

Titre: Conception d'un catalyseur pour la transformation du glucose en
acide lactique dans un réacteur à lit fluidisé

Auteur: Thomas Saulnier-Bellemare

Date: 2023

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Saulnier-Bellemare, T. (2023). Conception d'un catalyseur pour la transformation
du glucose en acide lactique dans un réacteur à lit fluidisé [Master's thesis,
Polytechnique Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/55737/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/55737/>
PolyPublie URL:

**Directeurs de
recherche:** Gregory Scott Patience, & Daria Camilla Boffito
Advisors:

Programme: Génie chimique
Program:

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

**Conception d'un catalyseur pour la transformation du glucose en acide lactique
dans un réacteur à lit fluidisé**

THOMAS SAULNIER-BELLEMARE

Département de génie chimique

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

Génie chimique

Août 2023

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Ce mémoire intitulé :

**Conception d'un catalyseur pour la transformation du glucose en acide lactique
dans un réacteur à lit fluidisé**

présenté par **Thomas SAULNIER-BELLEMARE**

en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

Jamal CHAOUKI, président

Gregory PATIENCE, membre et directeur de recherche

Daria Camilla BOFFITO, membre et codirectrice de recherche

Yacine BOUMGHAR, membre externe

DÉDICACE

*À tous ceux qui m'ont supporté au cours des deux dernières années,
je ne serais pas allé bien loin sans vous . . .*

REMERCIEMENTS

Je tiens à sincèrement remercier tout le monde du labo qui m'ont offert support, aide et conseils : Paula, Maoline, Mina, Dalma, Mahdi, Nooshin, Dat, Yanfa, Adrien, Tugce, Jean, Fellipy, Jacopo, Samuel, Jean, Alejandro.

Je tiens aussi à remercier tous les autres qui m'ont offert leur support, amis, famille, proches.

Mes remerciements vont aussi à tous les artistes, auteurs et autres créateurs qui ont fourni, par leurs créations, la motivation pour réaliser ce projet de recherche. Sans eux, on irait pas bien loin.

Bien sûr, je remercie aussi Gregory pour ses conseils précieux et son encadrement.

RÉSUMÉ

L'industrie laitière canadienne produit 1,6 milliards de litres par année de perméats de lactosérum, un déchet liquide composé à 5 % de lactose. Ce courant liquide est une source de sucres de biomasse considérable qui peuvent être convertis en acide lactique, le monomère de l'acide polylactique, un biopolymère dont le marché est en pleine croissance. Une étude techno-économique réalisée en 2021 sur un procédé catalytique de transformation de monosaccharides issus des perméats de lactosérum conclut qu'un tel procédé est potentiellement plus rentable qu'un procédé biotechnologique typique. La presque totalité des études portant sur la catalyse des sucres de biomasse en acide lactique a été réalisée en mode batch. Le développement d'un catalyseur utilisable en réacteur continu, ici un réacteur à lit fluidisé, est donc la prochaine étape pour le développement d'un procédé catalytique pour la transformation des sucres de biomasse en acide lactique.

Les études antérieures sur la catalyse des sucres vers l'acide lactique pointent vers les zéolites Beta commerciaux fonctionnalisés comme étant le type de catalyseur le plus prometteur. Une méthode de synthèse en deux étapes a été développée pour avoir des catalyseurs fonctionnalisés et fluidisables. D'abord, des zéolites Beta sont partiellement déaluminés via un traitement à l'acide nitrique concentré à 100 °C durant 24 h. Une étude plus approfondie a identifié la température du bain d'acide comme la variable ayant le plus d'impact sur la déalumination. Malgré l'optimisation des paramètres du traitement de déalumination, le taux d'aluminium dans la structure mesuré par XRF diminue seulement de 14,7 %, probablement à cause d'une séparation déficiente du $\text{Al}(\text{OH})_3$ retiré de la structure du zéolite. Du Sn ou du Zn sont par la suite greffés aux sites vacants par imprégnation en milieu liquide, qui résulte en une distribution uniforme des métaux dans le zéolite sans formation d'espèces métalliques extra-structurelles. Les zéolites sont ensuite inclus dans un gel de synthèse contenant des billes de gel de silice, un oxyde de Al, Sn ou Zn, du NaOH, des sels alcalins et du TEAOH qui sert d'agent liant. Le gel formé est séché par pulvérisation, ce qui greffe les zéolites et l'oxyde métallique sur les billes de silice. Le résultat est un catalyseur possédant des sites actifs dans la structure microporeuse des zéolites ainsi que dans les oxydes métalliques à la surface du gel de silice. Les particules de catalyseurs synthétisées se classent dans le groupe A de Geldart, ce qui en fait une poudre qui fluidise bien.

Les réactions du glucose dans le réacteur à lit catalytique fluidisé ont obtenu un rendement en acide lactique de 30,0 % après 30 min de réaction à 180 °C pour un catalyseur composé de Zn-Beta zéolites et de Al_2O_3 greffés sur le gel de silice. Un rendement d'acide lactique

de 34,8 % a aussi été mesuré pour un catalyseur composé de Al-Beta zéolites et de Al_2O_3 greffés sur le gel de silice après 30 min de réactions à 180 °C. Après ces 30 min de réaction, les catalyseurs perdent presque toute leur activité, dû à l'adsorption d'eau et la formation de dépôts carbonés. Les autres catalyseurs composés d'une combinaisons de zéolites et d'oxydes métalliques comprenant chacun du Zn, du Sn ou du Al ont tous obtenu des rendements sous la limite minimale de quantification du HPLC. Ces faibles rendements sont dus à la formation de coke et d'humines, ainsi qu'à la dégradation des produits formés, catalysée par l'acidité des catalyseurs et la haute température. Malgré les rendements obtenus avec les deux catalyseurs les plus performants, plusieurs étapes de développement et d'optimisation restent à franchir pour arriver à la mise à l'échelle commerciale d'un réacteur catalytique produisant suffisamment d'acide lactique à partir de sucres de biomasse pour arriver à un procédé rentable.

ABSTRACT

The Canadian dairy industry produces 1.6 billion liters per year of whey permeates, a liquid waste composed of 5 % lactose. This liquid stream is a source of biomass sugars which can be converted into lactic acid, the monomer of polylactic acid, a biopolymer whose market is growing steadily. A techno-economic analysis carried out in 2021 shows the development potential of a catalytic process for the transformation of monosaccharides from whey permeates, potentially more cost effective than a process typical biotechnology. Almost all of the studies on the catalysis of biomass sugars into lactic acid have been carried out in batch reactors, reaching around 65 % yields for the most promising heterogeneous catalysts. Hence, to develop a process to convert sugars to lactic acid, there is a need to design a catalyst capable of achieving high lactic acid yields from glucose in a fluidized bed reactor. Hence, the development of a heterogeneous catalyst usable in a continuous reactor, here a fluidized bed reactor, is the next step to achieve the potential of a catalytic process to transform biomass sugars in lactic acid.

Previous studies have shown that Lewis acidic functionalized Beta zeolites are the most promising heterogeneous catalyst for such reaction. A two-step synthetic method was developed to obtain functionalized and fluidizable catalysts. First, Beta zeolites are treated with concentrated nitric acid at 100 °C for 24 hours to remove the framework aluminum species. Sn or Zn are then grafted to the vacant sites by incipient wetness impregnation, which results in a uniform distribution of metals without the formation of extra-structural metallic species. Zeolites are then included in a synthesis gel containing silica gel beads, an oxide of Al, Sn or Zn, NaOH, alkali salts and TEAOH which serves as the binder during the agglomeration. The gel formed is spray dried, which grafts the zeolites and the metal oxides on the silica beads, resulting in the formation of a catalyst functionalized and fluidizable.

The reactions of glucose in the fluidized catalytic bed reactor obtained a lactic acid yield of 30.0 % after 30 min of reaction at 180 °C for a catalyst composed of Zn-Beta zeolites and Al₂O₃ grafted onto the silica gel. A lactic acid yield of 34.8 % was also measured for a catalyst composed of Al-Beta zeolites and Al₂O₃ grafted on silica gel after 30 min of reaction at 180 °C. After these 30 min of reaction, the catalysts lose almost all their activity, due to the adsorption of water and the formation of coke and humins. Despite the relatively high yields obtained with the two most efficient catalysts, more development and optimization studies have to be done in order to scale-up a catalytic reactor obtaining a sufficient lactic acid yield from biomass sugars to achieve profitability.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE	iii
REMERCIEMENTS	iv
RÉSUMÉ	v
ABSTRACT	vii
TABLE DES MATIÈRES	viii
LISTE DES TABLEAUX	x
LISTE DES FIGURES	xi
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xiii
LISTE DES ANNEXES	xiv
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
1.1 Contexte et problématique	1
1.1.1 Industrie laitière	1
1.1.2 Biopolymères	2
1.1.3 Acide lactique	2
1.2 Objectifs de recherche	6
1.3 Plan du mémoire	6
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE	7
2.1 Du lactose à l'acide lactique	7
2.1.1 Mécanisme général	7
2.1.2 Catalyse homogène	8
2.1.3 Catalyse hétérogène	12
2.2 Synthèse des zéolites	16
2.3 Fonctionnalisation des zéolites	17
2.4 Réacteurs à lit fluidisé	19
2.5 Augmentation de la taille des particules	20

CHAPITRE 3	Matériel et méthodes	26
3.1	Réactifs	26
3.2	Synthèse des catalyseurs	26
3.3	Réactions en lit fluidisé	27
3.4	Caractérisation	29
CHAPITRE 4	Résultats et discussion	31
4.1	Montage expérimental	31
4.1.1	Calibration de la pompe	31
4.1.2	Détermination du débit d'injection	32
4.1.3	Détermination du débit de fluidisation	32
4.2	Préparation des catalyseurs	34
4.2.1	Fonctionnalisation des zéolites	34
4.2.2	Synthèse et caractérisation des catalyseurs	36
4.2.3	Optimisation de la méthode de séchage à pulvérisation	38
4.2.4	Effet de la topologie	39
4.3	Réactions	39
CHAPITRE 5	CONCLUSION	49
5.1	Synthèse des travaux	49
5.2	Limitations de la solution proposée	50
5.3	Améliorations futures	51
RÉFÉRENCES		53
ANNEXES		70

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1	Paramètres et résultats de l'analyse techno-économique du procédé catalytique proposé par Saulnier-Bellemare et al. (2021), en comparaison avec le procédé biotechnologique proposé par Manandhar et al. (2020).	4
Tableau 2.1	Performance catalytique des bases solubles	10
Tableau 2.2	Performance catalytique des sels solubles	22
Tableau 2.3	Performance catalytique des oxides métalliques	23
Tableau 2.4	Performance catalytique des catalyseurs greffés sur des supports de carbone et des MOFs	24
Tableau 2.5	Performance catalytique des zéolites	25
Tableau 4.1	Analyse de la variance de la proportion d'aluminium dans les zéolites selon la concentration d'acide nitrique, la température et le temps de traitement	35
Tableau 4.2	Analyse de la variance de la proportion de silice dans les zéolites selon la concentration d'acide nitrique, la température et le temps de traitement	36
Tableau A.1	Résultats de la déalumination en fonction des différents paramètres par fluorescence à rayons X (XRF)	70
Tableau A.2	Résultats de l'analyse des zéolites fonctionnalisés par fluorescence à rayons X (XRF)	70
Tableau A.3	Résultats de l'analyse des catalyseurs par fluorescence à rayons X (XRF)	71
Tableau A.4	Résultats de l'analyse des catalyseurs après les réactions à 220 °C par fluorescence à rayons X (XRF)	71

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Schéma-bloc du procédé biotechnologique de production d'acide lactique à partir de perméat de lactosérum. Adapté de «Techno-Economic Analysis of Bio-Based Lactic Acid Production Utilizing Corn Grain as Feedstock», par Manandhar, A. et Shah, A., 2020, <i>Processes</i> , 8(2), 199, (https://doi.org/10.3390/pr8020199). CC BY.	4
Figure 1.2	Schéma-bloc du procédé catalytique de production d'acide lactique à partir de perméat de lactosérum.	4
Figure 1.3	Applications industrielles de l'acide lactique. De <i>Biotechnology in the chemical industry</i> , par Lazonby, J., Waddington, D. 2013, Nom du site Web (https://www.essentialchemicalindustry.org/?start=4). © 2013 par Lazonby, J., Waddington, D. Reproduit avec permission.	5
Figure 2.1	Mécanisme de transformation du glucose en acide lactique	7
Figure 2.2	Mécanisme de dégradation du glucose en conditions hydrothermales	8
Figure 2.3	Mécanisme d'isomérisation du glucose catalysée par une base de Brønsted	9
Figure 2.4	Mécanisme de décomposition de l'acide lactique catalysée l'hydroxyde de barium	10
Figure 2.5	Mécanisme de décomposition rétro-aldol du fructose catalysée par la conjugaison double à un oxyde métallique	13
Figure 2.6	Mécanisme de fonctionnalisation des zéolites aluminosilicates en stannosilicates	18
Figure 3.1	Séchoir à pulvérisation TP-S15 Xi'An Toption Instrument Co. Ltd.	28
Figure 3.2	Montage expérimental du réacteur à lit fluidisé (sans le condenseur)	29
Figure 4.1	Courbe de calibration de la pompe	31
Figure 4.2	Graphiques de perte de charge selon la vitesse de gaz de fluidisation a) Al/Al, $U_{mf}=16,1$ cm/min, $\rho_{app}=0.2670$ g/mL, b) Al/Sn, $U_{mf}=18,6$ cm/min, $\rho_{app}=0.2232$ g/mL, c) Al/Zn, $U_{mf}=16,1$ cm/min, $\rho_{app}=0.2897$ g/mL, d) Sn/Al, $U_{mf}=23.6$ cm/min, $\rho_{app}=0.2360$ g/mL, e) Zn/Al, $U_{mf}=17,4$ cm/min, $\rho_{app}=0.2770$ g/mL, f) Zn/Zn, $U_{mf}=13,6$ cm/min, $\rho_{app}=0.2783$ g/mL	33
Figure 4.3	Graphique des valeurs prédites en fonction des valeurs des résidus	35
Figure 4.4	Graphique de diffraction aux rayons X (XRD), a) Sn/Al, b) Al/Sn, c) Sn/Sn	44

Figure 4.5	Distribution de taille de particules, a) Al/Al, b) Al/Sn, c) Al/Zn, d) Sn/Al, e) Zn/Al, f) Zn/Zn, g) Sn/Sn, h) Al/Al avec Ludox comme source de silice, i) Al/Al avec un séchage par pulvérisation à 240 °C, j) Al/Al avec des zéolites Y, k) Al/Al avec des zéolites MOR	45
Figure 4.6	Vue au microscope à 742.5x, a) Al/Al, b) Al/Sn, c) Al/Zn, d) Sn/Al, e) Zn/Al, f) Zn/Zn, g) Sn/Sn, h) Al/Al avec Ludox comme source de silice, i) Al/Al avec un séchage par pulvérisation à 240 °C, j) Al/Al avec des zéolites Y, k) Al/Al avec des zéolites MOR	46
Figure 4.7	Graphique de diffraction aux rayons X (XRD), a) Zéolites Beta commerciaux, b) Al/Al	47
Figure 4.8	Catalyseurs récupérés après 180 min de réaction à 220 °C	48
Figure B.1	Graphique de calibration du glucose (a) et de l'acide lactique (b) . . .	72
Figure C.1	Résultats de l'analyse par HPLC des produits liquides avec le catalyseur Al/Al à 220 °C	73

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

CCEC	Congrès Canadien de Génie Chimique
DFT	Density Functional Theory
DHA	Dihydroxyacétone
HPLC	Chromatographie liquide à haute performance
LA	Acide lactique
MOF	Structure métallo-organique
PHA	Polyhydroxyalkanoate
PLA	Acide polylactique
PSD	Distribution de taille de particules
TEAOH	Triéthyl ammonium hydroxyde
TEOS	Triéthyl ortho-silicate
TPAOH	Tripentyl ammonium hydroxyde
VAN	Valeur Actualisée Nette
XRD	Diffraction à Rayons-X
XRF	Fluorescence à Rayons-X

LISTE DES ANNEXES

Annexe A	Résultats des analyses par XRF	70
Annexe B	Calibration du HPLC pour l'acide lactique et le glucose	72
Annexe C	Reproductibilité des tests catalytiques	73

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Contexte et problématique

1.1.1 Industrie laitière

L'industrie laitière au Québec compte pour 5,3 G \$ du PIB de la province, en plus de générer 64 836 emplois en 2020, apportant une vitalité économique aux régions. 116 usines sont réparties dans la province pour transformer le lait en produits à valeur ajoutée via différents traitements [1]. La production de fromage et de yogourt comprend une étape de coagulation du lait, qui consiste en la dénaturation de la caséine, une protéine qui stabilise l'émulsion des globules gras et des micelles de caséine dans le lactosérum. La déstabilisation de cette émulsion forme un précipité solide, qui est utilisé pour produire du fromage et du yogourt. Cela laisse une large fraction liquide, le lactosérum. De 80 à 90 % du lait entrant une usine de production fromagère est transformé en lactosérum [2]. Le lactosérum est un déchet liquide composé à 94 % d'eau, 4-5 % de lactose, 1 % de protéines et des traces de minéraux. Le pH du lactosérum varie selon sa provenance, allant de 4,5 à 6,5. Une unité d'ultrafiltration sépare les protéines, qui sont ensuite séchées et vendues sous forme de concentrés de protéines pour la nutrition sportive [3]. Les perméats de l'ultrafiltration sont souvent séchés puis vendus à moins de 1 \$/kg lactose pour l'alimentation porcine, ou encore simplement traités comme une eau usée, à perte. Le perméat de lactosérum est un polluant organique, car celui-ci a un grand impact environnemental potentiel dû à ses hautes demandes chimique et biologique en oxygène [3]. On estime la production canadienne annuelle de perméat de lactosérum à 1,6 milliards de litres [4]. Dû à l'augmentation de la demande pour les produits de lait coagulé, les volumes de lactosérum produits annuellement augmentent de 1 à 2 % chaque année [2]. De plus, l'intérêt grandissant pour certains produits comme le yogourt grec augmente la production de lactosérum acide, un type de lactosérum à plus bas pH plus difficile à traiter par les procédés classiques. Seules quelques usines de valorisation de perméats de lactosérum existent dans le monde, notamment celle construite par Cellulac en 2014 qui transforme le lactosérum en acide lactique par fermentation, à hauteur de 20 000 tonnes d'acide lactique par année [5]. D'autres procédés de valorisation produisent notamment des produits alimentaires, mais ces produits ne rencontrent pas de demande suffisante pour valoriser l'ensemble du lactosérum disponible [2]. C'est donc un courant de matière très peu valorisé qui représente une source de biomasse considérable pour la production de grandes quantités de produits, puisque le lactose qui le contient est disponible et abondant.

1.1.2 Biopolymères

Pour réduire la dépendance que nos sociétés entretiennent envers les ressources fossiles, des alternatives doivent se développer à grande échelle pour les remplacer. Parmi ces alternatives, l'utilisation des bioplastiques a un haut potentiel de croissance. En effet, des 335 millions de tonnes de plastiques produits en 2018, seulement 1 % de celles-ci étaient de source biologique, alors que de nombreux types de bioplastiques ont des propriétés mécaniques et optiques suffisamment intéressants pour être utilisés à grande échelle. Si leur utilisation demeure pour l'instant marginale, le taux de croissance global annuel du marché de bioplastiques a été de 18 % en 2022, et ce taux est prévu de rester entre 10 et 20 % jusqu'en 2030, conditionnellement au maintien du support politique observé jusqu'à maintenant [6]. Cette croissance du marché est portée par une demande accrue pour des plastiques de qualité supérieure, ainsi qu'un intérêt public pour les produits biodégradables.

