nous n'avons pas essayé d'optimiser plus la quantité de bases introduites.

Le carbonate de potassium (K_2CO_3) est retenu pour l'étude sur différentes lignines. D'autres lignines obtenues par différentes méthodes de fractionnement (FCBA, procédé Kraft suivi d'une purification, protobind issu du procédé soda et la lignine CIMV issue du procédé CIMV) sont comparées à la lignine Kraft alcaline utilisée dans les parties précédentes. Les deux lignines Kraft, pourtant très différentes dans leur composition, donnent des résultats similaires. Les lignines protobind et CIMV produites à partir de plantes annuelles donnent des dérivés syringyl en plus puisqu'elles contiennent des unités S. La lignine Protobind est celle qui donne le meilleur résultat avec 3.6 %pds de monomères identifiés

A la fin de cette étude, nous arrivons à la conclusion suivante : il est possible et pertinent de convertir la lignine en molécules d'intérêts en utilisant un réacteur continu, quel que soit le type de lignine même s'il impacte forcément les rendements des petites molécules. Toutefois, les données en produits monomériques sont limitées par l'identification. Tout au long de cette étude, nous n'avons donné que les rendements des produits identifiés. Dans l'avenir, il serait intéressant d'isoler certaines molécules que l'on aurait caractérisées et que l'on pourrait utiliser par la suite pour l'identification.

Même si la conversion de la lignine est une étape clé pour la valorisation de celle-ci, si nous souhaitons voir des molécules d'intérêts arriver sur le marché, l'étape de séparation et de purification doit être maîtrisée.

Annexes

1. Annex 1: GC-MS identified molecules and their retention time

The products highlighted in green are derived from lignin, the other components are from alcohol reaction, from residual hemicellulose and triglycerides.

Major products	Retention time
1-Butanol, 2-methyl	2,053
2,2-diethoxy-propane	2,292
Toluene	2,317
Hydroxyacetic acid ethyl ester	2,433
4-methyl-3-Penten-2-one	2,637
Propanoic acid	2,804
4-hydroxy-4-methyl-2-Pentanone	3,225
Butanoic Acid	4,339
Phenol	5,996
Ethyl levulinate	8,179
Guaiacol	8,879
2-Methoxy-3-methylphenol	11,490
Diethyl succinate	11,674
Creosol	11,951
Diethyl methyl succinate	12,415
<i>p</i> -ethylguaiacol	14,381
2,6-methoxyphenol	16,449
Eugenol	16,604
<i>p</i> -propylguaiacol	16,880
Isoeugenol	19,176
Acetovanilone	20,070
Guaiacylacetone	21,122
Acetoveratrone	22,098
Ethyl homovanillate	23,884
Ethyl 3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)propionate	26,367
ethyl ester hexadecanoic acid	31,684
Linoleic acid ethyl ester	34,8930
ethyl ester 9-octadecenoic acid	35,0190
Octadecanoic acid, ethyl ester	35,525

2. Annex 2: DLS and solubility measurement of alkaline Kraft lignin

A Vasco DLS (Cordouan Technologies) particle size analyzer was used to measure the hydrodynamic diameter (D_h) of the lignin in solution. The Pade-Laplace fit formalism was used for the calculation of the particle diameter

