



Université Claude Bernard



DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **23 novembre 2022**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Monsieur GOC Firat**

Titre de la thèse : « *Transformation de biomasse lignocellulosique en glycols et dérivés aminés par des catalyseurs à base de carbures de tungstène supportés* »



Résumé

Pour une production plus durable de produits chimiques, l'utilisation de ressources renouvelables est essentielle. Nous présentons dans ce manuscrit la formation d'éthylène glycol (EG) et de propylène glycol (PG) puis de leurs dérivés aminés à partir de biomasse lignocellulosique. Les glycols peuvent être obtenus par hydrogénolyse catalytique de cellulose ou d'hémicellulose, composants polysaccharidiques du bois. La transformation nécessite des étapes successives, faisant intervenir différents sites catalytiques en conditions hydrothermales et sous atmosphère réductrice. La littérature indique que des catalyseurs à base de carbures de tungstène et de nickel métallique supportés sur carbone, $\text{Ni-W}_x\text{C/AC}$ ($x = 1-2$), ont les caractéristiques requises. Dans cette thèse nous avons d'abord étudié en détail l'influence du mode de préparation de catalyseurs $\text{Ni-W}_x\text{C/AC}$ sur les sites formés à la surface à l'aide d'une analyse approfondie de données de diffraction des rayons X. La synthèse des catalyseurs par co-imprégnation de W et Ni conduit après l'étape de carburation à plusieurs espèces métalliques en surface (W, W_2C , WC, Ni) dont la proportion varie en fonction du taux de chaque métal. Ainsi, le catalyseur 5%Ni-30% $\text{W}_2\text{C/AC}$ présentant très sélectivement la phase W_2C avec la présence d'un alliage Ni_{17}W_3 a pu être obtenu. La synthèse de catalyseurs par imprégnations successives de W puis de Ni permet de contrôler la carburation avant le dépôt de Ni. Ainsi, des catalyseurs 5%Ni-30% $\text{W}_2\text{C/AC}$ et 5%Ni-30% WC/AC ont été préparés en ajustant

l'atmosphère de carburation (H_2 ou CH_4/H_2). Concernant leur application dans la transformation de lignocellulose en glycols, le catalyseur 5%Ni-30% W_2C/AC préparé par co-imprégnation présente la meilleure efficacité grâce d'une part à la synergie catalytique entre les sites W_2C et Ni, et à sa forte stabilité dans les conditions hydrothermales d'autre part. Dans l'ensemble, des rendements molaires allant jusqu'à 60 % d'EG et 30 % de PG ont pu être obtenus à 250 °C en des temps de réaction inférieurs à 1 heure que ce soit à partir de (hemi)cellulose ou de bois. Au cours de cette thèse, nous avons donc obtenu des informations nouvelles sur la préparation, la caractérisation et les conditions d'application des catalyseurs de type Ni- W_xC/AC en s'attachant à établir des corrélations entre la composition des catalyseurs et leur réactivité en hydrogénolyse. Ensuite, l'étude sur l'obtention des dérivés aminés des glycols s'est avérée plus difficile. En effet l'amination des glycols ou de sucres s'est révélée infructueuse avec ces catalyseurs. Pour cette raison nous nous sommes concentrés sur l'amination d'un intermédiaire du propylène glycol obtenu préalablement par hydrogénolyse contrôlée de cellulose l'hydroxyacétone. Des rendements supérieurs à 60 % en l'amino-alcool alaninol ont été obtenus en présence d'ammoniaque avec des catalyseurs à base de Ru- W_xC/AC et nous avons montré que l'amination est cependant systématiquement limitée par l'hydrogénation non voulue du substrat. L'obtention directe de dérivés aminés de glycols à partir de polysaccharides reste donc un challenge et ce travail a apporté des éléments pour développer des catalyseurs et des conditions aptes à réaliser cette transformation de grand intérêt.

Mots clés : hydrogénolyse, cellulose, hémicellulose, bois de pin, carbure de tungstène, glycol, amines