65 % des bioplastiques produits mondialement sont utilisés pour l'emballage. Les polymères de source biologique utilisés en emballage sont majoritairement les polyhydroxyalkanoates (PHAs), le polyéthylène biosourcé ainsi que l'acide polylactique (PLA). Ce dernier soulève l'intérêt grâce à ses propriétés optiques et mécaniques comparables au polyéthylène pour certains grades de plastique, son coût entre 2 et 3 \$/kg (Bosk bioproducts, communication personnelle), ainsi que sa capacité à être intégré à des mélanges de polymères qui améliorent ses propriétés [7]. De fait, la taille de son marché est prévu de passer de 0.79 G\$ à 1.8 G\$ entre 2020 et 2025, suivant un taux de croissance global annuel de 17,4 %. La croissance du marché du PLA est toutefois retenue par des prix de monomères volatiles. La disponibilité des monomères à partir de biomasse est aussi un enjeu pour le développement de l'industrie des biopolymères [8]. Ainsi, il existe un réel besoin de produire des monomères biosourcés en grande quantité et à faible coût pour soutenir la croissance du marché des biopolymères.

1.1.3 Acide lactique

L'acide lactique (LA), le monomère du PLA, peut être produit à partir de cyanure d'hydrogène et d'acétaldéhyde, mais cette voie est coûteuse et repose sur l'utilisation de ressources fossiles. Le LA peut aussi être synthétisé à partir de saccharides communs issus de la biomasse. La transformation de ces sucres de biomasse en acide lactique est typiquement faite par fermentation [9]. Un procédé biotechnologique typique, tel que proposé par Manandhar et al. (2020), se compose d'une unité d'hydrolyse enzymatique, puis d'un fermenteur à levures. De la chaux neutralise le bouillon de fermentation à mesure que le LA est formé, produisant du lactate de calcium. Une unité de ré-acidification par ajout d'acide sulfurique est nécessaire pour remettre le produit sous forme d'acide lactique. L'utilisation de chaux et d'acide forts

est la cause de 40 % des émissions de gaz à effet de serre du procédé [10]. D'autres agents de neutralisation que la chaux peuvent être utilisés, tels que du $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et du $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, mais leur application résulte en des performances économiques semblables à la chaux [11]. Une distillation réactive suivie d'une unité de séchage sépare et purifie l'acide lactique des sous-produits et de l'eau, complétant le procédé (Figure 1.1) [12]. En plus des unités de neutralisation et réacidification, les procédés de fermentation voient leurs coûts d'investissement et d'opération plombés par des temps de réaction élevés (>20 h) et de hautes dépenses pour l'achat des enzymes.

Une étude techno-économique menée en 2021 et présentée au Congrès Canadien de Génie Chimique à Montréal (CCEC) a démontré qu'un procédé catalytique produisant de l'acide lactique à partir d'un courant de perméat de lactosérum est potentiellement plus rentable qu'un procédé biotechnologique remplissant la même fonction (Tableau 1.1). Le procédé catalytique proposé est composé d'une unité réactionnelle comprenant un CSTR réalisant l'hydrolyse du lactose en condition acide, ainsi que d'un réacteur catalytique subséquent transformant les monosaccharides en acide lactique. Une unité d'osmose inverse et de nanofiltration sépare l'acide lactique des sous-produits et d'une majorité de l'eau, alors qu'une unité d'évaporation à basse pression purifie l'acide lactique jusqu'à une pureté de 99 % (Figure 1.1) [13].

L'analyse économique démontre que, en assumant un rendement catalytique des monosaccharides à l'acide lactique de 65 %, les coûts de production sont 17 % plus bas que pour le procédé biotechnologique, et le temps de retour sur investissement diminue de 5 à 3 ans en passant à un procédé catalytique (Tableau 1.1). Bien que ces résultats émanent de l'étude d'un procédé à un stade de développement bas, ils montrent un réel potentiel économique en faveur d'un procédé catalytique. Puisque le procédé catalytique comprend des unités en plus petit nombre et plus compactes que le procédé biotechnologique, celui-ci est plus adapté au traitement de la biomasse. En effet, la biomasse comme matière première est caractérisée par sa répartition en plusieurs petits lieux de production. Cela favorise l'implémentation de procédés in situ intensifiés, plutôt que des usines à grande capacité qui entraînent des coûts de transport de matière première élevés. La possibilité d'implémenter un procédé catalytique directement sur une usine de production de lactosérum serait donc à considérer lorsque le projet aura atteint une maturité plus élevée.

Les réactions catalytiques menant vers le LA produisent un mélange racémique de LA, à l'instar des procédés de fermentation qui donnent typiquement une forte majorité de L-LA ou de D-LA, dépendamment de l'espèce bactérienne utilisée. *Lactobacillus helveticus*, par contre, produit du D,L-LA, tout comme les procédés catalytiques. Le D,L-LA polymérise en PDLLA, qui est un polymère amorphe, contrairement aux PLLA et PDLA qui possèdent des

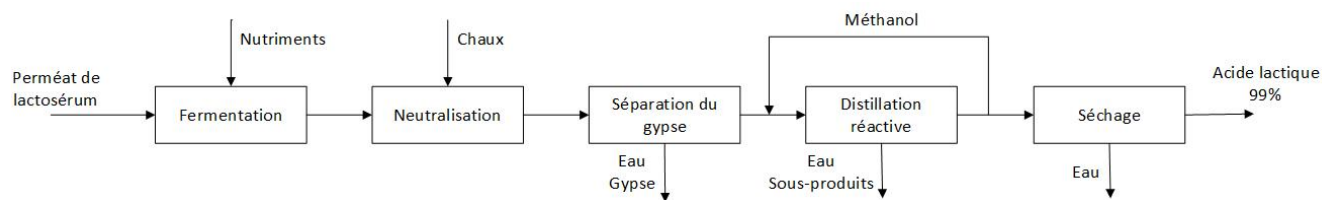


FIGURE 1.1 Schéma-bloc du procédé biotechnologique de production d'acide lactique à partir de perméat de lactosérum. Adapté de «Techno-Economic Analysis of Bio-Based Lactic Acid Production Utilizing Corn Grain as Feedstock», par Manandhar, A. et Shah, A., 2020, *Processes*, 8(2), 199, (<https://doi.org/10.3390/pr8020199>). CC BY.

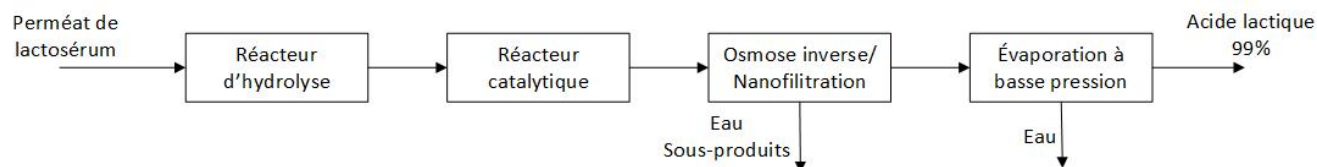


FIGURE 1.2 Schéma-bloc du procédé catalytique de production d'acide lactique à partir de perméat de lactosérum.

structures cristallines. Conséquemment, le PDLLA dissocie plus rapidement que les autres PLA, le rendant idéal pour des applications biomédicales [14]. En plus de son utilisation pour la production de PLA, l'acide lactique est utilisé dans l'industrie agroalimentaire comme agent acidifiant. D'autres applications existent dans les domaines cosmétiques et pharmaceutiques, mais celles-ci sont plus marginales (Figure 1.3). Jusqu'à maintenant, les catalyseurs ayant été testés pour les réactions de sucres de biomasse en acide lactique ont presque tous été testés dans des réacteurs batch. Plusieurs d'entre eux atteignent des rendements supérieurs à 65 % d'acide lactique avec une bonne réutilisabilité, ce qui motive le développement d'un catalyseur

TABLEAU 1.1 Paramètres et résultats de l'analyse techno-économique du procédé catalytique proposé par Saulnier-Bellemare et al. (2021), en comparaison avec le procédé biotechnologique proposé par Manandhar et al. (2020).

Paramètre	Procédé catalytique	Procédé biotechnologique
Quantité de matière première entrante (t/an)	20 000	300 000
Coût d'achat des matières premières (\$/t)	530	530
Quantité d'acide lactique produite (t/an)	10 000	100 000
Prix de vente de l'acide lactique (\$/t)	2 500	2 500
Coûts d'investissement (\$/t LA)	1500	1300
Coûts de production (\$/t LA)	1750	2100
Temps de retour sur investissement (années)	3	5

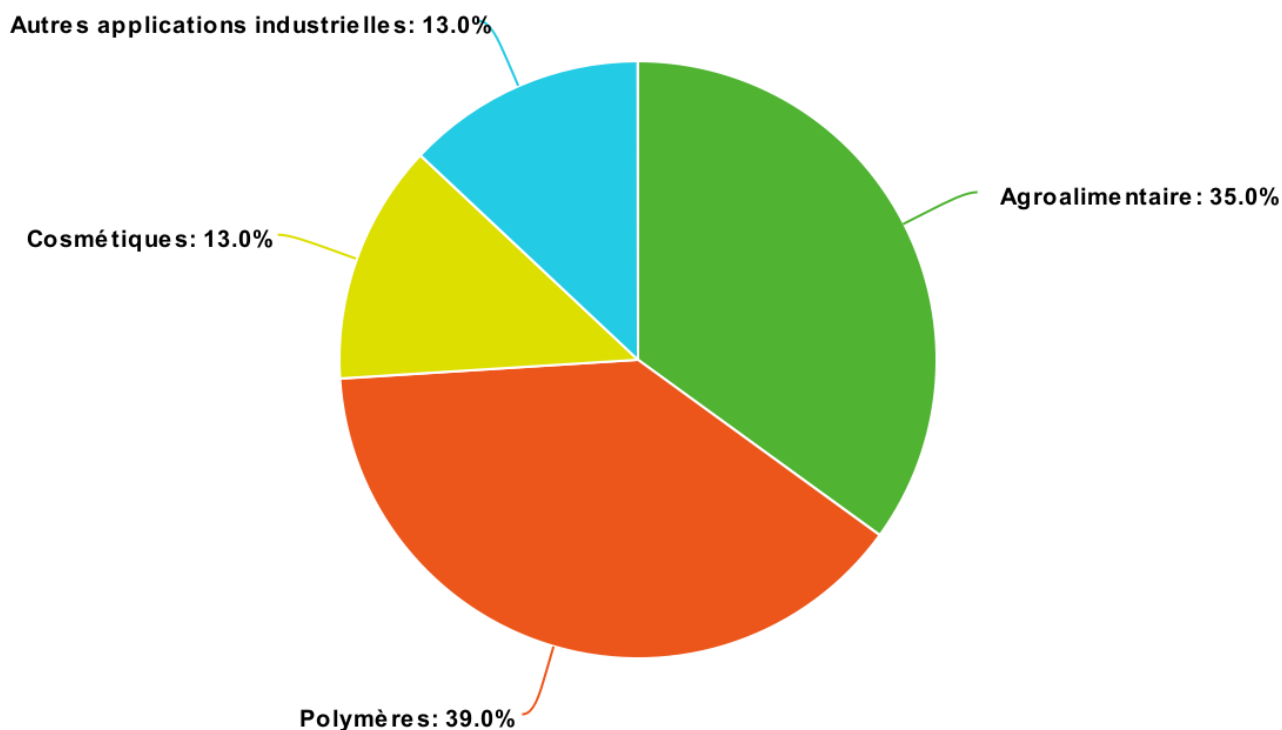


FIGURE 1.3 Applications industrielles de l'acide lactique. De *Biotechnology in the chemical industry*, par Lazonby, J., Waddington, D. 2013, Nom du site Web (<https://www.essentialchemicalindustry.org/?start=4>). © 2013 par Lazonby, J., Waddington, D. Reproduit avec permission.

hétérogène capable de promouvoir la production d'acide lactique à un haut rendement à partir de sucres de biomasse dans un réacteur continu afin de réaliser le potentiel économique du procédé catalytique. Dans le procédé catalytique modélisé pour l'étude techno-économique, le réacteur catalytique fait réagir le glucose et le galactose en acide lactique, alors que l'hydrolyse du lactose se déroule dans un autre réacteur. La présente étude se penche donc sur la réaction des monosaccharides en acide lactique par voie catalytique.

1.2 Objectifs de recherche

L'objectif général est de **développer un catalyseur hétérogène capable de promouvoir la réaction du glucose en acide lactique dans un réacteur à lit fluidisé**. Les objectifs spécifiques sont :

1. Sélectionner les catalyseurs les plus prometteurs pour les réactions du glucose en acide lactique ;
2. Synthétiser les catalyseurs afin qu'ils puissent être utilisés en lit fluidisé ;
3. Identifier le catalyseur offrant les meilleures performances en lit fluidisé à des températures optimales.

1.3 Plan du mémoire

Le chapitre 2 du mémoire présente une revue de littérature des catalyseurs ayant été testés pour les réactions de sucres de biomasse en lactates. Il comprend aussi une revue critique des méthodes de synthèse et de fonctionnalisation des zéolites, afin d'offrir les connaissances de base pour sélectionner les catalyseurs et la méthode pour les fabriquer. Un rappel des principes de fluidisation et des méthodes d'augmentation de taille des particules complètent ce chapitre. Le protocole expérimental, autant pour la synthèse des catalyseurs que pour le déroulement des réactions et la caractérisation des échantillons se retrouvent dans le chapitre 3. Le chapitre 4 est dédié aux résultats, autant au niveau des caractéristiques des catalyseurs développés que de leur capacité à faire réagir le glucose dans un réacteur à lit fluidisé. Ce chapitre analyse et discute de ces résultats afin d'en tirer des conclusions qui éclairent sur l'identité du catalyseur offrant les meilleures performances pour la promotion de la réaction du glucose en acide lactique parmi ceux testés. Finalement, le chapitre 5 résume le présent travail, tout en proposant des améliorations et des lignes directrices pour de futurs travaux.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Du lactose à l'acide lactique

2.1.1 Mécanisme général

Le lactose se transforme en acide lactique (LA) selon un mécanisme en cinq étapes. D'abord, un acide de Brønsted hydrolyse le lactose pour former du glucose et du galactose. L'hydrolyse du lactose consiste en le clivage du lien β unissant les deux monosaccharides, qui est une réaction lente. Celle-ci se déroule typiquement à des températures entre 140 et 200 °C afin d'atteindre l'énergie d'activation nécessaire à la réaction, sans dégrader rapidement les monosaccharides générés [15]. Le galactose, un épimère du glucose au 4e carbone, réagit d'une façon analogue au glucose, mais généralement moins rapidement que celui-ci dû à des répulsions stériques entre les groupements hydroxydes aux carbones C5 et C6 [16]. Par souci de concision, seules les réactions du glucose seront décrites ici. Le mécanisme de transformation du glucose en LA passe d'abord par l'isomérisation du glucose en fructose. Ensuite, le fructose subit une réaction lente de rétro-aldol produisant un équilibre de dihydroxyacétone (DHA) et de glycéraldéhyde, tous deux possédant 3 carbones. Le DHA se transforme en pyruvaldéhyde par déshydratation, qui se réhydrate rapidement pour former l'acide lactique (Figure 2.1).

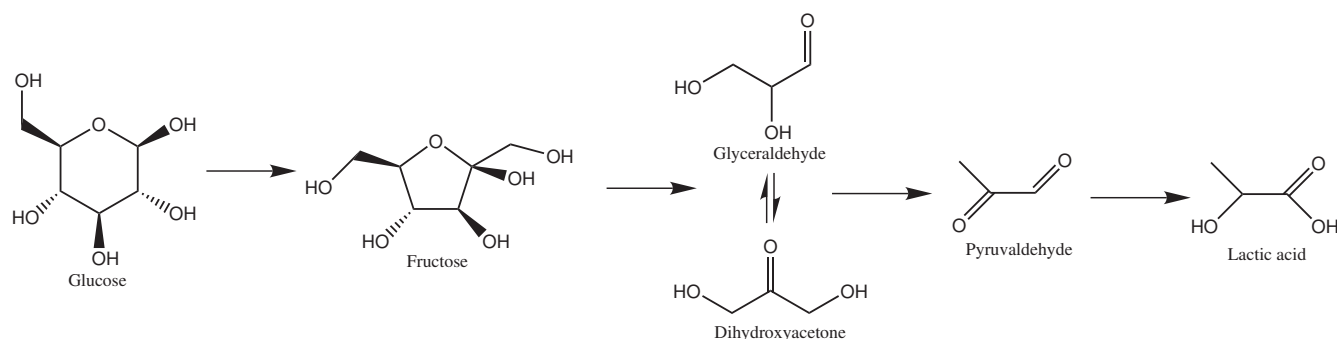


FIGURE 2.1 Mécanisme de transformation du glucose en acide lactique

Dans des solutions aqueuses, la haute température dissocie l'eau en ions OH^- et H^+ , suivant une constante d'ionisation K_W . La valeur de $\text{p}K_W$ dépend essentiellement de la différence de potentiel chimique entre l'eau pure et ses ions, elle-même contrôlée par la densité du milieu et son énergie interne. Les ions hydroniums et hydroxydes formés agissent comme des acides et bases de Brønsted, leur conférant un potentiel catalytique [17].

Le glucose, de même que les autres sucres issus de la biomasse, est une espèce réactive

à haute température. Lorsque exposé à l'eau à plus de 160 °C, le glucose se décompose partiellement par une réaction de rétro-aldol, produisant de l'érythrose (4 carbones) et du 1,2-éthènediol (2 carbones). Le 1,2-éthènediol se transforme rapidement en glycolaldéhyde, alors que l'érythrose isomérise en érythrulose, qui est plus stable thermodynamiquement [18]. Par contre, en conditions supercritiques, une partie de l'érythrulose subit une deuxième réaction de rétro-aldol, résultant en deux molécules de glycolaldéhyde (Figure 2.1). En conditions subcritiques, une majorité d'érythrulose est formée en équilibre avec l'érythrose en présence d'une petite quantité de glycolaldéhyde [19]. Dans des conditions basiques, le glycolaldéhyde réagit partiellement en acide lactique pour obtenir un rendement de 28,1 % à 300 °C, 0,75 M de NaOH [20].

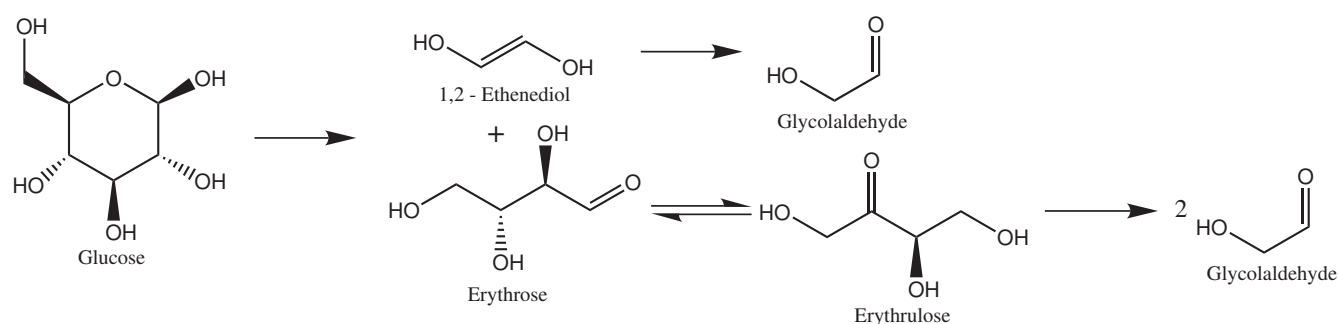


FIGURE 2.2 Mécanisme de dégradation du glucose en conditions hydrothermales

2.1.2 Catalyse homogène

Bien que le but de la présente étude est de concevoir un catalyseur hétérogène utilisable en lit fluidisé, l'étude des catalyseurs homogènes pour la réaction du glucose en acide lactique identifie les propriétés intrinsèques d'un catalyseur approprié. Un premier mécanisme réactionnel est catalysé par des bases de Brønsted. Ainsi, les ions OH^- émanant de la mise en solution de bases solubles catalysent toutes les étapes de transformation du glucose en acide lactique. En effet, un ion hydroxyde assiste le transfert de proton du C2 au C1 nécessaire à l'isomérisation du glucose suite à l'ouverture de son cycle (Figure 2.3). Une fois le fructose formé, un OH^- déprotonne le groupement hydroxyle sur le carbone C3, induisant la décomposition rétro-aldol du fructose. La présence de OH^- catalyse aussi la transformation rapide du dihydroxyacétone en acide lactique.