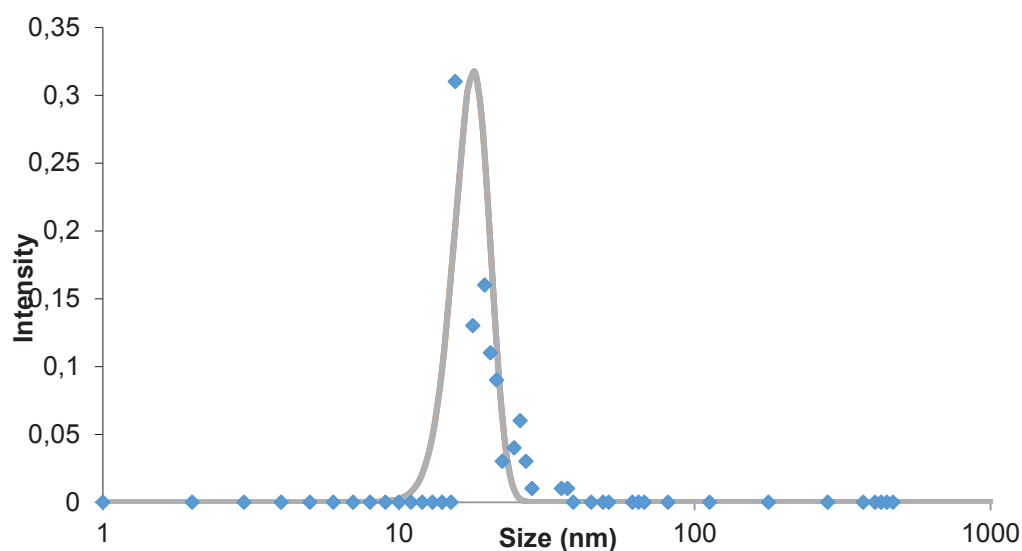


Figure 89 : : particles D_h distribution in numbers and the fit for 150 g/l lignin solution

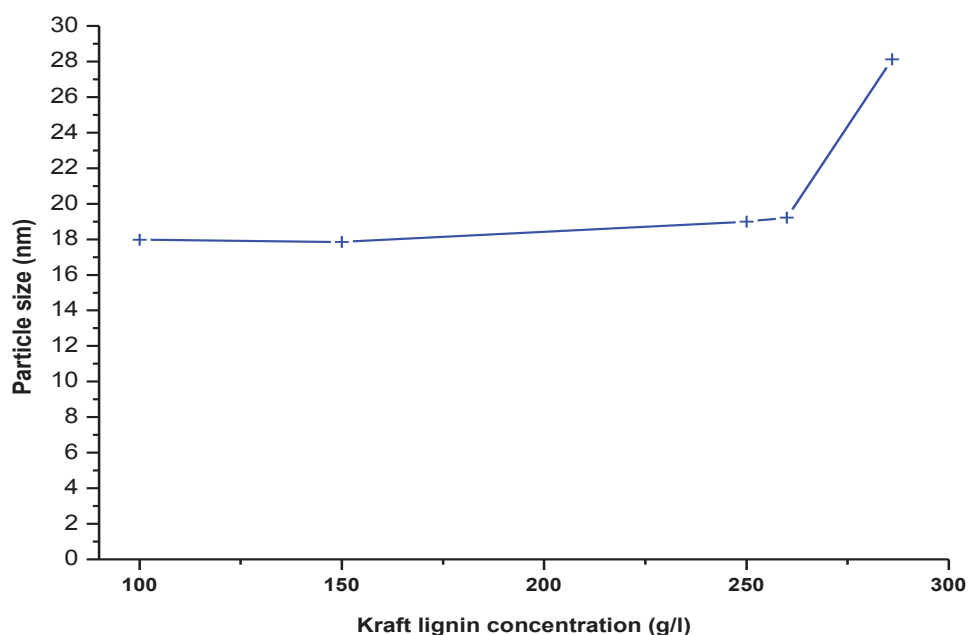


Figure 90 : Evolution of particle size with concentration of lignin

The solubility of alkaline lignin is estimated by preparing a lignin solution at known concentration, then filtering the solution through a 0.8 μm filter. The filter is weighed before and after filtration. Using this technique the limit of solubility was found to be around 270 g/l. The limit of solubility is around 270 g/l beyond this concentration the filter is clogged. The inflection observed on Figure 90 is probably due to agglomeration processes beyond the limit of solubility