La solubilité des bases est un paramètre important pour optimiser les performances catalytiques. En effet, Shen et al. (2009) ont fait réagir de la glycérine en présence de 1,25 M de KOH (solubilité de 122 g/L), de NaOH (solubilité de 109 g/L) et de LiOH (solubilité de 13

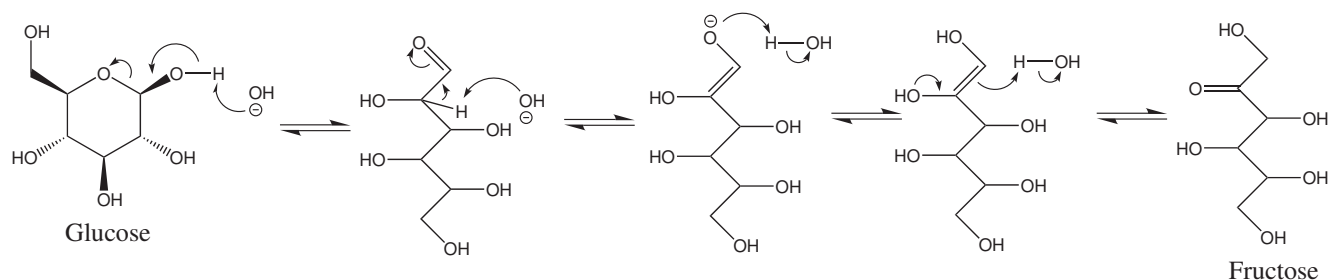


FIGURE 2.3 Mécanisme d'isomérisation du glucose catalysée par une base de Brønsted

g/L), pour observer que les rendements en acide lactique suivent la séquence de solubilité avec respectivement 90 % LA pour KOH, 87 % LA pour NaOH et 81 % LA pour LiOH à 300 °C en 90 min [21]. La même tendance a été observée pour d'autres carbohydrates et d'autres concentrations de catalyseur [22, 23]. Dans le cas des polysaccharides, ceux-ci se dégradent lentement en monosaccharides à haute température, ce qui diminue l'effet de la solubilité sur les rendements d'acide lactique [24].

Les bases alcalino-terreuses libèrent, lors de leur solubilisation, un cation divalent, qui se coordine avec deux oxygènes des réactifs dans un mode de coordination bidentate. Cette coordination stabilise les états de transition et polarise le substrat, ce qui accélère les différentes étapes réactionnelles. De fait, de plus hauts rendements en acide lactique sont observés avec des bases divalentes que des bases monovalentes (Tableau 2.1) [25–27]. Toutefois, un ratio des concentrations de bases/substrats plus grand que 2 induit la dimérisation du DHA qui se polymérise par la suite pour former des humines, qui sont des produits insolubles de couleur brune [28–30]. Le $\text{Ba}(\text{OH})_2$ est la base la plus active pour les réactions vers l'acide lactique de par sa force et sa solubilité, qui sont les plus hautes de la série des bases alcalino-terreuses [21, 31]. Toutefois, il se complexe avec l'acide lactique, formant ainsi du lactate de barium. L'attaque nucléophile du OH^- sur le complexe formé complète la décomposition de l'acide lactique en acide formique et en acide acétique (Figure 2.4). Combiner le $\text{Ba}(\text{OH})_2$ avec du $\text{Ca}(\text{OH})_2$, qui est moins alcalin et moins soluble, crée un système catalytique de contrôle-relâchement des ions OH^- . En effet, le $\text{Ba}(\text{OH})_2$ fournit l'alcalinité et les cations pour promouvoir la réaction du glucose à l'acide lactique, alors que le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ contrôle l'alcalinité totale du système en se dissociant et en se reformant. De plus, le Ca^{2+} a plus d'affinité avec l'acide lactique, ce qui forme du lactate de calcium, qui est plus stable que le lactate de barium, ce qui résulte en une augmentation du rendement d'acide lactique (Tableau 2.1) [31]. L'usage de milieux réactionnels très basiques vient toutefois avec des enjeux de sécurité, ainsi que des coûts élevés qui réduisent l'attrait des bases solubles à l'échelle industrielle.

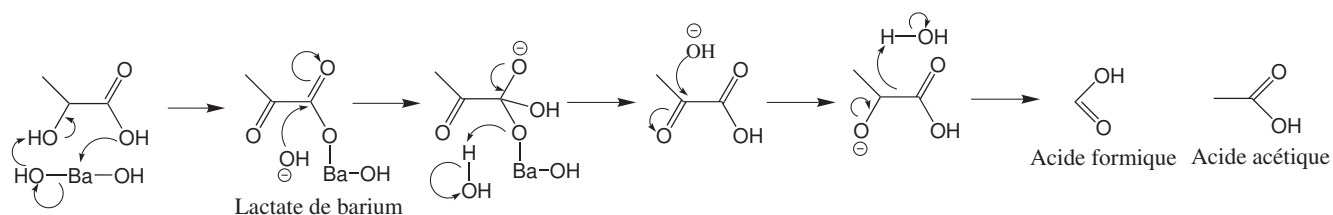


FIGURE 2.4 Mécanisme de décomposition de l'acide lactique catalysée l'hydroxyde de barium

TABLEAU 2.1 Performance catalytique des bases solubles

#	Réactif	Catalyseur	Conditions	Conversion	Rendement en LA	Réf.
1	Cellulose	1.75 M NaOH	200 °C 60 min	N/A	17	[32]
2	Glucose	2.5 M NaOH	300 °C 1 min	N/A	27	[23]
3	Glucose	2.5 M NaOH	300 °C 1.5 min	N/A	43	[22]
4	Glycérine	1.25 M KOH	300 °C 90 min	100	90	[21]
5	Grains de maïs	0.7 M Ca(OH) ₂	300 °C 30 min	N/A	45	[33]
6	DHA	1.1 M Ca(OH) ₂	25 °C 300 min	100	59	[29]
7	Glucose	0.1 M Ba(OH) ₂	250 °C 3 min	N/A	57	[26]
8	Glucose	0.15 M Ba(OH) ₂ 0.5 M Ca(OH) ₂	60 °C 12 h	100	43	[31]

L'étude des propriétés catalytiques des sels révèle l'activité des cations métalliques. En effet, les rendements d'acide lactique à partir de sucres sont affectés par l'acidité de Lewis du cation [34], sa capacité d'hydratation et son mode de coordination avec le substrat [35]. Typiquement, le cation métallique se coordonne avec le substrat par un mode bidentate, ce qui polarise le substrat et stabilise les états de transition [36]. Deng et al. (2018) ont obtenu un rendement d'acide lactique de 81 % à partir de glucose avec un mélange équimolaire de Sn(II) et de Al(III). Le Al(III), possédant une forte acidité de Lewis, catalyse l'isomérisation du glucose et la transformation du DHA vers l'acide lactique. Dû à sa trivalence, le Al(III) se coordonne avec une molécule de solvant en plus de deux atomes d'oxygène du substrat. Cela polarise les substrats et augmente les performances catalytiques [35]. Le Sn(II), de par son acidité de Lewis modérée, catalyse la décomposition du fructose en intermédiaires

C3, ce qui a notamment pour effet de minimiser la concentration instantanée de fructose. Cette diminution de la concentration instantanée de fructose inhibe les réactions lentes de déshydratation, qui produisent des humines et réduisent les rendements en LA. L'acidité de Lewis du Sn découle de ses orbitales d vides qui interagissent facilement avec des paires d'électrons s_2 [37]. Pb(II) possède une configuration électronique similaire qui lui confère l'acidité de Lewis suffisante pour faire réagir le glucose en LA. Pour Pb(II), des calculs de DFT ont identifié une préférence énergétique de Pb-OH sur Pb^{2+} pour la catalyse du glucose, montrant l'importance des interactions avec le solvant. Cette addition du groupement -OH sur Pb^{2+} augmente la polarisation du substrat induite par sa coordination avec le catalyseur [38]. L'interaction du catalyseur avec le solvant peut aussi mener à la déprotonation du solvant, tel qu'observé par Zhou et al. (2014) avec le $SnCl_4$ [39]. Cette déprotonation génère de l'acidité de Brønsted, qui catalyse la déshydratation du fructose en 5-HMF, diminuant donc les rendements de LA. L'ajout d'une base forte neutralise l'acidité de Brønsted, ce qui a fait passer les rendements de LA de 28 % à 47 % [39]. La neutralisation de l'acidité de Brønsted se produit aussi avec des sels possédant de la basicité intrinsèque, tel que les sels de Zn. En effet, en plus de promouvoir toutes les étapes de réaction vers l'acide lactique, Wang et al. (2017) ont observé une inhibition de la dimérisation du DHA menant à la formation d'humines lorsque du $ZnCl_2$ est utilisé au lieu d'autres sels moins basiques [40].

Les sels de lanthanides interagissent avec le solvant pour former des complexes octaédriques qui forment des liens hydrogène avec les substrats, stabilisant donc les états de transition des réactions catalysées par l'acidité de Lewis des cations métalliques [41–43]. Ainsi, des rendements de LA de 91 % à partir de cellulose et de 97 % à partir de glucose ont été observés en présence de $ErCl_3$, les plus hauts rendements observés à notre connaissance (Tableau 2.2) [44, 45]. Les triflates de lanthanides offrent une haute acidité de Lewis et une haute solubilité dans l'eau, faisant d'eux des catalyseurs atteignant des rendements de LA de plus de 70 % à partir du glucose. À des températures plus élevées que 180 °C, la formation d'humines est plus présente dû à l'acidité de Brønsted qui vient de l'autoprotolyse de l'eau, ce qui diminue les rendements à partir de monosaccharides [46]. Cette acidité de Brønsted résultant de l'autoprotolyse de l'eau catalyse toutefois l'hydrolyse des polysaccharides, pour lesquels les rendements maximaux de LA sont observés entre 200 et 220 °C (Tableau 2.2) [47, 48]. Les rendements de LA sont inversement proportionnels au rayon ionique des lanthanides, dû à une augmentation de la capacité de liaison entre le lanthanide et les groupements hydroxyl du glucose à mesure que le rayon ionique diminue [47, 48]. Ainsi, le $Er(OTf)_3$ est le triflate de lanthanide le plus actif (Tableau 2.2). Les groupements triflates augmentent la stabilité du catalyseur dans l'eau, conférant donc une réutilisabilité du catalyseur [47, 49]. Kim et al. (2020) ont greffé du $La(OTf)_3$ sur du SiO_2 pour rendre ce catalyseur hétérogène, mais la

formation d'une grande quantité de coke et du lessivage des métaux ont été détectés, menant à une faible réutilisabilité du catalyseur [50]. Il en va de même pour les autres métaux rares, pour lesquels les performances catalytiques se transposent mal en catalyse hétérogène, dû à la formation de coke et au lessivage rapide des métaux.

2.1.3 Catalyse hétérogène

Au rang des catalyseurs hétérogènes, les oxydes de métaux présentent l'avantage d'être faciles à utiliser dans une large gamme de conditions. Leur activité catalytique peut être expliquée de plusieurs façons. D'abord, certains oxydes métalliques ont pour effet de déprotonner l'eau, ce qui a pour effet de générer des ions OH^- qui agissent comme des bases de Brønsted [52,53]. Les espèces métalliques à la surface de la structure cristalline agissent aussi comme des acides de Lewis [54,55]. Les atomes d'oxygène vicinaux aux espèces métalliques à la surface de la structure sont aussi des sites actifs, ce qui induit une conjugaison des substrats aux deux sites actifs à la surface des oxydes métalliques (Figure 2.5) [56–58]. Ces sites actifs promeuvent toutes les étapes de réaction du glucose jusqu'à l'acide lactique [59,60]. Une conjugaison bidentate avec le métal a été proposé pour le ZnO , qui contient des sites basiques et acides de Lewis, atteignant ainsi un rendement de 41,5 % à partir de glucose à 200 °C [61]. La coopération des sites acides et basiques a aussi été remarqué pour le Al_2O_3 , pour qui la conjugaison entre le substrat et les deux sites -Al- et -O- a été identifiée comme la conjugaison la plus énergétiquement favorable avec l'oxyde métallique [59]. Comme pour les sels, l'activité catalytique est intimement liée à l'acidité de Lewis du catalyseur. Toutefois, Xiao et al. (2021) ont démontré qu'une trop forte acidité de Lewis, telle que celle du Al_2O_3 , mène à l'émergence de réactions secondaires qui nuisent au rendement final en acide lactique. En greffant de l'indium sur l'alumine, ils ont réduit la force de l'acidité de Lewis, et amélioré par le fait même leur rendement en acide lactique (Tableau 2.3) [60]. Hata et al. (2021) ont aussi noté l'hydratation des espèces métalliques à la surface d'une structure de Y_2O_3 , formant des groupements $\text{Y}(\text{OH})_3$. Ceux-ci sont des bases de Brønsted, qui sont donc efficaces pour catalyser la réaction [62]. En greffant l'oxyde d'yttrium sur du SiO_2 , plus de sites ouverts sont créés, augmentant encore plus l'activité catalytique du Y_2O_3 [63]. Un tel phénomène est aussi observé pour le SnO_2 , peu actif en soi, mais dont les performances catalytiques augmentent considérablement lors de la création de sites ouverts de Sn. Ainsi, Pighin et al. (2017) ont obtenu un rendement d'éthyle lactate de 5 % à partir de DHA avec du SnO_2 , qui est passé à 71 % après avoir été greffé sur de l'alumine [64]. Prudius et al. (2019) ont aussi observé une augmentation de rendement d'éthyle lactate en greffant du SnO_2 sur de l'alumine par rapport au SnO_2 sans modification. Le greffage de ZnO sur l'alumine en supplément au SnO_2 a inhibé la production de sous-produits, dû à la neutralisation des acides forts par le $\text{Zn}(\text{II})$

basique [65]. Les oxydes métalliques atteignent toutefois rarement des rendements en acide lactique supérieurs à 50 % ce qui réduit leur attrait pour de futures études.

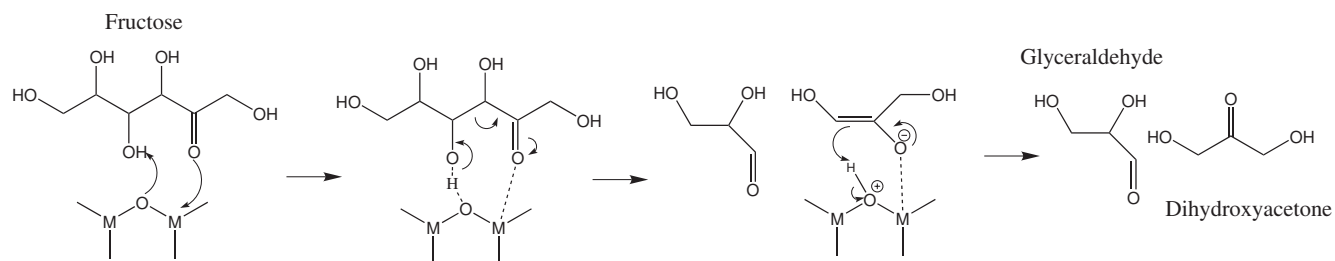


FIGURE 2.5 Mécanisme de décomposition rétro-aldol du fructose catalysée par la conjugaison double à un oxyde métallique

Vu l'augmentation d'activité des espèces métalliques lorsqu'elles sont greffées sur des supports, différents matériaux ont été testés pour servir de supports pour les sites actifs. Du graphite, de l'oxyde de graphite et de graphène, du biochar ainsi que du charbon activé ont été utilisés pour accueillir différents métaux, notamment de l'aluminium [68], de l'étain [69], du plomb [70] et du zinc [71]. Ces métaux, bien qu'ils affichent généralement une activité catalytique intéressante, n'ont pas donné des rendements en lactates plus hauts que 45 % (Tableau 2.4). En effet, le caractère amorphe des supports carbonés ne semble pas être propice à la génération de sites ouverts qui confèreraient une activité catalytique élevée.

Des structures métallo-organiques (MOFs) ont aussi été testées comme supports. Les métaux greffés à la surface de ces structures agissent comme des sites acides de Lewis, mais des limitations au niveau du transfert de masse empêchent d'avoir des rendements en lactate élevés (Tableau 2.4).

Les zéolites fonctionnalisées sont les catalyseurs les plus étudiés pour les réactions du glucose en acide lactique, dû à leur haute acidité intrinsèque et leur taille de pores qui assurent une bonne diffusion. Ces aluminosilicates sont aussi relativement faciles à fonctionnaliser. Ils se déclinent en plusieurs topologies qui montrent différentes tailles de pores et structures. Ils sont aussi peu coûteux et montrent une bonne stabilité, ce qui en fait un support catalytique prometteur. Les métaux inclus dans la structure occupant un site fermé se conjuguent avec le substrat par un mode de coordination bidentate [75], alors que les métaux sur des sites ouverts ne développent qu'un seul lien avec le substrat, l'autre lien étant assuré par un groupe silanol vicinal [76]. Dû aux répulsions stériques entre le substrat et la structure pour un site fermé, la conjugaison avec un site ouvert est moins demandante énergétiquement [77, 78]. L'atome d'hydrogène sur le groupement -OH des sites ouverts peut être remplacé par d'autres cations monovalents, ce qui altère les propriétés du catalyseur. L'échange ionique avec du Na^+ cause

une augmentation de taille du nuage électronique, ce qui favorise l'épimérisation du glucose en mannose au lieu de son isomérisation en fructose [79, 80]. D'un autre côté, les ions H^+ à la surface ajoutent de l'acidité de Brønsted au catalyseur, ce qui augmente la vitesse des réactions de déshydratation du fructose et de polymérisation des intermédiaires C3 [81]. L'échange du groupe -OH du site ouvert avec un anion F^- réduit l'hydrophilie des pores du zéolites, ce qui diminue la désactivation des sites actifs par adsorption de solvant [75]. Même si la diffusion interne du solvant est inhibée par le caractère hydrophobe des pores, la diffusion interne du glucose est assurée par les interactions van der Waals dans les pores [82].

Les groupes silanols, en augmentant la vitesse d'isomérisation du glucose, augmentent la concentration instantanée de fructose dans le milieu réactionnel. Cela diminue les rendements de LA au profit des produits de déshydratation du fructose. Les groupes silanols augmentent l'hydrophilie des pores, ce qui accélère la désactivation des catalyseurs par adsorption de solvant. Ainsi, une diminution du nombre de groupes silanols actifs par l'addition de nanoparticules de WO_3 dans un réacteur augmente les rendements en acide lactique. Cette diminution du nombre de groupes silanol est due à l'adsorption spécifique du WO_3 sur les sites silanols, ce qui les désactive [83]. Les sites fermés, qui ne sont pas adjacents à des groupes silanols dans des pores hydrophobes, sont donc les sites les plus actifs pour toutes les étapes réactionnelles, à l'exception de l'isomérisation du glucose. Dans des systèmes Sn-zéolites, la présence de Sn extra-structurel forme des oxydes métalliques peu actifs qui s'agglomèrent et encombre les pores [84]. Puisque le glucose et les autres intermédiaires réactionnels sont des espèces très réactives et que plusieurs zéolites fonctionnalisés possèdent une haute densité de sites acides de Lewis, le transfert de masse limite généralement le taux de réaction plutôt que la cinétique réactionnelle [85]. Puisque le glucose est une molécule relativement grande, la taille des pores est un facteur déterminant pour la vitesse d'isomérisation. Ainsi, les structures MFI [82] et ZSM-5 [86], possédant des canaux cycliques à 10 membres, montrent peu d'activité pour les réactions du glucose, alors que les topologies BEA, MCM-41, MWW [78], MOR, SBA-15 [87] et USY [81], ayant de plus larges canaux, isomérisent plus rapidement le glucose. De toutes les topologies, la topologie BEA, avec des canaux cycliques à 12 membres, est celle qui a les plus petits canaux capables d'une bonne diffusion du glucose. Cette taille idéale offre un effet de confinement qui diminue les interactions stériques entourant le groupement hydroxyméthyl du fructose, ce qui accélère la réaction de rétro-aldol en intermédiaires C3 [88]. Pour des polysaccharides, un système mésoporeux offre une bonne diffusion dans les pores, ce qui augmente les rendements finaux en acide lactique [89, 90]. Ainsi, le système poreux le plus approprié pour les réactions de saccharides en acide lactique est composé d'une section mésoporeuse assurant une bonne diffusion et une grande quantité de sites ouverts, avec des sections microporeuses pour catalyser la décomposition rétro-aldol du fructose par

effet de confinement. Cette proposition est supportée par les hauts rendements réactionnels atteints par les catalyseurs Sn-Beta hiérarchiques [91–94]. Le Fe-Sn-Beta hiérarchique et Zn-Sn-Beta hiérarchique atteignent également des rendements de 67 % de lactate à partir de glucose tout en affichant une bonne réutilisabilité [95, 96].

Les réactions secondaires qui sont catalysées par la basicité ou l’acidité intrinsèque du milieu réactionnel sont généralement plus lentes que les réactions menant à la formation de LA. Les principales réactions secondaires sont l’épimérisation du glucose en mannose, la déshydratation du fructose en 5-HMF et la polymérisation du DHA en humines [97]. Une haute concentration instantanée des intermédiaires réactionnels donne le temps à ces réactions de se produire. Pour remédier à ce problème, Zhao et al. (2021) ont ajouté du γ -valérolactone au solvant aqueux, induisant une adsorption compétitive avec le glucose sur les sites actifs. Cela ralentit l’isomérisation du glucose et diminue par le fait même la concentration instantanée de fructose [98]. L’utilisation de disaccharides et de polysaccharides diminue la concentration instantanée de monosaccharides en les libérant par petites quantités, ce qui a pour effet d’augmenter le rendement final d’acide lactique dans le cas du sucrose et de l’inuline, qui sont faciles à hydrolyser. Le chauffage par micro-ondes diminue aussi l’accumulation de fructose dans le système en déplaçant l’équilibre glucose-fructose vers le glucose [99]. Puisque le Sn-Beta isomériser rapidement le glucose, mais décompose plus lentement le fructose dû à son manque de sites acides forts, l’usage d’un catalyseur qui combine du Sn et un autre métal possédant une acidité moins forte tel que l’indium retarde l’isomérisation du glucose, augmentant le rendement final en acide lactique (Tableau 2.5) [97].

L’une des raisons principales de l’absence, à notre connaissance, d’application à grande échelle de zéolites fonctionnalisés pour la conversion de la biomasse est leur désactivation rapide. La principale cause de désactivation est due à l’adsorption compétitive de l’eau sur les sites actifs [105, 106]. L’utilisation d’autres solvants, tels que le méthanol, cause moins d’adsorption, mais a tendance à déshydrater les sites ouverts, ce qui réduit l’activité catalytique. L’ajout d’un maximum de 5 % d’eau dans le méthanol conserve l’hydratation des sites actifs tout en évitant l’adsorption de l’eau sur les sites actifs [107]. Une autre cause de désactivation est la formation de coke et d’humines qui bloque les pores et réduit les performances réactionnelles. L’acidité de Brønsted du solvant et la forte acidité de Lewis des catalyseurs contribuent à la formation de dépôts carbonés [108]. Le lessivage des sites actifs et l’effondrement de la structure cristalline sont aussi des causes non négligeables de désactivation qui limitent l’utilisation des zéolites à long terme [109, 110]. Malgré ces problèmes de désactivation, les zéolites fonctionnalisés demeurent une classe de catalyseurs à un haut niveau de maturité technologique et appropriée pour les réactions de sucres de biomasse en acide lactique

D'autres catalyseurs faisant réagir efficacement les sucres en acide lactique sont à un stade de développement beaucoup moins avancé. Des photocatalyseurs sont parvenus à des rendements en acide lactique supérieurs à 80 % avec une bonne réutilisabilité à 60 °C [111–113]. Des couches de double hydroxydes (Layered double hydroxides) ont atteint des rendements similaires dû à leur haute basicité de Brønsted. Ceux-ci sont constitués de structures maintenues ensemble par des anions et des molécules d'eau qui forment une double couche d'hydroxydes. Les structures sont généralement des hydrotalcites ou des nanotubes de carbone, alors que les anions sont typiquement des carbonates et des nitrates. Un problème observé chez ce type de catalyseur est leur désactivation rapide dans des milieux aqueux [114, 115]. La maturité technologique de ces types de catalyseurs n'est pas suffisamment avancée pour constater un réel potentiel de mise à l'échelle.

2.2 Synthèse des zéolites

La première méthode pour synthétiser des zéolites M-Beta est par synthèse hydrothermale. Dans une synthèse typique, telle que brevetée par Valencia et al. (1999), une source de silice, telle que du triéthyl ortho-silice (TEOS), du SiO_2 amorphe ou colloïdal, ou encore du gel de silice, est mise en solution aqueuse avec une source d'espèces métalliques, sous forme de sels, d'oxydes, d'alkoxydes ou de métaux sous forme réduite. Ces composés sont ensuite placés en présence de triéthyl ammonium hydroxyde (TEAOH), qui agit comme agent directeur de structure. Cet agent directeur donnera la topologie Beta au métallo-silicate [116]. D'autres agents directeurs de structure tels que le TPAOH résultent en la formation d'autres systèmes zéolitiques. L'ajout d'acide fluorhydrique dans la solution est fréquemment observé afin d'avoir un agent minéralisant qui active la cristallisation [117, 118]. En effet, l'utilisation de cation TEA^+ et autres R^+ forme des sites silanols et des sites métalliques ouverts, qui eux-même introduisent une grande quantité de défauts cristallins dans la structure, réduisant le taux de cristallisation [82]. L'ajout d'ions F^- neutralise ces cations et augmente par le fait même le taux de cristallinité du matériau [92]. Les défauts cristallins ajoutent un caractère hydrophile aux pores, augmentant l'adsorption de solvant aux sites actifs au cours des réactions, diminuant donc l'activité catalytique [82]. Harris et al. (2016) ont ainsi mesuré que la vitesse d'isomérisation du glucose en fructose pour le Sn-Beta-F est 50 fois supérieure à celle du Sn-Beta-OH [75]. Afin de réduire l'hydrophilie des pores du métallo-silicate, Cho et al. (2014) ont utilisé du TPABr comme agent directeur de structure et du NH_4F comme agent minéralisant, réduisant ainsi la présence de groupements hydroxydes dans la structure [119].

À cette étape de la synthèse, des sels alcalins peuvent aussi être ajoutés afin de remplacer les atomes hydrogènes des groupements -OH en surface par des groupements -ONa ou -

OK [120]. Ceux-ci augmentent l'activité catalytique des sites métalliques, bien que leur mode d'action exact soit encore inconnu. Il est possible que ces cations monovalents modifient l'acidité de Lewis du métal, ou encore qu'ils neutralisent l'acidité de Brønsted, réduisant ainsi la formation de sous-produits. Il a été observé que l'effet sur l'activité catalytique est plus important pour les cations plus grands. Tolborg et al. (2015) ont aussi noté que les rendements en acide lactique à partir de saccharides sont plus élevés lorsque les sels sont ajoutés après la cristallisation des zéolites qu'avant celle-ci [121]. La cristallisation est effectuée dans un autoclave à une température de 140 °C à 170 °C pour une période variant de 7 à 60 jours, dépendamment du ratio Si/M [108, 119]. La quantité d'eau dans le gel est déterminante pour les caractéristiques du zéolite. En effet, une plus faible quantité d'eau augmente la vitesse de cristallisation dû à un plus grand nombre de sites de nucléation. Ces sites de nucléation amènent un plus grand nombre de sites ouverts, ce qui augmente du même coup l'acidité de Lewis. Cette acidité de Lewis plus élevée favorise les réactions secondaires, ce qui diminue le rendement total en acide lactique. Il en va de même lors de l'ajout d'une petite quantité de zéolites Beta agissant comme souches de cristallisation qui réduisent les temps de maturation. Un faible ratio $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ rend le mélange de synthèse plus alcalin, ce qui mène à la formation de plus de d'oxydes métalliques extra-structuraux, diminuant donc le nombre de sites actifs [118]. Les cristaux formés à la fin du temps de maturation sont calcinés à 550 °C durant 2 à 6 h afin d'éliminer les composés carbonés et consolider la matrice métallo-silicate [95]. Cette méthode de synthèse hydrothermale peut aussi être utilisée pour générer un système mésoporeux sur un zéolite Beta microporeux existant, formant une structure hiérarchique. Pour ce faire, une déalumination partielle ou totale des zéolites parents à l'acide oxalique ou nitrique ouvre la structure microporeuse pour des modifications. L'addition de ces zéolites déaluminés à un gel de synthèse composé d'une source de silice, de métal ainsi que d'un agent directeur de structure comme du TEAOH étend la structure zéolitique au-delà du zéolite microporeux parent déaluminé [92, 93, 95, 119]. La taille des pores est ajustée par l'ajout d'agents structurels supplémentaires, généralement des polymères comme le CTAB ou le PDADMAC. Une calcination subséquente retire les composés carbonés et consolide la matrice métallo-silicate hiérarchique [93, 122].

2.3 Fonctionnalisation des zéolites

Les zéolites sont des structures cristallines composées d'une majorité d'oxyde de Si ainsi que d'une minorité d'oxyde de Al. Si les groupements de silice sont pratiquement inertes, les groupements aluminium, quant à eux, agissent comme catalyseur en présence de glucose. Toutefois, ceux-ci agissent comme des sites acides de Brønsted et de Lewis forts, ce qui

catalyse les réactions de déshydratation du fructose vers le 5-HMF et l'acide lévulinique, au lieu du rétro-aldol du fructose vers l'acide lactique. Ces sites actifs assistent aussi la formation d'humines, ce qui entraîne une baisse importante du rendement global [16]. Le remplacement de l'aluminium par d'autres métaux tels que le Sn et le Zn supprime l'acidité de Brønsted au profit de sites acides de Lewis appropriés pour le rétro-aldol du fructose. Bien que des zéolites comprenant du Sn ou du Zn au lieu du Al peuvent être synthétisés de façon hydrothermale, les longs temps de cristallisation [117,119,121] ainsi que l'utilisation de composés fluorés toxiques [109] en limitent l'application. Des méthodes de post-synthèse sont fréquemment employées pour éviter de tels désavantages. Celles-ci passent d'abord par la création de sites vacants dans la matrice aluminosilicate. Ces sites vacants peuvent être générés par désilication à l'aide de traitements en solution alcaline. La mésoporosité émergeant du retrait des groupements Si forme des sites Al ouverts, ce qui augmente l'acidité de Lewis du catalyseur. Dapsens et al. (2013), après avoir fait subir une désilication à une structure MFI, ont utilisé le catalyseur généré pour faire réagir du DHA. Ils ont remarqué une faible stabilité du catalyseur due au lessivage de l'aluminium au contact du solvant [123]. Un tel phénomène fut aussi observé par Graça et al. (2018) sur du Mg-Beta zéolite post-synthétisé par désilication. Cet accroissement de la désactivation par lessivage s'explique par l'affaiblissement de la structure zéolitique causé par le retrait de liens Si-O qui augmente le nombre de défauts cristallins [124].

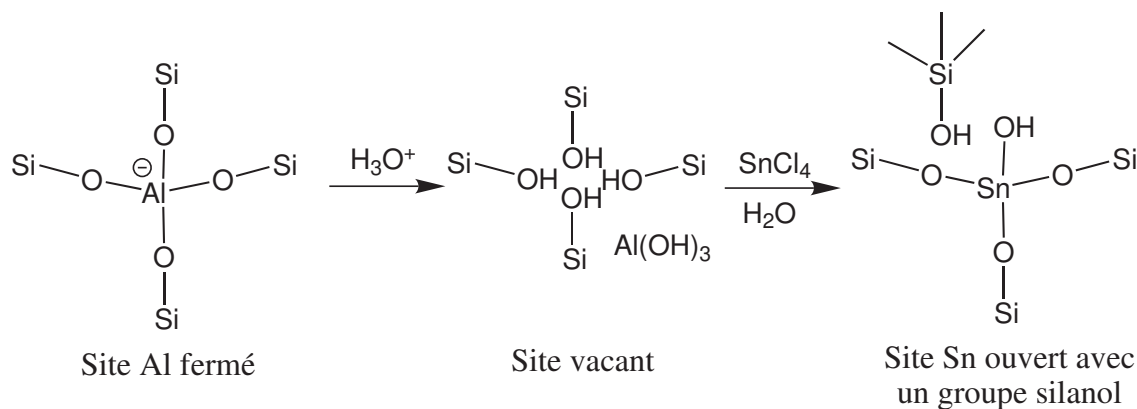


FIGURE 2.6 Mécanisme de fonctionnalisation des zéolites aluminosilicates en stannosilicates

La méthode la plus répandue de créer des sites vacants est la déalumination par traitement acide. Tang et al. (2020) ont utilisé de l'acide oxalique pour une déalumination partielle [93], alors que l'acide nitrique est l'acide généralement utilisé pour une déalumination complète dû à son fort caractère oxydant. L'acide nitrique est utilisé à une concentration entre 11 M et 13 M, à une température entre 80 et 100 °C pendant une période variant de 6 à 20h. Au cours de ce traitement, le Al réagit en $\text{Al}(\text{OH})_3$ soluble dans des solutions acides alors que

des nids de sites silanols sont créés dans la structure aux sites précédemment occupés par l'aluminium [90, 94, 118, 125, 126]. Ces sites silanols agissent comme points d'ancrage pour les ions métalliques qui viendront s'y greffer (Figure 2.6). Plusieurs méthodes de greffage de métaux sont utilisées. L'imprégnation en phase liquide consiste à placer les zéolites déaluminés en présence de sels métalliques dissous dans un solvant. Bien que cette méthode offre un bon contact entre les ions métalliques et la structure zéolithique, l'adsorption du solvant sur les groupements silanols empêche un greffage optimal des cations [124]. L'interaction entre le solvant et les cations mène aussi à la formation d'espèces métalliques extra-structurelles, qui ont une activité catalytique moindre que les métaux. Des solvants non oxygénés tels que le dichlorométhane sont utilisés pour éviter ces problèmes [76]. L'imprégnation en phase solide est plus largement utilisée. Elle consiste au broyage des zéolites en présence de sels métalliques durant une période supérieure à 30 minutes, ce qui assure un bon contact entre les deux constituants du mélange. L'occupation des sites actifs par les cations est consolidée par une étape de calcination, qui crée des sites métalliques ouverts à la surface de la structure [97, 127]. Sous les 2 % massique de métaux dans la structure, très peu de groupes métalliques extra-structurels est observé, ce qui garantit une bonne activité catalytique [128].

2.4 Réacteurs à lit fluidisé

Un réacteur catalytique à lit fluidisé est un réacteur possédant un lit de particules solides de catalyseur hétérogène, dans lequel un fluide est injecté verticalement pour soulever les particules du lit et créer un équilibre dynamique dans lequel les particules sont en suspension dans le fluide tout en se déplaçant l'une par rapport à l'autre. L'expansion du lit causée par l'injection de fluide crée de l'espace entre les particules de catalyseur, ce qui assure un bon transfert de masse et de chaleur, augmentant donc de façon marquée la vitesse de réaction des réactifs contenus dans le fluide [129].

Pour qu'une poudre fluidise lorsqu'elle est exposée à un courant de fluide ascendant, elle doit posséder un certain nombre de propriétés physiques. D'abord, les particules doivent idéalement être de forme sphérique pour assurer une bonne circulation du fluide et éviter l'attrition des particules. Une sphéricité supérieure à 0,7 est généralement conseillée. La surface des particules doit être lisse et rigide pour éviter l'attrition ou le frittage des particules. Les particules se classent aussi selon la classification de Geldart, qui définit quatre groupes selon leur comportement en fluidisation en fonction de leur diamètre et de leur densité. Le groupe A est défini par une bonne fluidisation des particules dû à un équilibre entre les forces interparticulaires et les forces inertielles. Le comportement de fluidisation de la poudre est délimité par une vitesse de fluide minimale, la vitesse minimale de fluidisation (U_{mf}) et

une vitesse maximale, à partir de laquelle le fluide avance par bulles plutôt que de façon uniforme (U_{mb}). Les poudres de groupe B, possédant un diamètre de particules plus grand que $100\text{ }\mu\text{m}$, sont définies par une prévalence des forces inertielles lors de l'injection de gaz de fluidisation [130]. Ainsi, le régime de bouillonnement, dans lequel le gaz avance sous forme de bulles, est atteint au moment où la vitesse du fluide est suffisamment élevée pour déplacer les particules [131]. Le groupe C est défini par des particules de plus petite taille que celles du groupe A ($< 40\text{ }\mu\text{m}$) et fluidise mal dû à l'importance des forces interparticulaires par rapport aux forces inertielles. Cela cause la formation de canaux dans le lit lors de l'injection de fluide au lieu du soulèvement des particules. Finalement, le groupe D est constitué de poudre ayant un très grand diamètre de particules ($>1000\text{ }\mu\text{m}$), plus difficiles à fluidiser. L'humidité des particules a aussi son effet sur la fluidisation, puisque des particules trop sèches génèrent des interactions électrostatiques attractives, et des particules trop humides mettent en jeu des interactions capillaires entre les particules [130].

2.5 Augmentation de la taille des particules

Afin de synthétiser des particules fluidisables, le principal défi est de les amener au bon diamètre. En effet, les catalyseurs ont souvent des diamètres de particules les classant dans le groupe C, nuisant ainsi à leur fluidisation. Les particules doivent donc être agglomérées entre elles pour former des sphères se classant dans le groupe A. Le principal défi pour l'agglomération des particules est de créer des liens suffisamment forts entre les particules pour avoir des agrégats stables. Ainsi, une simple agglomération colloïdale, dont l'analyse thermodynamique est décrite par la théorie DLVO, n'est pas une méthode appropriée, puisque les agrégats sont seulement unis par des forces attractives de van der Waals. De plus, placer les agrégats dans des conditions défavorables à leur agglomération cause leur peptisation, ce qui démontre bien le manque de stabilité de la poudre générée [132].

Les méthodes d'agglomération se subdivisent en deux grandes catégories, soient l'agglomération sèche et l'agglomération humide. Les méthodes d'agglomération sèche, telle que la compaction, ne requièrent pas d'ajout d'agent liant. Toutefois, les poudres agglomérées par ces techniques possèdent un faible réseau poreux, ainsi qu'une mauvaise homogénéité des propriétés des particules. Les méthodes humides, qui utilisent un agent liant, conservent généralement les propriétés chimiques des poudres originelles, en plus de développer des réseaux poreux intéressants et des agglomérats de forme sphérique [133,134]. La centrifugation consiste à mettre en contact l'agent liant avec la poudre au moyen de la force centrifuge développée par une rotation à haute vitesse dans un tambour. Les particules générées par centrifugation sont généralement de trop grand diamètre pour être aptes à la fluidisation [?].

Des agglomérats de taille suffisante pour être des particules de groupe A sont produites dans des réacteurs à lit fluidisé et à lit fluidisé avec giclage. Dans ces réacteurs, la poudre est d'abord fluidisée, puis du liant sous forme liquide ou gazeuse est injecté sur la poudre, ce qui vient recouvrir les particules. L'augmentation des forces interparticulaires agglomère les particules. Lors d'un tel procédé, la température d'entrée de l'air, la vitesse de l'air, le niveau de turbulence dans le lit ainsi que les propriétés du liant sont les variables ayant le plus d'impact sur l'agglomération [135] [?]. Malgré le fait que cette méthode produit des particules sphériques possédant un bon réseau poreux, elle nécessite que la poudre originelle possède un diamètre suffisant pour fluidiser ou être emportée par le courant de fluide.