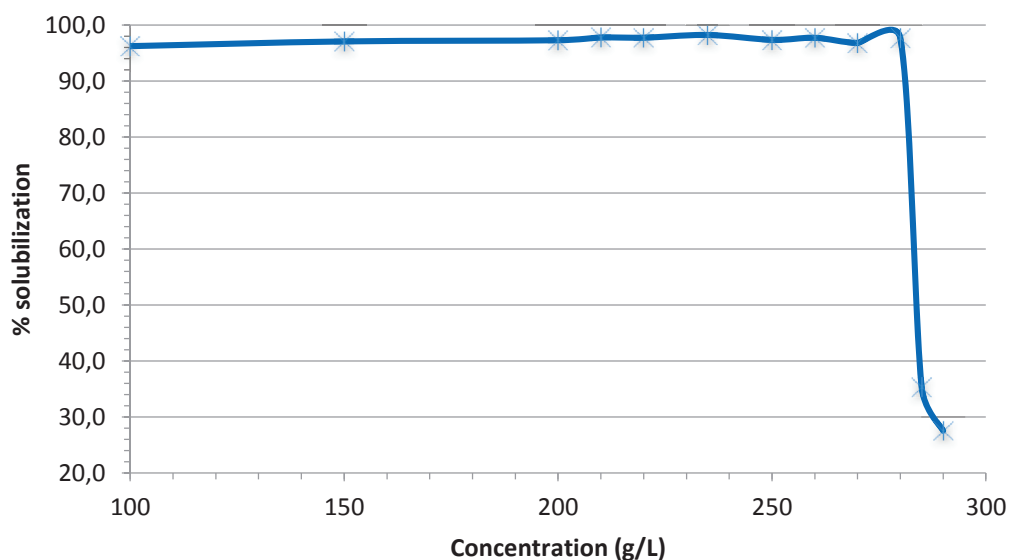


Figure 91 : Solubilization of lignin at different concentration

The pH influence the solubility of lignin, different solution at different pH were prepared. All the solutions had a lignin concentration of 10g/l and the filtration test described above was used to estimate the solubilization. When the pH is under 4 the solubilization starts to decrease rapidly.