La méthode la plus appropriée pour produire des particules de groupe A à partir de particules de groupe C est le séchage à pulvérisation. Cette méthode consiste à faire circuler un liquide contenant l'agent liant et les particules de poudre en suspension à travers une buse à haute température. Cette buse atomise le liquide à haute pression. Les gouttelettes contenant les particules solides réduisent de taille à mesure que l'eau évapore, ce qui rapproche les particules. L'agent liant unit les particules par des forces électrostatiques, formant des agglomérats sphériques creux. Ainsi, Shoinkhorova et al. (2019) ont créé des particules de plus de 40 μm à partir de zéolites ZSM-5 en utilisant du $\text{Al}_2\text{Cl}(\text{OH})_5$ comme agent liant et du kaoline pour offrir une matrice pour l'agglomération. Ils ont aussi noté l'importance de la solubilité de l'agent liant pour obtenir une forme de particules constante et une densité apparente de poudre élevée. La proportion de zéolite dans le mélange eau-matrice-liant-zéolite a pour effet d'augmenter la microporosité des particules finales. La calcination qui suit l'étape de séchage par pulvérisation amorphise la kaoline, formant une structure généralement amorphe dans laquelle se trouve un réseau microporeux contenant les sites actifs [136]. De la même façon, Shang et al. (2019) ont synthétisé des particules de plus de 80 μm à partir de nanoparticules de zéolite ZSM-5. Le mélange liquide contenant les zéolites cristallisés dans un autoclave est par la suite traité dans un séchoir à pulvérisation. Ce mélange contient des cations TPA^+ et des aluminosilicates amorphes, qui servent respectivement d'agent liant et de matrice pour l'agglomération, qui est renforcée par les liens hydrogènes qui se développent avec les groupes silanols des zéolites. À l'intérieur de la coque des agglomérats, les nanoparticules zéolitiques sont liées chimiquement grâce à l'agent directeur de structure TPA^+ , formant des mésopores. Ce système poreux hiérarchique formé par les mésopores des agglomérats et les micropores des particules zéolitiques mène à des performances catalytiques supérieures pour les agglomérats par rapport aux ZSM-5 commerciaux, surtout pour des molécules ayant une grande taille [137].

TABLEAU 2.2 Performance catalytique des sels solubles

#	Réactif	Catalyseur	Conditions	Conversion	Rendement en LA	Réf.
1	DHA	0.005 M AlCl_3	140 °C 90 min	100	98	[51]
2	Glucose	0.005 M AlCl_3 0.005 M SnCl_2	180 °C 3 MPa 120 min pH 2.8	100	81	[35]
3	Glucose	0.045 M SnCl_4 0.045 M $\text{Ba}(\text{OH})_2$	160 °C 150 min	100	48 ML	[39]
4	Glucose	0.004 M ZnCl_2	200 °C 180 min 3 % Water 97 % CH_3OH	N/A	51 ML	[40]
5	Glucose	400 ppm ZnSO_4	300 °C 3 MPa	N/A	42	[34]
6	Cellulose	0.007 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	190 °C 3 MPa 240 min	100	62	[38]
7	Cellulose	0.0066 M YCl_3	220 °C 2 MPa 30 min	100	57	[43]
8	Paille de riz	0.0066 M YCl_3	240 °C 2 MPa 90 min	N/A	66	[42]
9	Cellulose	0.012 M ErCl_3	240 °C 2 MPa 30 min	100	91	[44]
10	Glucose	0.14 % mol $\text{La}(\text{OTf})_3$	250 °C 60 min	N/A	74	[46]
11	Copeaux de bois dur	0.0017 M $\text{Er}(\text{OTf})_3$	250 °C 60 min	N/A	72	[49]
12	Cellulose	0.0027 M $\text{Er}(\text{OTf})_3$	240 °C 2 MPa 30 min	100	89.6	[47]

TABLEAU 2.3 Performance catalytique des oxides métalliques

#	Réactif	Catalyseur	Conditions	Conversion	Rendement en LA	Réf.
1	Glucose	ZnO	200 °C 120 min	N/A	42	[61]
2	Xylose	ZnO	180 °C 3 MPa 30 min	92	43	[66]
3	Glucose	ZnCTAB/MgO	140 °C 0.4 MPa 60 min	100	12	[67]
4	Cellulose	ZrO ₂	200 °C 360 min	87	21	[56]
5	DHA	ZrO ₂ - TiO ₂	130 °C 120 min	100	33 EL	[58]
6	Glucose	Al ₂ O ₃	160 °C 0.5 MPa 360 min	N/A	34 ML	[59]
7	Glucose	In/Al ₂ O ₃ 0.01 g/L K ₂ CO ₃ 7 % Water 93 % Méthanol	180 °C 2 MPa 600 min	N/A	49 ML	[60]
8	DHA	Sn/Al ₂ O ₃	100 °C 420 min	95	68	[64]
9	Fructose	SnO ₂ /Al ₂ O ₃ 0.3 g/L K ₂ CO ₃	160 °C 180 min 98 % Ethanol	100	61 EL	[65]
10	DHA	SnO ₂ /Nb ₂ O ₅	160 °C 280 min	100	12	[55]
11	Glucose	Y ₂ O ₃	200 °C 1 MPa 30 min	100	30	[62]

TABLEAU 2.4 Performance catalytique des catalyseurs greffés sur des supports de carbone et des MOFs

#	Réactif	Catalyseur	Conditions	Conversion	Rendement en LA	Réf.
1	Glucose	SnO ₂ /AC	160 °C 360 min	99	45 EL	[69]
2	Glucose	ZnO/AC	160 °C 360 min	99	37 EL	[71]
3	Glucose	Sn-Al/AC	180 °C 3 MPa 120 min	100	40	[71]
4	Glucose	Pb(OH) ₂ /Reduced graphene oxide	170 °C 2.5 MPa 120 min	100	40	[70]
5	Xylose	Zr-UiO-66	170 °C 240 min	98	78	[72]
6	Glucose	Mg-MOF-74	200 °C 180 min	100	27 ML	[73]
7	Sucrose	ZIF-8	160 °C 1440 min	N/A	42	[74]

TABLEAU 2.5 Performance catalytique des zéolites

#	Réactif	Catalyseur	Conditions	Conversion	Rendement en LA	Réf.
1	Glucose	Mesoporous Sn-MCM-41	160 °C 1200 min	100	43 ML	[100]
2	Glucose	Sn-Beta	160 °C 1200 min	99	43 ML	[70]
3	Glucose	Sn-Beta	200 °C 4 MPa 1200 min 20 % GVL	100	72	[98]
4	Glucose	Sn-Beta	200 °C 300 min	N/A	68	[101]
5	Glucose	Sn-Beta WO ₃	160 °C 0.5 MPa 300 min	N/A	52	[83]
6	Glucose	Sn-Beta CaSO ₄	200 °C 300 min	N/A	68	[16]
7	Glucose	Sn-Beta SiO ₂ SiC	180 °C 4 MPa 30 min	100	68	[99]
8	Glucose	Mg-Sn-Beta	120 °C 0.4 MPa 360 min	99	50	[83]
9	Glucose	In-Sn-Beta	190 °C 120 min	100	53	[97]
10	Glucose	Zn-Sn-Beta	190 °C 120 min	100	48	[102]
11	Glucose	Fe-Sn-Beta	210 °C 120 min	52	34	[96]
12	Glucose	Hierarchical Sn-Beta	160 °C 0.5 MPa 360 min	N/A	52 ML	[93]
13	Glucose	Hierarchical Zn-Sn-Beta	220 °C 2 MPa 360 min	100	67	[95]
14	Glucose	Hierarchical Fe-Sn-Beta	220 °C 2 MPa 360 min	100	67	[90]
15	Cellulose	Er-Beta	240 °C 2 MPa 30 min	100	58	[103]
16	Glucose	Er-ZSM-5	200 °C 2 MPa 30 min	100	72	[104]

CHAPITRE 3 Matériel et méthodes

3.1 Réactifs

Pour la synthèse des catalyseurs, le TEAOH à 35 % massique, le NaCl, le KCl, le gel de silice, le NaOH, l'alumine, l'oxyde de zinc ainsi que l'oxyde d'étain ont été achetés chez Sigma-Aldrich et utilisés sans purification supplémentaire. Le TEOS et le Ludox à 40 % massique ont aussi été procurés chez Sigma-Aldrich. Il en va de même pour l'acide nitrique à 65 % massique, le SnCl_4 ainsi que le ZnCl_2 utilisés pour la fonctionnalisation des zéolites. Les zéolites H-Beta ($\text{Si}/\text{Al}=360$), NH_3 -MOR ($\text{Si}/\text{Al}=20$) et H-USY ($\text{Si}/\text{Al}=60$) avec ont été achetés chez Fisher Scientific. Pour les réactions en lit fluidisé, le glucose a été acheté chez Sigma-Aldrich alors que les bouteilles d'argon proviennent de Air Liquide.

3.2 Synthèse des catalyseurs

Afin de remplacer l'aluminium naturellement présent dans la structure microporeuse du zéolite par d'autres métaux, une méthode de post-synthèse par déalumination suivie d'une imprégnation humide est employée. Un bain d'acide nitrique pur à 65 % chauffé à reflux à 100°C durant 24 h déalumine les zéolites. Ceux-ci sont par la suite lavés par centrifugation avec de l'eau jusqu'à ce que le surnageant soit neutre. Puis, une fournaise les calcine à 550°C durant 5h30. L'imprégnation humide se fait par la mise en contact d'une solution aqueuse contenant des sels dissous des métaux souhaités (ici du SnCl_4 ou du ZnCl_2) avec les zéolites. La masse des métaux dans les sels ajoutés correspond à 10 % de la masse de zéolites déaluminés. La quantité de solution aqueuse contenant les sels est calculée à partir du volume des pores du zéolite déaluminé, afin que la poudre soit entièrement mouillée sans excès d'eau. Les zéolites sont agités durant 10 min après l'ajout de la solution aqueuse contenant les sels, pour ensuite être calcinés de nouveau à 550°C durant 5h30.

Pour l'agrandissement des particules, une solution similaire à celles employées pour la synthèse hydrothermale des zéolites est formée. En plus des composés servant typiquement à la synthèse hydrothermale, des zéolites sont ajoutés au mélange. Pour préparer un slurry contenant 1 g de zéolites, un agitateur magnétique mélange 2,01 g d'eau, 3,47 g de triéthylammonium hydroxyde (TEAOH) à 35 % massique, 0,018 g de NaCl et 0,049 g de KCl jusqu'à dissolution. Après quoi, 1 g de SiO_2 est ajouté à ce premier mélange qui est par la suite agité durant 10 minutes pour disperser le SiO_2 uniformément dans la solution. Un second flacon contenant 0,677 g d'eau, 0,011 g de NaOH et 0,034 g de Al_2O_3 est par la suite

agit  pendant 10 min. Lorsqu’un oxyde métallique diff rent de l’alumine est utilisé, le même nombre de moles de cation métallique est employé. Par la suite, le contenu du premier flacon est ajouté à ce second flacon. 1 g de zéolites est aussi placé dans le mélange, qui est agit  à 500 RPM durant 1 min, puis à 150 RPM durant 30 min. Cela a pour effet de former un gel dans lequel se retrouve les zéolites parents. Cette méthode de synthèse est adaptée de la méthode de synthèse hydrothermale proposée par Cambor et al. (1991), à l’exception que la solution n’est pas placée dans un autoclave pour la cristallisation des zéolites [138]. Au lieu de la synthèse hydrothermale classique par autoclave, une fois le gel formé, il est dilué avec de l’eau pour augmenter la proportion d’eau dans le slurry jusqu’à 95 % massique. Un séchoir à pulvérisation TP-S15 Xi’An Toption Instrument Co. Ltd. fonctionnant à 180 C traite ensuite la solution diluée, formant la poudre possédant les caractéristiques nécessaires pour la fluidisation. Le catalyseur recueilli après le séchage est par la suite placé dans une fournaise opérant à 550 C durant 5h30, pour retirer le TEOH de la structure et consolider le greffage des zéolites et de l’oxyde métallique. Finalement, la poudre subit un tamisage pour retirer les particules possédant un diamètre sous les 40 microns, afin d’assurer une bonne fluidisation.

Des synthèses supplémentaires ont été menées avec du Ludox et du TEOS, avec le même nombre de moles de silice que pour la synthèse avec le gel de silice. D’autres tests ont été menés avec le séchoir à pulvérisation à 120 C et 240 C en suivant la méthode de synthèse avec le gel de silice. 7 catalyseurs ont été synthétisés pour les réactions. Ceux-ci sont nommés d’abord avec le métal inclus dans les zéolites Beta, puis avec l’oxyde métallique contenu dans la solution de synthèse. Les catalyseurs synthétisés sont le Al/Al, Al/Sn, Al/Zn, Zn/Al, Sn/Al, Zn/Zn, Sn/Sn. Par exemple, le Al/Sn est synthétisé à partir d’une solution contenant des zéolites Al-Beta ainsi que de l’oxyde d’étain.

3.3 Réactions en lit fluidisé

Un tube de verre de 400 mm de long, avec un diamètre intérieur de 16 mm constitue le corps du réacteur. Un disque de quartz installé à 150 mm de l’entrée du tube supporte le catalyseur. Un thermocouple inséré dans le lit contrôle une chemise électrique qui chauffe le tube à la température requise $\pm 10^\circ\text{C}$. Une bouteille d’argon fournit le réacteur en gaz pour l’injection et la fluidisation. Les débits de gaz sont contrôlés par un contrôleur de débit Brooks 0254 à une précision de ± 3 mL/min. Une pompe Watson-Marlow 120U achemine les sucres en solution aqueuse à 5 % massique au réacteur. L’injecteur est un tube de 1/16” de diamètre intérieur ayant une tête en forme de cône à 45 degrés d’inclinaison. Un condenseur à la sortie du réacteur condense les produits d’intérêt, qui sont recueillis dans un ballon qui trempe dans un bain de glace. Le reste des gaz est évacué via une hotte. Le ballon dans le



FIGURE 3.1 Séchoir à pulvérisation TP-S15 Xi'An Toption Instrument Co. Ltd.

bain de glace comprend aussi un point d'échantillonnage afin de prélever des échantillons de produits liquides pendant les réactions (Figure 3.2).

Lors d'une réaction typique, 1 g de catalyseur est placé dans le réacteur. Puis, le contrôleur de débit d'argon injecte 150 mL/min de gaz en fluidisation et 125 mL/min de gaz en injection. La chemise électrique chauffe par la suite le réacteur à la température souhaitée durant 15 min. La pompe injecte ensuite de l'eau distillée dans le réacteur à un débit de 0,15 mL/min durant 30 min. Un débit d'eau plus élevé entraîne une demande en chaleur trop élevée pour évaporer l'eau injectée dans le réacteur, ce qui crée des problèmes importants de contrôle de température, d'agglomération des catalyseurs et de temps de résidence des réactifs. Suite aux périodes de chauffage et d'injection d'eau distillée, le tube d'entrée de la pompe est transféré dans la solution aqueuse à 5 % de glucose. La concentration en glucose a été définie

à 5 % pour correspondre à la proportion de monosaccharides présents dans les perméats de lactosérum. Ces conditions sont ainsi maintenues pendant 180 min, avec un échantillonnage de 4 mL de solution aqueuse dans le ballon à chaque 30 min. Au bout des 180 min de réaction, le tube d'entrée de la pompe est de nouveau transféré dans de l'eau pure, afin de nettoyer les conduites du réacteur pour une durée de 10 min. Suite à ces 10 min, la pompe est arrêtée. Pour Al/Al, Zn/Al et Sn/Al, des réactions ont été menées à 180 °C. Toutefois, les réactions à cette température mènent à beaucoup de caramélisation des sucres. Les autres catalyseurs n'ont donc pas subi de réaction à cette température. Les 7 catalyseurs ont toutefois subi des réactions à 220 °C et 250 °C. Dans le cas du Al/Al, la réaction à 220 °C a été répétée trois fois pour quantifier la reproductibilité. Un test à blanc a aussi été mené avec seulement des billes de silice comme poudre qui fluidise dans le réacteur.



FIGURE 3.2 Montage expérimental du réacteur à lit fluidisé (sans le condenseur)

3.4 Caractérisation

Pour caractériser le catalyseur, un analyseur de taille de particules à diffraction de laser Horiba LA-950 mesure le diamètre des particules dans une portée de 0,01 à 3000 μm . Un spectromètre à fluorescence à rayons X (XRF) analyse et quantifie la composition élémentaire à la surface des particules. Les échantillons de Al/Al, Al/Sn, Sn/Al, Al/Zn et Zn/Al recueillis

après les réactions ont été de nouveau calcinés à 550 °C durant 5h30, pour être ensuite analysés par XRF, afin de caractériser la réusabilité des catalyseurs. Un microscope DinoLite Edge 3.0 AM73115MZT observe directement la forme des particules. Un diffractomètre à rayon X (XRD) envoie des rayons X de longueur d'onde $\lambda = 0.15406$ nm sur les échantillons à un voltage de 50 kV à une intensité de 40 mA. Les mesures sont prises de 5° à 90° à une vitesse de 0.02 °/s, afin d'évaluer la structure cristalline des échantillons. Seuls les zéolites parents, Al/Al, Al/Sn, Sn/Al et Sn/Sn ont été analysés par XRD. La densité apparente des catalyseurs est tout simplement mesurée avec la masse de poudre nécessaire pour remplir un espace de 1 mL sans compaction. La vitesse minimale de fluidisation est déterminée par la perte de charge dans le lit, mesurée par un capteur de pression DP25B-E Omega pour différentes vitesses de gaz. Un chromatographe liquide à haute performance (HPLC) Dionex Ultimate 3000 à capteurs UV et à indice de réfraction mesure la concentration du glucose et de l'acide lactique. D'autres produits liquides sont détectés par HPLC, mais ne sont pas identifiés. La phase solide est contenue dans une colonne Hi-Plex H par Agilent Technologies. La phase mobile est une solution aqueuse d'acide sulfurique à 0,05 N à un débit de 0.5 mL/min et une température de 50 °C. La calibration du chromatographe se fait par trois injections de quatre échantillons de composition connue. La concentration des solutions standards est choisie avec la concentration maximale théorique de chaque composé dans le ballon de 100 mL à la fin de la réaction. Les solutions ont par la suite été diluées à 12,5 %, 25 % et 50 % de cette valeur maximale théorique.

CHAPITRE 4 Résultats et discussion

4.1 Montage expérimental

4.1.1 Calibration de la pompe

Afin de déterminer la fiabilité de la pompe à différents débits et traduire l’affichage de RPM en mL/min, elle a été calibrée en mesurant le volume d’eau pompé après 3 min pour les débits plus grands que 4 RPM et 5 min pour les débits plus petits ou égaux à 4 RPM. La gamme de débits évalués va de 0,5 % de la capacité de la pompe (1 RPM) jusqu’à 50 % de sa capacité (100 RPM) selon des incréments de 1 à 20 RPM. Puisque les débits utilisés pour les réactions sont inférieurs à 1 mL/min, il n’est pas nécessaire de se rendre plus haut que 50 % de la capacité de la pompe. Chaque mesure a été répétée 3 fois pour évaluer l’incertitude sur les mesures.

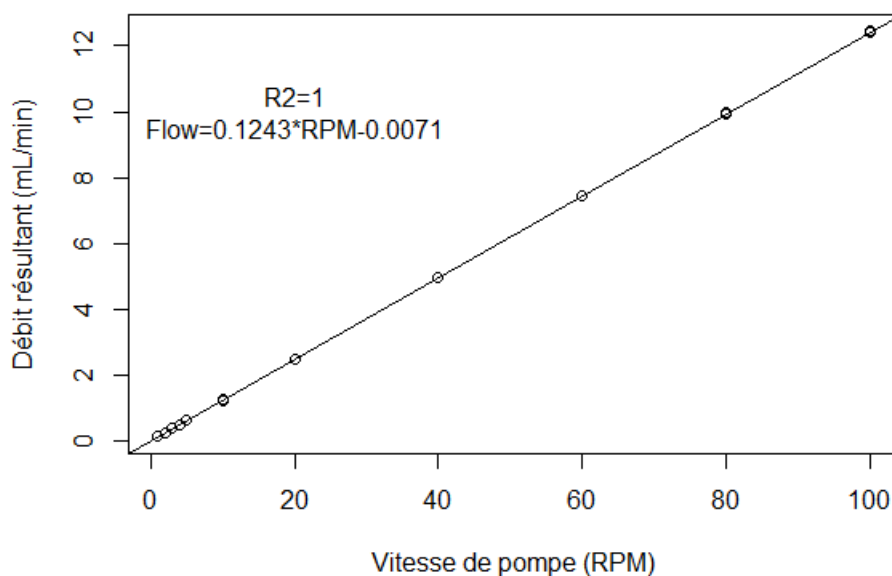


FIGURE 4.1 Courbe de calibration de la pompe

La précision et l’exactitude de la pompe est suffisante pour confirmer la fiabilité de l’appareil. En effet, la plus grande valeur d’incertitude relative, se situant à 1 RPM (0.121 mL/min) est de 1,5 %, ce qui est assez faible pour les mesures qui ont à être faites. De plus, le coefficient

de régression de la courbe de calibration R^2 est égal à 1 et l'ordonnée à l'origine de la droite est très faible (0,0071 mL/min), ce qui témoigne que le débit varie de façon linéaire avec la vitesse de rotation de la pompe.