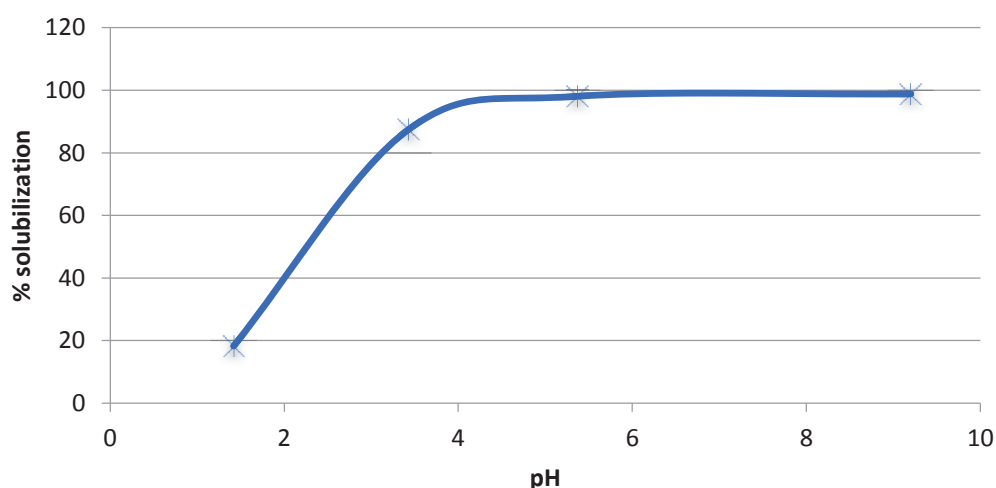


Figure 92 :Influence of pH on lignin solubilization

3. Annex 3: TGA of different lignins

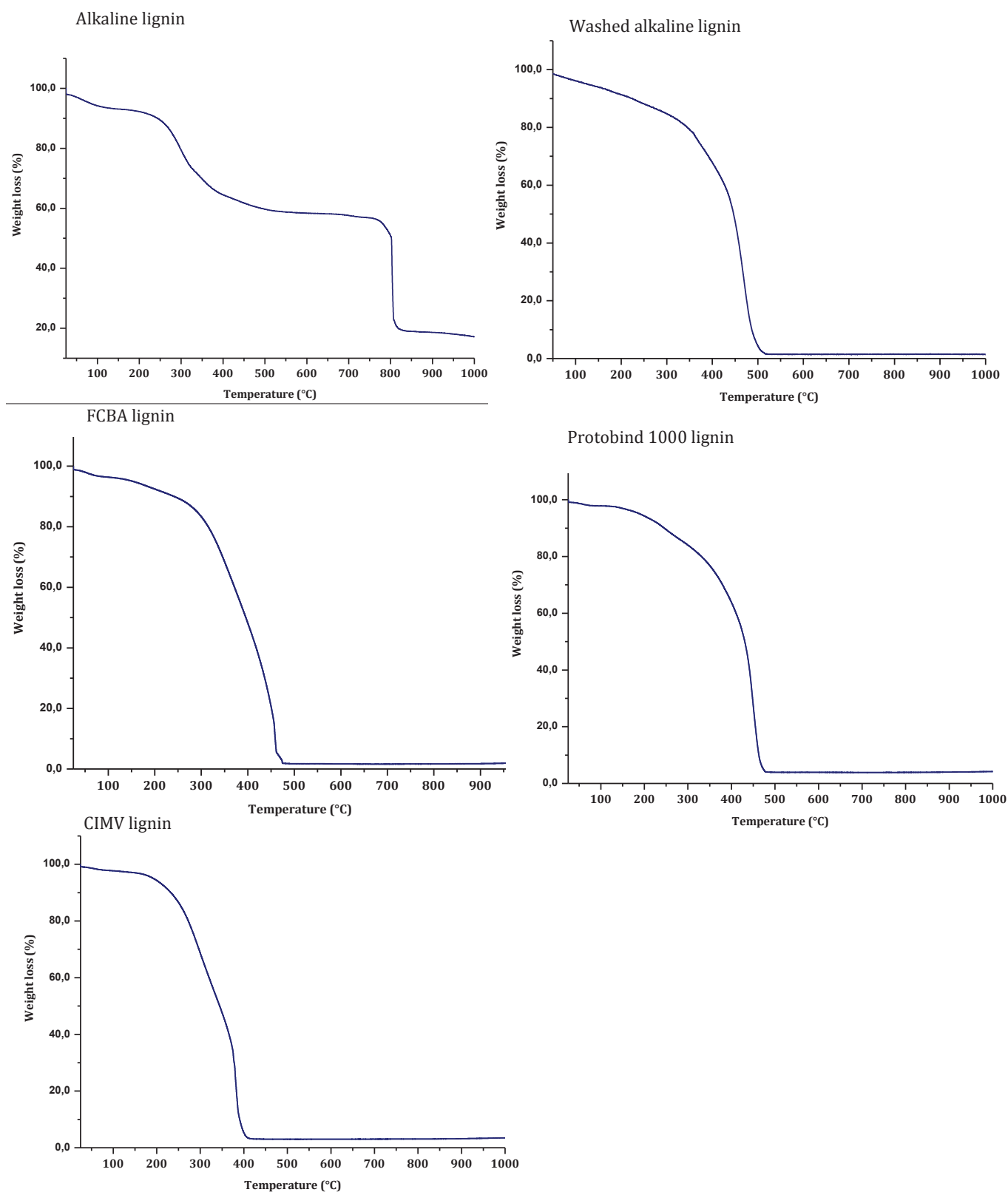


Figure 93: TGA curves in air, from 25 to 1000°C at 5°C/min

4. Annex 4: Analysis of ash from alkaline lignin

Alkaline lignin was ashed at 1000°C in a furnace in a platinum crucible. Complete mineralization was not achieved for ICP analysis; so only qualitative data is given below:

Al	Ca	Mn	Fe	K	Li	Na	Mg	V
% wt	ppm	ppm	ppm	% wt	ppm	% wt	ppm	ppm
1.20	600	35	240	1.2	240	1.20	720	50

5. Annex 5 HSQC spectras of PM fractions

5.1 Aliphatic region of initial and PM fraction after treatment

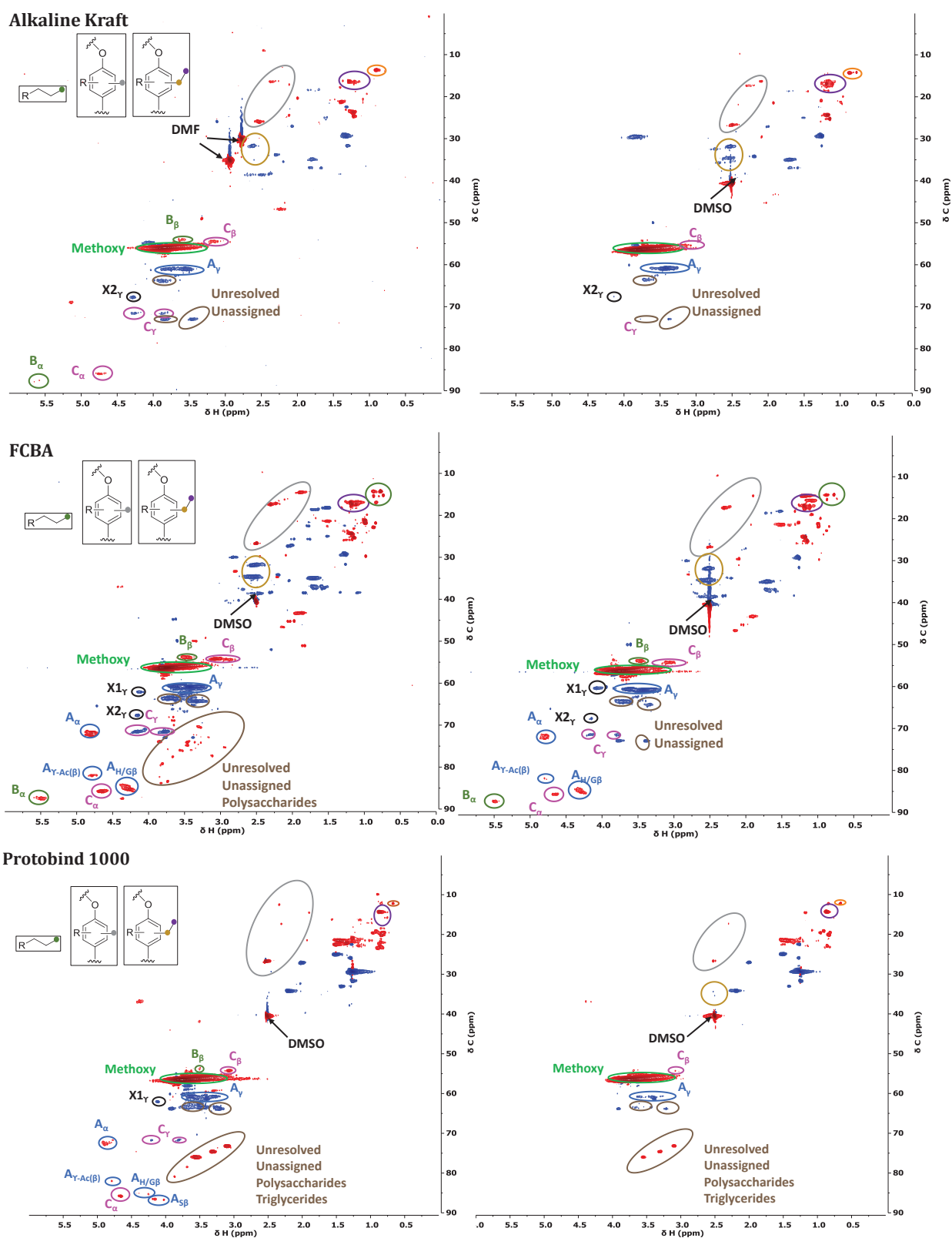


Figure 94 : Aliphatic region of different lignin PM fraction after treatment in a continuous reactor