4.1.2 Détermination du débit d'injection

Afin de déterminer le débit de gaz d'injection suffisant pour garantir une bonne atomisation du liquide dans le réacteur, un débit de 250 mL/min d'argon est d'abord envoyé dans l'injecteur, avec un débit d'eau de 0,15 mL/min. Le débit de gaz est ensuite diminué par tranche de 10 mL/min jusqu'à ce que les premières bulles d'eau qui ne sont pas atomisées avec succès apparaissent le long de l'injecteur. Ce débit minimal de gaz pour une injection appropriée est identifié à 100 mL/min. Afin de s'assurer que l'atomisation reste optimale tout au long des réactions, une marge de sécurité de 50 mL/min a été ajoutée au débit d'injection. En effet, l'encrassement de l'injecteur au fil des réactions est inévitable, ce qui cause une diminution de la qualité de l'injection. L'injection d'un plus grand débit de gaz a un effet délétère sur le temps de résidence dans le réacteur, ce qui limite le transfert de chaleur et l'activité réactionnelle. Au cours des réactions, la stabilité de la température dans le réacteur lue par le thermocouple atteste d'une atomisation continue et uniforme. La perte de charge dans l'injecteur demeurant sous les 5 psi témoigne aussi d'une injection de liquide uniforme. Le débit d'injection est une variable qui a été bloquée dans le design d'expérience afin de limiter le nombre de tests à mener.

4.1.3 Détermination du débit de fluidisation

Afin de quantifier la vitesse minimale de fluidisation pour tous les catalyseurs, un appareil DB25B-E Omega installé sur la conduite de gaz de fluidisation mesure la perte de charge dans le lit pour une série de vitesses de gaz. Une inspection visuelle confirme la fluidisation des catalyseurs à l' U_{mf} . Suite à ces tests, on observe que les particules de catalyseurs, une fois tamisés pour éliminer les particules ayant un diamètre sous les 40 microns, ont tous des comportement de particules de groupe A, puisque les poudres fluidisent de façon uniforme sans former de canaux, typique du groupe C, ou sans soulèvement pneumatique, typique du groupe B. La variabilité des U_{mf} entre les différentes poudres est due aux différences de densité, de distribution de taille de particules, ainsi que d'interactions interparticulaires dues aux changements dans la composition des poudres. La variabilité intrinsèque associée au procédé de séchage par pulvérisation est aussi un des facteurs amenant une variabilité des propriétés des poudres. On remarque que les catalyseurs contenant du Sn ont une vitesse de fluidisation plus élevée que les autres catalyseurs. Cela proviendrait possiblement des

interactions interparticulaires plus fortes en présence d'étain. Celui-ci possède un plus grand rayon atomique et une plus forte acidité de Lewis que le Zn et le Al présents pour les autres catalyseurs. Les observations au microscope montrent aussi que le Al/Sn et le Sn/Al sont plus floconneux que les autres, ce qui a bien sûr un effet sur la qualité de la fluidisation (Figure 4.6b et 4.6d).

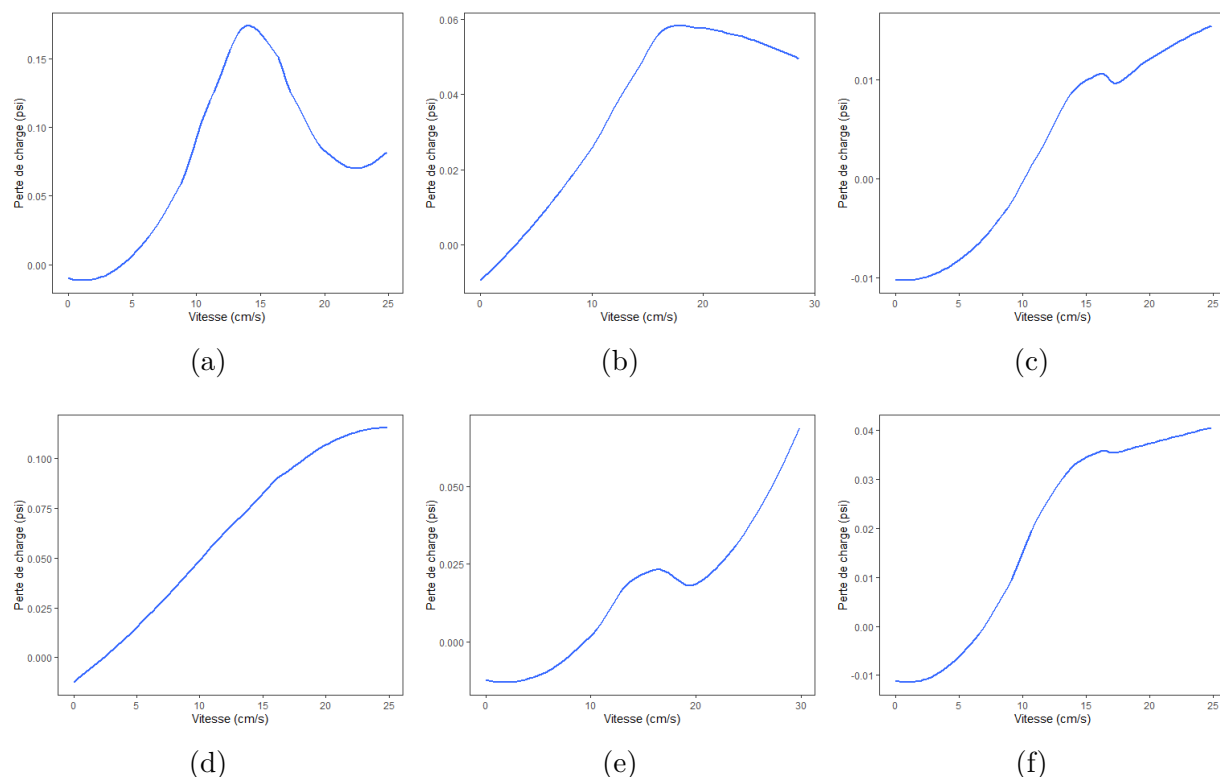


FIGURE 4.2 Graphiques de perte de charge selon la vitesse de gaz de fluidisation a) Al/Al, $U_{mf}=16,1$ cm/min, $\rho_{app}=0.2670$ g/mL, b) Al/Sn, $U_{mf}=18,6$ cm/min, $\rho_{app}=0.2232$ g/mL, c) Al/Zn, $U_{mf}=16,1$ cm/min, $\rho_{app}=0.2897$ g/mL, d) Sn/Al, $U_{mf}=23,6$ cm/min, $\rho_{app}=0.2360$ g/mL, e) Zn/Al, $U_{mf}=17,4$ cm/min, $\rho_{app}=0.2770$ g/mL, f) Zn/Zn, $U_{mf}=13,6$ cm/min, $\rho_{app}=0.2783$ g/mL

Bien que les catalyseurs ont tous une vitesse minimale de fluidisation différente, le débit de fluidisation est une variable qui a été bloquée dans le design d'expérience afin de limiter le nombre de tests à mener. Pour ce faire, il a été fixé à 125 mL/min, débit pour lequel, si on ajoute le débit de gaz d'injection de 150 mL/min, tous les catalyseurs sont en mesure de fluidiser avec une marge de sécurité d'au moins 85 mL/min, ou $1,45 U_{mf}$. En effet, le catalyseur le plus difficile à fluidiser est le Sn/Al, avec une vitesse minimale de fluidisation de 23,6 cm/min (190 mL/min) (Figure 4.2d). En bloquant la variable du débit de fluidisation au cours des différentes réactions, l'expansion du lit est différente pour chaque catalyseur, puisque

l'écart entre le débit de gaz et le U_{mf} est différent pour chaque catalyseur. Toutefois, conserver un ratio Débit de gaz/ U_{mf} constant aurait un effet significatif sur le temps de résidence des réactifs, ce qui aurait des conséquences certaines sur les performances réactionnelles. Le but étant d'étudier les performances des catalyseurs, conserver un débit de gaz de fluidisation constant au courant des réactions est un choix qui restreint la variabilité due aux autres paramètres réactionnels.

4.2 Préparation des catalyseurs

4.2.1 Fonctionnalisation des zéolites

La méthode de déalumination des zéolites Beta parents a été étudiée en faisant varier la température du bain d'acide nitrique, la concentration d'acide nitrique et la durée du traitement avant la centrifugation des matières solides. Les pourcentages massiques d'aluminium et de silice dans la structure zéolitique ont été quantifiés par XRF (Tableau A.1). La température du bain d'acide nitrique a été prouvée comme étant la variable ayant le plus d'effet sur la quantité d'aluminium après le traitement lorsque les interactions entre les variables ne sont pas considérées ($p=0.0013$). La durée du traitement est la seconde variable la plus significative ($p=0.0033$), alors que la concentration d'acide nitrique est la moins significative, même si elle a toutefois un impact significatif sur la variance ($p=0.019$). Le terme d'erreur est moins élevé que la somme des carrés des écarts des autres variables ($SS_{\text{erreur}}=0.000162$), signifiant que l'essentiel des effets sur la concentration d'aluminium a été identifié (Tableau 4.1). Le graphique *predicted vs. residuals* ne montre pas de corrélation entre les résidus, signifiant que le modèle prédictif de premier degré sans interaction entre les effets pour la concentration d'Al dans la structure variant selon la température, la durée et la concentration d' HNO_3 est approprié (Figure 4.3). Bien que la teneur en silice dans la structure mesurée par XRF diminue légèrement après les traitements à l'acide nitrique, celle-ci n'est pas affectée de façon significative par les variables étudiées (Tableau 4.2).

Malgré l'optimisation de la méthode de déalumination, celle-ci obtient des succès modestes, le pourcentage massique d'Al mesuré par XRF passant de 0,675 % pour les zéolites parents à 0,568 % pour les zéolites traités, ce qui est loin de la déalumination totale du zéolite décrite dans la littérature pour une méthode similaire [90,94,118,125,126]. Cela pourrait s'expliquer par une rétention du $Al(OH)_3$ dans la poudre au cours du lavage par centrifugation. En effet, le $Al(OH)_3$, formé lors du retrait de l'aluminium de la structure zéolitique, est un amphotère insoluble dans l'eau à pH neutre qui pourrait donc se greffer de nouveau sur le zéolite durant la calcination suivant le lavage des zéolites déaluminés, sous forme de Al_2O_3 . La présence

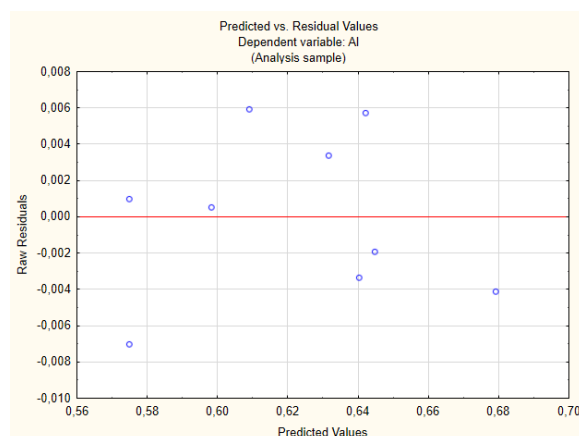


FIGURE 4.3 Graphique des valeurs prédites en fonction des valeurs des résidus

TABLEAU 4.1 Analyse de la variance de la proportion d'aluminium dans les zéolites selon la concentration d'acide nitrique, la température et le temps de traitement

Source de la variance	Somme des carrés des écarts	Degrés de liberté	Variance	F	Valeur-p
Interception	0,760505	1	0,760505	23503,52	0,000000
HNO ₃	0,000378	1	0,000378	11,69	0,018850
Température	0,001369	1	0,001369	42,30	0,001283
Temps	0,000889	1	0,000889	27,48	0,003347
Erreur	0,000162	5	0,000032		

d'un pic à 32° chez Sn/Sn, qui est associé à la présence de Al₂O₃ supporte l'hypothèse de la formation d'espèces d'aluminium extra-structurales lors de la déalumination (Figure 4.4a). Afin d'optimiser la méthode de déalumination vers de plus basses proportions en aluminium, d'autres méthodes de séparation des zéolites doivent être explorées.

Le greffage des métaux par imprégnation en phase liquide n'a pas été optimisé, mais cette méthode a montré des résultats positifs. En effet, l'absence de pics associés au SnO₂ sur le spectre XRD du Sn/Al indique une répartition uniforme du Sn dans la structure zéolitique, en l'absence de formation d'espèces métalliques Sn extra-structurales (Figure 4.4a). On remarque aussi une augmentation de la proportion des métaux sur la surface des zéolites suite à l'imprégnation en phase liquide et la calcination subséquente, tel que le montre l'analyse par XRF (Tableau A.2).

TABLEAU 4.2 Analyse de la variance de la proportion de silice dans les zéolites selon la concentration d'acide nitrique, la température et le temps de traitement

Source de la variance	Somme des carrés des écarts	Degrés de liberté	Variance	F	Valeur-p
Interception	439,6609	1	439,6609	1941,043	0,000000
HNO ₃	0,0001	1	0,0001	0,001	0,982122
Température	0,7333	1	0,7333	3,238	0,131869
Temps	0,0003	1	0,0003	0,001	0,971349
Erreur	1,1325	5	0,2265		

4.2.2 Synthèse et caractérisation des catalyseurs

Les zéolites commerciaux ont une taille de particules moyenne de 5,5 microns, ce qui relève le besoin d'augmenter la taille des particules de catalyseur pour les fluidiser. La méthode d'agrandissement des particules a été développée à partir des méthodes de synthèse hydrothermale de zéolites Beta [117, 119, 121]. Contrairement aux méthodes de synthèse hydrothermale qui font cristalliser la solution mère, les zéolites sont agglomérés par séchage de la solution de synthèse par pulvérisation à 180 °C. La solution mère contient du TEAOH, de l'eau, du NaCl, du KCl, du NaOH, des zéolites commerciaux, un oxyde métallique ainsi qu'une source de silice.

Trois sources de silice ont été testées. L'utilisation de TEOS a produit très peu de catalyseur, avec un rendement massique Produit/zéolite parent de 8 % et un diamètre de particules inchangé par rapport aux zéolites parents. L'utilisation de Ludox amène un rendement massique Produit/zéolite parent de 53 %, avec toutefois 60 % des particules résultantes sous les 40 microns de diamètre et un écart type de taille de particules de 62.5 µm (Figure 4.5h). De plus, l'étude au microscope montre une structure d'aggrégats désordonnée, chaotique, et donc, peu sujette à la fluidisation (Figure 4.6h). En utilisant du gel de silice comme source de SiO₂, on obtient un diamètre de particules de 77.3 µm de moyenne pour Al/Al, avec 64 % des particules ayant une taille au-dessus de 40 microns (Figure 4.5a). Au microscope, on observe des particules plus ou moins sphériques sur lesquelles sont greffées les zéolites microporeux (Figure 4.6a). Ainsi, le rendement en particules de groupe A et la forme finale des particules font du gel de silice la meilleure source de silice pour la synthèse des catalyseurs parmi celles testées.

Une comparaison des spectres XRD des zéolites parents (Figure 4.7a) et du catalyseur Al/Al (Figure 4.7b) révèle que la structure zéolitique est conservée lors du traitement, puisque les

pics associés aux zéolites parents sont aussi présents dans le spectre du Al/Al. Une ligne de base plus élevée apparaît sur le spectre XRD suite aux modifications sur les zéolites, identifiant la présence de gel de silice dans la structure de la poudre. Conséquemment, les observations au microscope identifient le gel de silice comme support aux zéolites. Un autre pic à 32° figure sur le spectre XRD du Al/Al, mais est absent sur celui des zéolites parents. Il serait associé à la présence de Al_2O_3 à la surface de la poudre. Ainsi, l'oxyde d'aluminium ajouté dans la solution mère serait lui aussi greffé sur la structure du catalyseur. Cela expliquerait aussi la faible différence dans la proportion d'aluminium identifiée par XRF entre les zéolites parents et le Al/Al, alors qu'une quantité de matériaux contenant peu d'aluminium est ajoutée à la poudre durant le traitement (Tableau A.3).

Le greffage des zéolites au support de silice est assuré par le TEAOH, qui agit comme agent liant lors de l'agglomération. Cette proposition est supportée par la différence de masse de la poudre avant et après la calcination à 550°C . En effet, à cette température, les composés carbonés subissent des réactions de pyrolyse et d'oxydation, les transformant en CO_2 et autres composés volatiles. De fait, les catalyseurs perdent en moyenne 40,3 % de leur masse lors de la calcination. Cette perte de masse provient de l'évaporation de l'eau qui n'a pas été évaporée lors du séchage par pulvérisation, mais aussi de la transformation du TEAOH résiduel, ce qui souligne son rôle d'agent liant. En effet, lorsqu'une période de séchage de 12 h à 110°C de la poudre synthétisée précède la calcination, une diminution de masse est tout de même mesurée après la calcination, ce qui confirme la dégradation du TEAOH, seule espèce carbonée dans le mélange lors de la calcination. Les catalyseurs résultants contiennent aussi des zéolites qui ne se sont pas greffés au support de silice, tel que le démontre le pic à $10\ \mu\text{m}$ observé sur le graphique de PSD pour la majorité des catalyseurs synthétisés (Figure 4.5). Ces particules de zéolites indépendants des particules de silice sont aussi observables au microscope (Figure 4.6). Ces particules ayant une taille sous les 40 microns sont éliminées par tamisage avant que les catalyseurs soient placés dans le réacteur, afin de ne pas nuire à la fluidisation.

La comparaison des spectres XRD de Al/Sn (Figure 4.4b), Sn/Al (Figure 4.4a) et Sn/Sn (Figure 4.4c) montre une conservation de la structure zéolitique après les différentes étapes de fonctionnalisation, notamment par la conservation du pic principal à 23° , caractéristique des zéolites. De plus, on n'observe pas de pics associés au SnO_2 sur le spectre XRD du Sn/Al, ce qui montre que le Sn est bien inséré dans la structure du zéolite, sans la formation d'espèces métalliques extra-structurelles. Les pics de SnO_2 sont toutefois bien distincts sur le spectre XRD du Al/Sn, ce qui supporte l'hypothèse du greffage des oxydes métalliques à la surface des billes de gel de silice. Ces pics sont aussi présents sur le spectre XRD du Sn/Sn, mais ceux-ci sont moins intenses. Pour le Sn/Sn, la région associée au gel de silice est plus

grande que pour le reste des catalyseurs analysés. Les autres pics ont aussi une plus faible intensité que pour les autres catalyseurs. L'observation au microscope du Sn/Sn montre aussi un moins bon greffage des Sn-zéolites sur les billes de gel de silice, au profit de la formation d'agglomérats de zéolites (Figure 4.6g). Ceci pourrait être dû à une plus forte interaction entre les Sn-zéolites et le SnO_2 dans la solution, qui résulterait en une amorphisation du SnO_2 à la surface des zéolites. Le pic à 32° associé au Al_2O_3 est aussi présent sur les spectres de Sn/Al et Sn/Sn, même s'il est partiellement masqué par le pic du gel de silice dans le cas du Sn/Sn. Le Al_2O_3 est directement ajouté dans le gel de synthèse pour Sn/Al, alors que, pour Sn/Sn, il existerait plutôt sous la forme de Al extra-zéolite produit lors de la déalumination des zéolites parents pour synthétiser des zéolites fonctionnalisés. Les catalyseurs Al/Zn, Zn/Al et Zn/Zn doivent avoir des structures similaires à leurs homologues contenant du Sn, puisque la méthode de synthèse est essentiellement la même pour ces catalyseurs.

4.2.3 Optimisation de la méthode de séchage à pulvérisation

La température à l'entrée du séchoir à pulvérisation est un autre paramètre qui a été optimisé lors du développement de la méthode de synthèse du catalyseur. À 120°C , la température n'est pas suffisamment élevée pour évaporer entièrement la phase liquide du slurry, ce qui empêche la formation d'agréats. À cette température, aucune poudre n'est récoltée dans le collecteur. À 180°C pour Al/Al, le rendement massique Produit/zéolite parent avant calcination est de 99 %, la taille moyenne des particules est supérieure à $77.3\text{ }\mu\text{m}$, et la poudre est entièrement séchée. À 240°C , le rendement massique Produit/zéolite avant calcination est de 42,0 %. La taille des particules est de $67.3\text{ }\mu\text{m}$ de moyenne, avec 49,3 % des particules sous les 40 microns (Figure 4.5i). Une observation au microscope montre une moins bonne adhérence des zéolites au gel de silice, résultant en un produit plus floconneux (Figure 4.6i). Cela explique la plus forte proportion de particules de petite taille sur le graphique de PSD (Figure 4.5i). Une cause possible pour cette différence de morphologie entre une température d'alimentation de 180°C et 240°C pourrait être que la vitesse d'évaporation à 240°C est trop rapide pour laisser le temps de former les agglomérats et greffer les zéolites sur la silice. Une température d'alimentation au séchoir à pulvérisation de 180°C est donc la température la plus appropriée pour la synthèse du catalyseur.

Finalement, même si la quantité d'eau dans le slurry devrait être minimisée pour faciliter le séchage des solides, des problèmes d'opération émergent rapidement lorsque la proportion de solides dans le slurry dépasse les 5 %. En effet, les zéolites sont des particules très adhésives qui ont tendance à obstruer les conduites et la buse d'injection du séchoir. Afin d'assurer les performances de la machine, la proportion d'eau dans la solution est augmentée jusqu'à 95

% après le temps de maturation du gel.

4.2.4 Effet de la topologie

La synthèse de catalyseur a aussi été testée pour les topologies de zéolites Y et MOR. Comme les zéolites Beta, ceux-ci ont été inclus dans le gel et ont été greffés sur le gel de silice lors du séchage. Les distributions de taille de particules de ces catalyseurs sont similaires à celles des autres catalyseurs, avec un petit pic centré à environ 10 microns et un autre grand pic centré à environ 100 microns (Figure 4.5j). La mordenite utilisée possède de l'ammonium comme groupement cationique à sa surface au lieu de l'hydrogène comme pour les zéolites Beta et Y, ce qui a résulté en le greffage de moins de zéolites sur le gel de silice. Cela se démontre par un plus grand pic de PSD centré autour de 10 microns, ainsi que d'une poudre plus floconneuse au microscope (Figure 4.6k). La proportion de particules ayant une taille sous les 40 microns est seulement de 28,9 %, ce qui montre que la poudre se classe dans le groupe A de Geldart (Figure 4.5k). Ainsi, cette méthode de synthèse par séchage par pulvérisation réussit à produire des particules de groupe A avec d'autres zéolites, et pourrait donc être utilisée pour d'autres réactions en lit fluidisé ayant besoin de systèmes poreux différents.

4.3 Réactions

Les performances réactionnelles des catalyseurs sont évaluées par la mesure des concentrations d'acide lactique et de glucose dans les échantillons de produits par HPLC. Des échantillons liquides sont pris à chaque 30 min lors des réactions. La calibration du HPLC est réalisée pour le glucose et l'acide lactique avec quatre solutions standards pour chaque composé. La droite de calibration du glucose a un R^2 de 0,9573, alors que celle de l'acide lactique a un R^2 de 0,9929 (Figure B.1). La valeur d'incertitude relative maximale est de 0,667 % pour le glucose et 0,316 % pour l'acide lactique. La calibration du HPLC a une limite de quantification de la concentration de l'acide lactique à 0,0005 g/mL, ce qui, après 30 min de réaction, équivaut à un rendement de LA de 23,6 %. Le rendement de LA minimal détectable passe sous les 10 % après 90 min, et sous les 5 % après 150 min. Sous ces valeurs, des pics sont détectés, mais ils sont trop faibles pour être quantifiés. Pour le glucose, la limite de quantification minimale est à une concentration de 0,002 g/mL, ce qui correspond à une conversion du glucose de 9 % après 30 min de réaction. À 60 min, la conversion maximale pour détecter du glucose passe à 54 %. Après 120 min de réaction, la conversion maximale détectable est au-dessus de 80 %. Pour tous les catalyseurs à toutes les températures, aucun pic de glucose n'a été détecté, même sous la limite de quantification. Cela s'accorde avec les conversions de glucose de plus de 99 %, mesurées dans pratiquement toutes les études de catalyse du glucose.

Lors des réactions, la formation de dépôts carbonés sur les catalyseurs est un problème prééminent. En effet, à partir de 150 °C, le glucose caramélise et forme des humines. Du coke est aussi formé à travers les réactions de déshydratation et de polymérisation des intermédiaires C3. La formation de ces dépôts carbonés diminue bien sûr le rendement en acide lactique en s'accaparant une partie du glucose, mais désactive aussi le catalyseur en occupant les sites actifs. Lorsque la température de réaction est fixée à 220 °C et 250 °C, la formation de dépôts carbonés diminue visiblement. Cela est dû au fait que les réactions de coking et de caramélisation sont des réactions lentes, à l'instar des réactions catalysées, qui augmentent de vitesse à plus haute température. Lorsque le lit fluidisé est constitué de billes de gel de silice sans fonctionnalisation, la poudre noircit totalement après 3 h de réaction à 220 °C. Lorsque les catalyseurs sont utilisés, la poudre tourne au maximum vers le gris-brun (Figure 4.8). Ceci, en plus d'être le signe d'une activité catalytique non négligeable, montre que la formation de dépôts carbonés est partiellement évitée en augmentant la température pour privilégier les produits cinétiques aux produits thermodynamiques. L'adsorption du solvant sur les sites actifs cause l'agglomération des particules de catalyseur, ce qui défluidise partiellement ou totalement le lit catalytique. Cela diminue fortement les transferts de chaleur et de masse, réduisant encore plus l'activité catalytique. Lors du test à blanc, les billes de silice n'agglomèrent pas, alors qu'une agglomération importante est observée pour les particules fonctionnalisées, ce qui révèle bien que ce sont les sites actifs qui causent l'agglomération. Les catalyseurs Al/Al, Zn/Al, Al/Zn, Sn/Al et Al/Sn ont été récupérés après 180 min de réaction à 220 °C. Ceux-ci ont été séchés dans un four à 110 °C, puis calcinés à 550 °C durant 5h30. Suite au séchage, la poudre n'est plus agglomérée, signe que c'est bien l'adsorption du solvant qui cause l'agglomération des catalyseurs. Après la calcination, la poudre est redevenue blanche, ce qui confirme que le noircissement de la poudre est causé par le dépôt d'espèces carbonées à la surface du catalyseur. La composition élémentaire à la surface des catalyseurs récupérés a été évaluée par XRF. Une bonne rétention des métaux dans les zéolites est observée avec de petites variations de composition de Sn et de Zn pour Sn/Al et Zn/Al respectivement. La couche d'oxyde métallique, quant à elle, ne tient pas le coup dans le cas du Al/Sn, pour lequel la proportion de Sn passe de 0,23 % à 660,5 ppm. La forte affinité du SnO₂ avec l'eau est probablement la raison du lessivage du SnO₂. Une diminution de la proportion de Zn est aussi observée pour Al/Zn, mais celle-ci est plus modeste, passant de 5,023 % à 3,915 %. La proportion d'aluminium varie peu pour les catalyseurs contenant du Al₂O₃, signe d'une bonne rétention de celui-ci. De plus amples études sur la réutilisabilité des catalyseurs développés doivent être menées pour décrire les éventuelles modifications de structure et d'activités se déroulant pendant les réactions (Tableau A.4).

Pour les réactions à 220 °C et 250 °C, qui subissent visiblement moins de formation de dépôts

carbonés, quelques pics d'acide lactique sont identifiés au HPLC, mais aucun de ceux-ci dépasse la limite de quantification de la concentration d'acide lactique. En fait, presque aucun composé n'est détecté par le HPLC pour l'ensemble des catalyseurs. Puisque le glucose n'est vraisemblablement pas entièrement transformé en coke à haute température, et que peu de produits condensables sont formés, alors une partie du glucose se transforme forcément en produits gazeux. Notamment, l'acide lactique à haute température se déshydrate en acide acrylique. L'acide acrylique à son tour décarboxyle en acétaldéhyde, CO_2 et H_2 , ou encore décarbonyle en acétaldéhyde, CO et H_2O [139]. La température de dégradation de l'acide lactique a été identifiée à 200°C par Komesu et al. (2017) [140]. Le reste des voies réactionnelles pour la dégradation des produits de biomasse en gaz est à élucider, de même que l'identité des gaz émis. À 180°C pour Zn/Al et Al/Al, des pics d'acide lactique sont identifiés par HPLC après 30 min de réaction. Ces pics disparaissent sous la limite de quantification pour les échantillons pris plus tard dans la réaction, dû à la désactivation des catalyseurs. Ainsi, à 180°C après 30 min, un rendement d'acide lactique de 30,0 % a été mesuré pour Al/Zn et de 34,8 % pour Al/Al.

Il est raisonnable de penser que la structure du Zn/Al se rapproche de la structure du Sn/Al, identifiée par XRD (Figure 4.4a). En effet, le Zn/Al, comme le Sn/Al sont composés de zéolites Beta fonctionnalisés et de Al_2O_3 , tous deux greffés sur des billes de gel de silice. Les espèces actives sont donc les sites ouverts de Zn inclus uniformément dans la structure zéolitique en remplacement aux sites d'aluminium retirés par traitement à l'acide nitrique, ainsi que le Al_2O_3 greffé. Les sites ouverts de Zn sont des sites basiques, dont l'activité pour la transformation du glucose en acide lactique a déjà été identifiée par Yue et al. (2021) et Dong et al. (2016) [95, 102]. Ces sites Zn basiques modèrent aussi l'acidité intrinsèque au Al_2O_3 , inhibant donc les réactions secondaires. Le Al_2O_3 possède aussi de la basicité intrinsèque, ce qui ajoute à l'activité catalytique du système [60].

Le catalyseur Al/Al a aussi obtenu de bonnes performances réactionnelles. Cela serait dû à la basicité intrinsèque du Al_2O_3 , mais aussi vraisemblablement à l'activité des sites Al ouverts dans le zéolite Beta. Le Al-Beta, bien que peu actif en soi, peut changer de conformation dans certaines conditions lors de la calcination et augmenter son acidité de Lewis, tel que identifié par Hossain et al. (2021) [84]. L'interaction de sites Al avec les sels alcalins dans la solution de synthèse peut aussi avoir son effet sur les performances réactionnelles du Al/Al. L'étude de ces modifications expliquant le rendement de LA de 34,8 % du Al/Al doit faire l'objet de plus travaux plus extensifs.

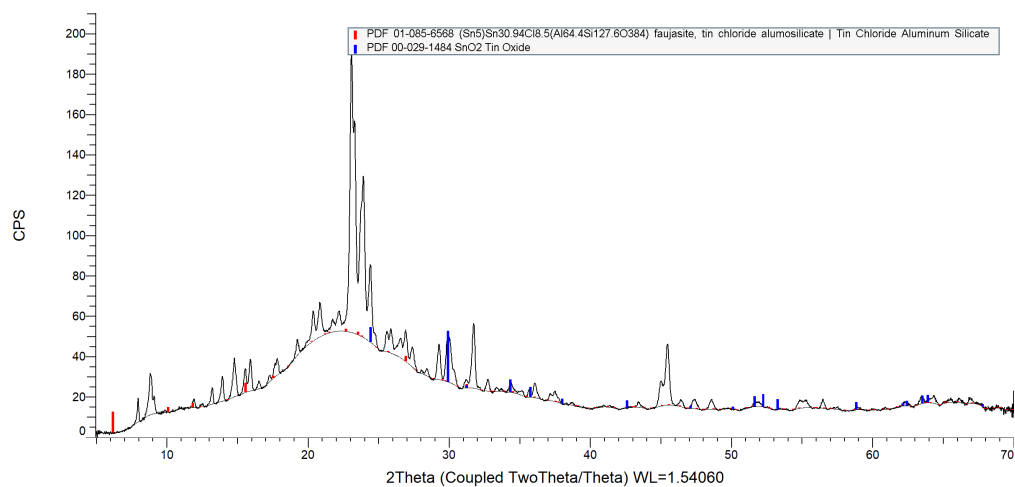
L'utilisation du Al/Sn n'a pas mené à la production significative de LA puisque le SnO_2 en tant que tel n'est pas actif, et le Al-Beta est en général peu actif aussi. D'autres produits

non-identifiés ont toutefois été formés en quantité non négligeable. Ces produits peuvent être des produits de déshydratation du fructose ou de rétro-aldol du glucose, catalysés par l'acidité de Brønsted du Al-Beta et du solvant à haute température. La faible activité du Al/Zn est explicable pour les mêmes raisons, soient la faible activité intrinsèque des zéolites Al-Beta et de l'oxyde de zinc. Le Sn/Al n'a visiblement pas généré de produits liquides à 180 °C et 220 °C, probablement dû à la haute acidité des zéolites Sn-Beta additionnée à l'acidité intrinsèque au Al_2O_3 qui ont produit du coke et dégradé les éventuels produits liquides en gaz incondensables. Un produit liquide non-identifié a été formé lors de la réaction à 250 °C, dont la concentration augmente avec le temps de réaction. L'inhibition de la production de ce produit non-identifié à basse température est peut-être dû au coking produit par les réactions lentes dans la voie réactionnelle de déshydratation. Le Sn/Sn offre des performances réactionnelles semblables au gel de silice utilisé lors du test à blanc, avec une coloration jaunâtre du liquide dans la trappe à mesure que la réaction avance. Cela serait dû au mauvais greffage des sites actifs sur la structure de silice, tel que identifié par XRD et par microscopie (Figures 4.6g et 4.4c). Le Zn/Zn est peu actif lui non plus, ce qui est surprenant compte tenu des performances réactionnelles du Zn/Al contenant lui aussi des zéolites Zn-Beta. Il se peut toutefois que le ZnO interagisse avec les sites Zn sur les zéolites, réduisant donc l'activité catalytique. De plus amples analyses sont nécessaires pour expliquer ce manque d'activité.

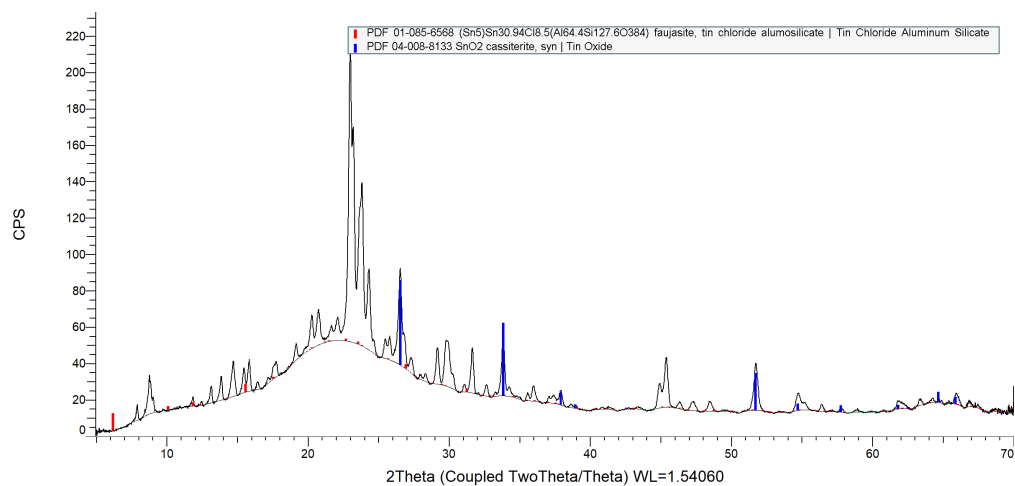
À titre de comparaison, Botti et al. (2022) ont obtenu un rendement de méthyl lactate de 70 % durant la première heure d'opération continue d'un réacteur PFR avec un catalyseur Sn-Beta en présence de KCl. Le fait que leur solvant est du méthanol inhibe l'adsorption du solvant sur les sites actifs, ce qui confère une meilleure stabilité au catalyseur. L'utilisation de méthanol comme solvant est toutefois impensable dans un contexte de valorisation de déchet aqueux de l'industrie laitière. De plus, le glucose injecté dans le PFR est concentré à 1 %. En comparant aux 5 % de monosaccharides dans la solution utilisée dans la présente étude, la concentration instantanée de sucres est beaucoup moins élevée, ce qui a pour effet de limiter les réactions secondaires plus lentes. La concentration de monosaccharides dans le contexte de la présente étude ne peut être diminuée en conservant un objectif de valorisation des perméats de lactosérum, puisque la dilution de ceux-ci entraînerait des coûts qui mineraient la rentabilité du procédé [141]. Zhang et al. (2018) ont fait réagir du glucose dans un autoclave à 180 °C, 4 MPa en présence de Sn-Beta, pour remarquer que le rendement en acide lactique passe de 59,7 % à 28,5 % en augmentant la concentration de glucose de 1 % à 5% massique. Ils ont aussi testé ce catalyseur pour la réaction du glucose à 0,65 % massique dans le méthanol en mode continu dans un réacteur à lit fixe à 165 °C, pour obtenir un rendement maximal de 45 % de méthyl lactate [108]. À notre connaissance, aucune autre étude a effectué la catalyse hétérogène du glucose en lactates. Ainsi, les rendements en acide lactique observés avec les

catalyseurs Al/Al et Zn/Al sont relativement élevés, compte tenu du fait que la concentration initiale de glucose est 5 fois plus élevée que pour les autres études en continu, et que le solvant s'adsorbe sur les sites actifs en compétition avec le réactifs

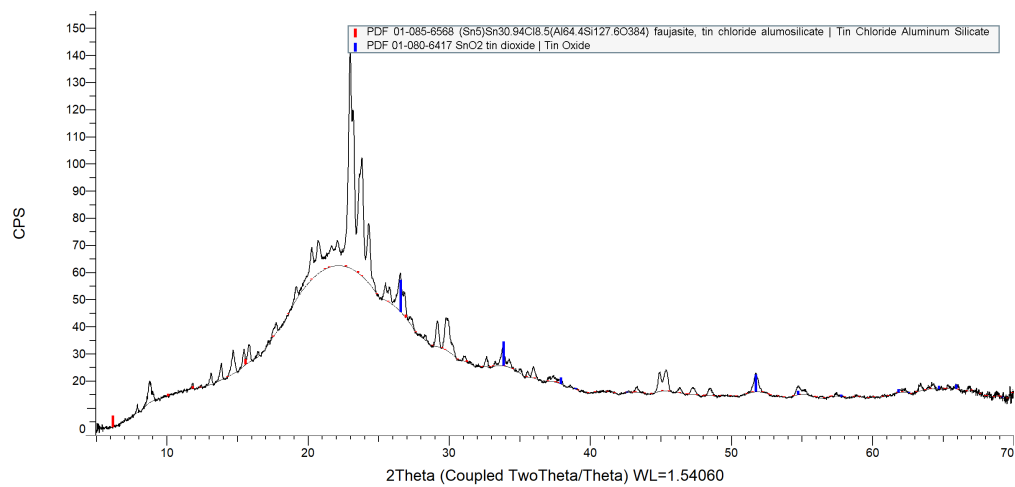
La reproductibilité des résultats a été évaluée en répétant la réaction avec Al/Al à 220 °C trois fois, la première des trois réactions se déroulant avec un catalyseur (a) d'une batch différente que pour les deux autres réactions (b) et (c), qui ont tous deux été synthétisés lors de la même batch. Les réactions (b) et (c) utilisant des catalyseurs de la même batch montrent une composition des produits très similaires. Bien que les concentrations des produits formés sont trop basses pour être quantifiées, les pics apparaissant suite à l'analyse des produits par HPLC sont au même temps ± 0.3 min et possèdent une intensité similaire (Figure C.1b et C.1c). De plus amples différences sont remarquées en comparant avec la réaction (a). D'abord, il est important de noter que les pics associés à l'acide lactique sont pratiquement de la même intensité pour les trois réactions. Toutefois, la réaction (a) produit une moins grande quantité d'autres produits (Figure C.1a). Cette différence peut être due à la variabilité naturelle du procédé de séchage par pulvérisation. Les performances de cet équipement varient à chaque utilisation, pour des raisons difficiles à identifier. Une autre source de variabilité provient du montage du réacteur. En effet, les réactions (b) et (c) ont été faites à une seule journée d'intervalle, alors que la réaction (a) s'est déroulée plusieurs semaines auparavant. L'encrassement des pièces, la température extérieure, l'usure de l'équipement, le temps d'entreposage des échantillons, sont toutes des variables qui ont pu avoir un effet sur les résultats de la réaction. Ainsi, même si une reproductibilité est observée, une certaine variabilité demeure en raison du contexte expérimental. Malgré une variabilité inhérente au processus de synthèse de catalyseur et à l'utilisation du réacteur, le Zn/Al et le Al/Al sont les catalyseurs les plus performants pour la transformation du glucose en acide lactique dans un réacteur à lit fluidisé.