5.2 Non-oxygenated region of initial and PM fractions from batch runs

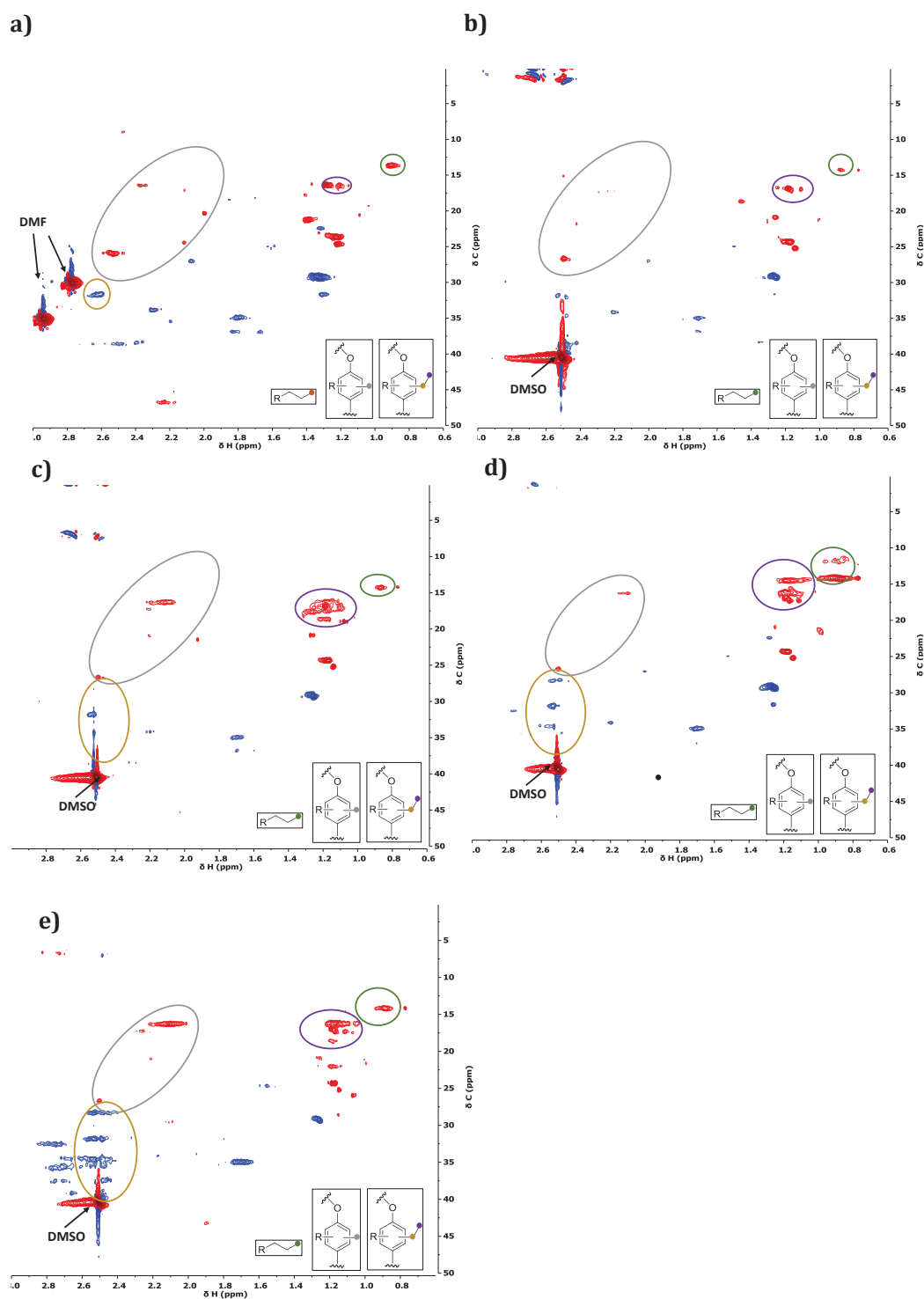


Figure 95 : Side-chain region (non-oxygenated) of HSQC NMR spectra of initial (a) and the PM fraction after treatment in water (b), water/MeOH,(c) water/EtOH (d) and (e) water/i-PrOH

6. Annex 6: HSQC spectra of THF extracted AP fraction

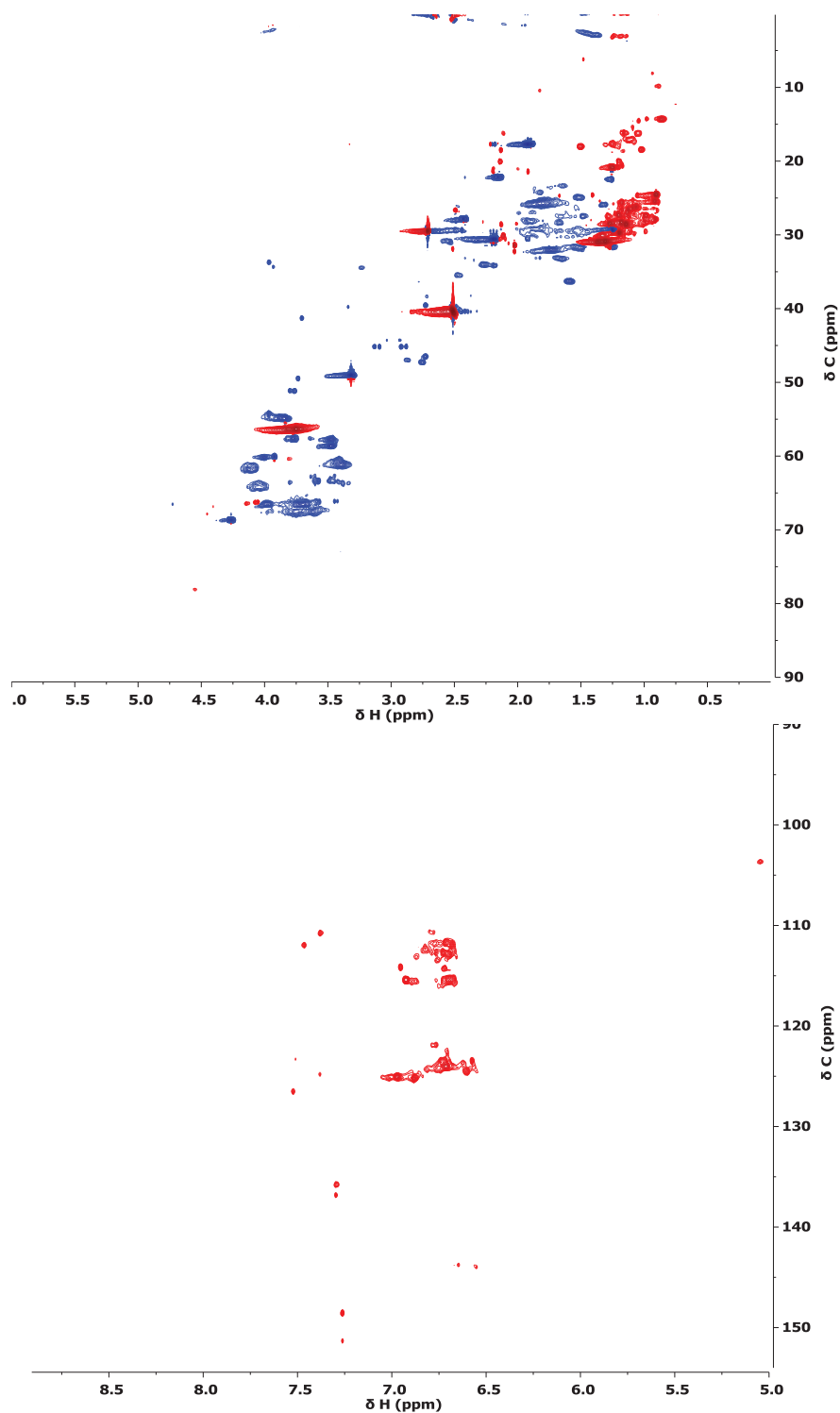


Figure 96 : HSQC spectra of AP fraction extracted with THF after treatment in water/MeOH

7. Annex 7: Stability of solutions

Eventhough at this it's not clear what causes the color change a simple observation of the treated solutions at different interval time shows some change:

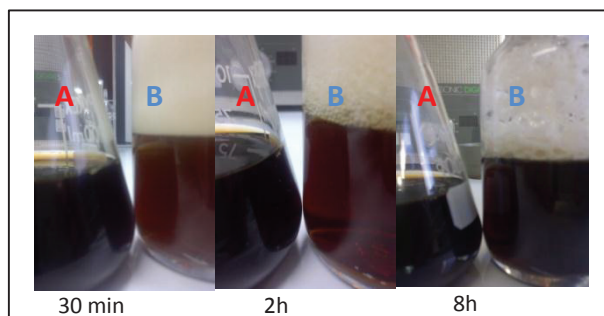


Figure 97 : Evolution of a solution after a treatment at 225°C, 80 bar , L= 20ml/hr and G=10L/hr