(a)



(b)



(c)

FIGURE 4.4 Graphique de diffraction aux rayons X (XRD), a) Sn/Al, b) Al/Sn, c) Sn/Sn

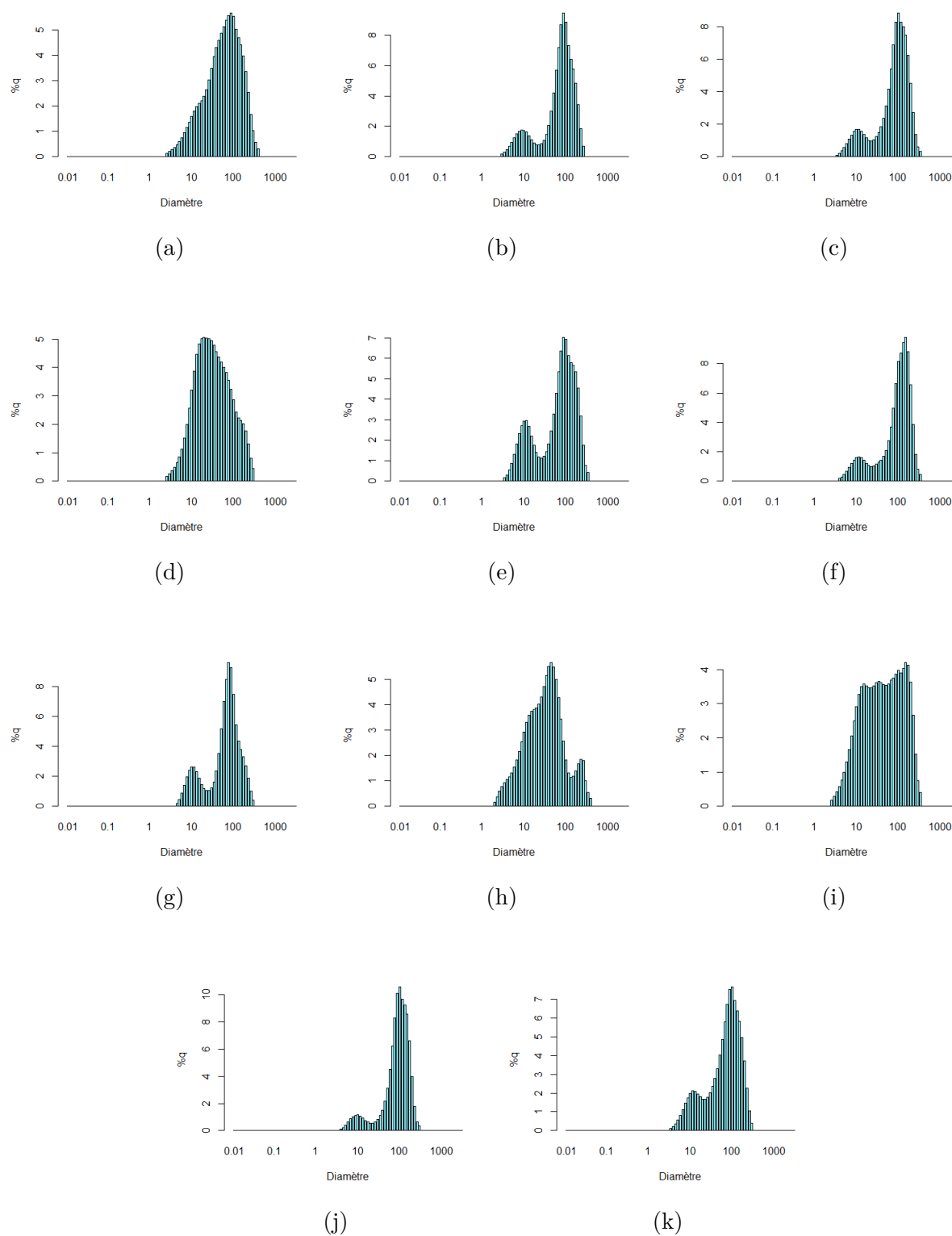


FIGURE 4.5 Distribution de taille de particules, a) Al/Al, b) Al/Sn, c) Al/Zn, d) Sn/Al, e) Zn/Al, f) Zn/Zn, g) Sn/Sn, h) Al/Al avec Ludox comme source de silice, i) Al/Al avec un séchage par pulvérisation à 240 °C, j) Al/Al avec des zéolites Y, k) Al/Al avec des zéolites MOR

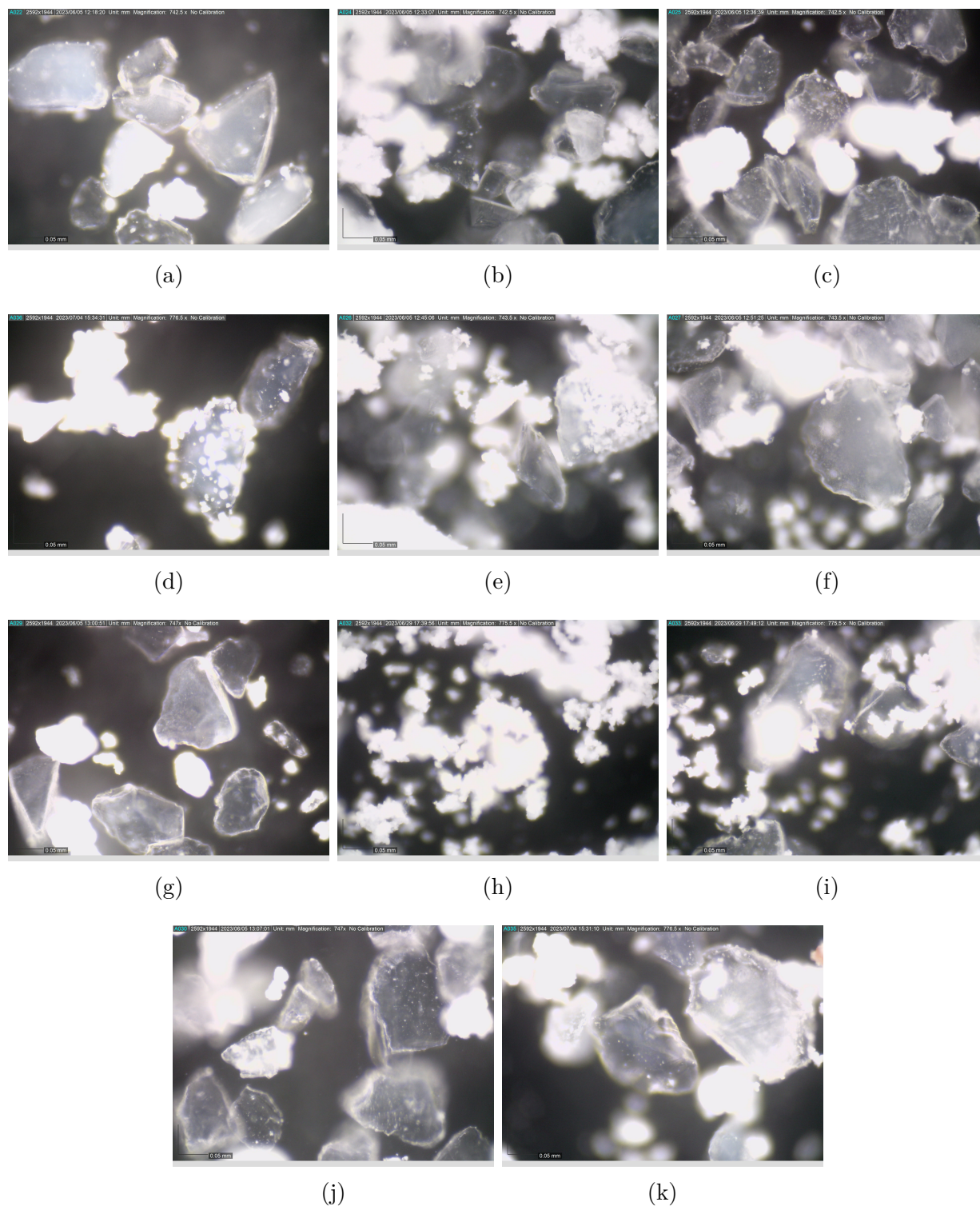


FIGURE 4.6 Vue au microscope à 742.5x, a) Al/Al, b) Al/Sn, c) Al/Zn, d) Sn/Al, e) Zn/Al, f) Zn/Zn, g) Sn/Sn, h) Al/Al avec Ludox comme source de silice, i) Al/Al avec un séchage par pulvérisation à 240 °C, j) Al/Al avec des zéolites Y, k) Al/Al avec des zéolites MOR

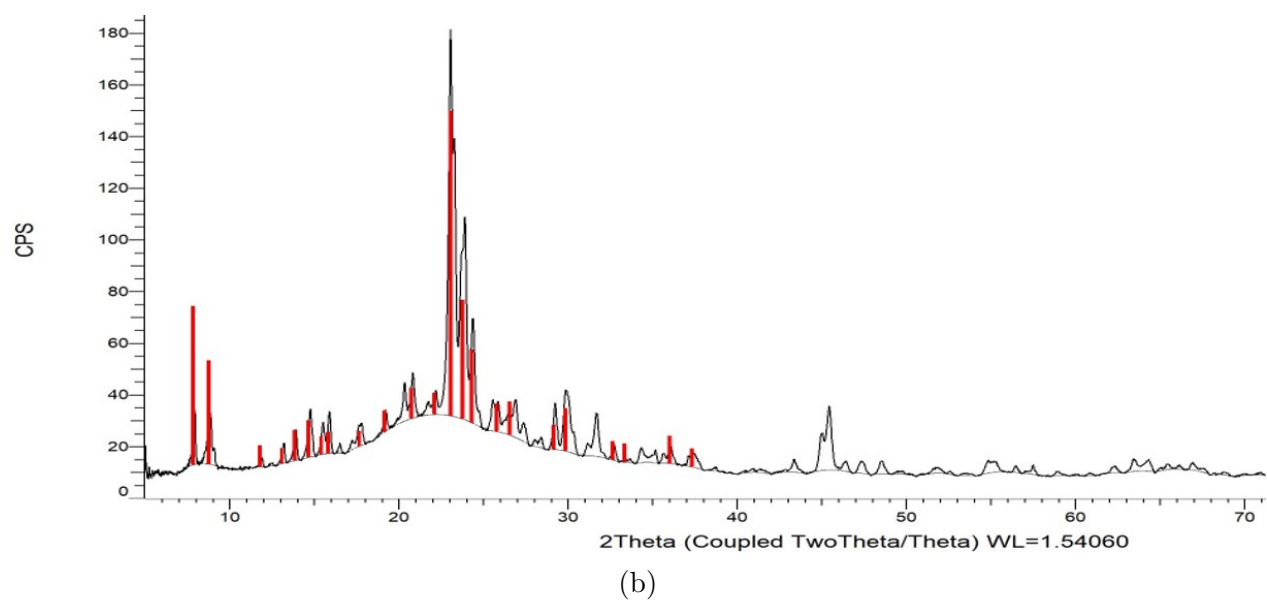
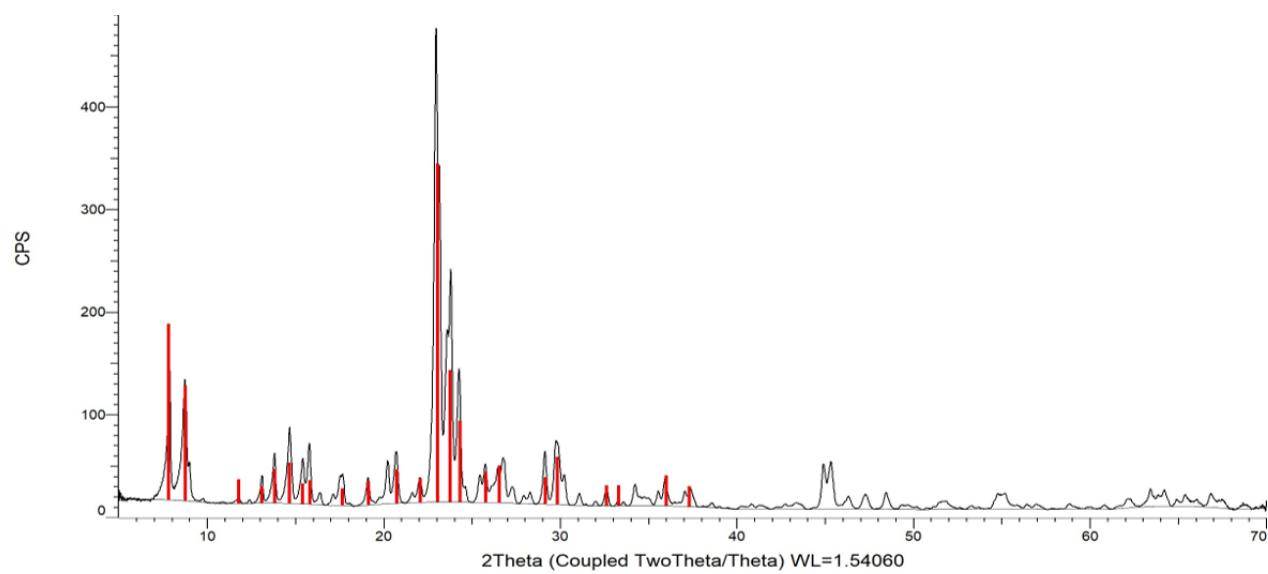


FIGURE 4.7 Graphique de diffraction aux rayons X (XRD), a) Zéolites Beta commerciaux, b) Al/Al

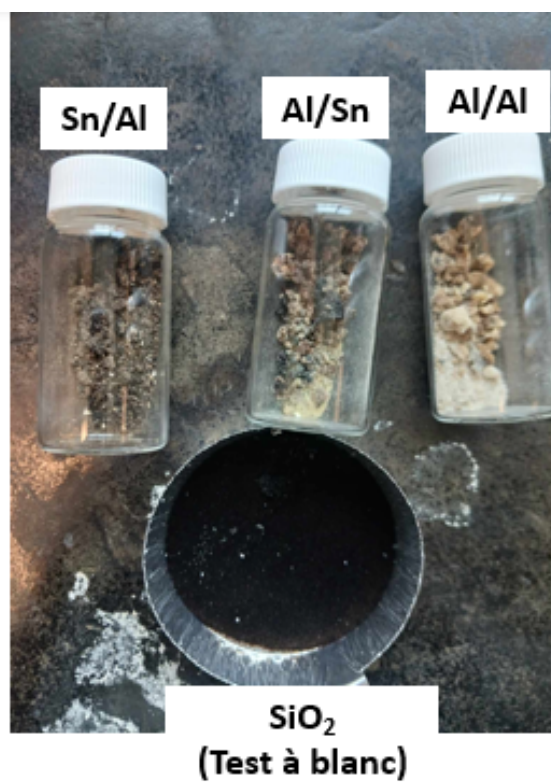


FIGURE 4.8 Catalyseurs récupérés après 180 min de réaction à 220 °C

CHAPITRE 5 CONCLUSION

5.1 Synthèse des travaux

Les travaux menés ici sont les premiers travaux portant sur la conception d'un catalyseur pour la transformation du glucose en acide lactique dans un réacteur à lit fluidisé. En effet, peu de travaux portent sur cette réaction en réacteur continu, et aucun d'entre eux se déroule en lit fluidisé. Des études catalytiques précédentes ont montré que le mécanisme réactionnel complet est catalysé par les sites basiques et les sites acides de Lewis. Ainsi, le Zn, le Sn et le Al ont été sélectionnés comme éléments composant les sites actifs. Les zéolites Beta sont aussi des supports efficaces dûs à leur taille de pores offrant une bonne diffusion interne, en même temps d'un effet de confinement réduisant la barrière énergétique pour accomplir la réaction. Des zéolites fonctionnalisés et fluidisables sont donc les catalyseurs qui ont été synthétisés.

Afin d'insérer le Sn et le Zn dans la structure aluminosilicate des zéolites Beta, une méthode post-synthèse en deux étapes a été élaborée. D'abord, les zéolites commerciaux sont déaluminés avec un bain d'acide nitrique concentré. Cette étape de déalumination a été optimisée selon la concentration d'acide nitrique, la température du bain d'acide nitrique, ainsi que le temps de traitement. Suite à l'optimisation du traitement, le taux d'aluminium à la surface des zéolites diminue de 0,675 % à 0,568 %. Le greffage des espèces de Sn et de Zn est fait par imprégnation en phase liquide. Cette étape a résulté en une intégration uniforme du Sn dans la structure zéolitique sans formation d'espèces extra-structurelles.

Les zéolites ayant une taille de particules trop petite pour fluidiser, une méthode d'agrandissement de la taille des particules par mise en gel suivie de séchage par pulvérisation a été conçue. Cette méthode met en solution aqueuse les zéolites avec des billes de gel de silice, un oxyde métallique, du TEAOH, du NaOH et des sels alcalins, ce qui forme un gel après maturation. Ce gel est par la suite séché par pulvérisation pour former des particules de taille suffisante pour la fluidisation. Ces particules contiennent des zéolites et des oxydes métalliques greffés sur les billes de gel de silice. La température de séchage par pulvérisation a été optimisée. D'autres topologies de zéolites ont été greffées avec succès sur les billes de gel de silice par la même méthode, ce qui signifie que la méthode de synthèse développée peut être employée pour fabriquer des catalyseurs pour d'autres réactions que celle étudiée ici. Suite au séchage par pulvérisation, les catalyseurs sont calcinés, notamment pour retirer le TEAOH qui sert d'agent liant.

Les catalyseurs ont par la suite été testés dans le réacteur à lit fluidisé à 180 °C, 220 °C et 250 °C. Le Zn/Al et le Al/Al ont produit le plus d'acide lactique, avec des rendements de 30,0 % et 34,8 % respectivement après 30 min de réaction à 180 °C. Les sites basiques sont le point commun des espèces actives des deux catalyseurs et expliqueraient les rendements élevés. Les rendements d'acide lactique pour les autres catalyseurs sont trop bas pour être quantifiés. Le Zn/Al et le Al/Al perdent rapidement de leur activité après 30 min, majoritairement dû à l'adsorption d'eau sur les sites actifs, mais aussi à cause de la formation de dépôts carbonés à la surface des catalyseurs. À de plus hautes températures, une moins grande quantité de coke est formée, mais les rendements en acide lactique sont plus bas, probablement à cause de la dégradation de celui-ci.

5.2 Limitations de la solution proposée

La méthode d'agrandissement des particules a aussi obtenu des résultats mitigés pour le catalyseur Sn/Sn, pour lequel les zéolites et l'oxyde métallique s'agglomèrent entre eux plutôt que de se fixer sur le gel de silice, probablement dû à la trop grande affinité entre ces particules. Une meilleure connaissance du mécanisme d'agglomération aiderait à trouver des solutions à ce problème.

Les rendements d'acide lactique mesurés sont plus bas que les rendements en lactates des autres études en mode continu. Il faut toutefois considérer que ces études ont été réalisées à des concentrations de réactifs beaucoup plus basses et avec un solvant de méthanol qui cause moins de désactivation de solvant. Lors de l'analyse techno-économique du procédé catalytique, le rendement catalytique du glucose à l'acide lactique menant à la rentabilité du projet a été défini à 65 %, soit près du double des rendements maximums atteints. L'activité catalytique doit donc être augmentée pour conserver la rentabilité d'un futur procédé catalytique.

La désactivation rapide des catalyseurs limite aussi l'applicabilité de la solution proposée. En effet, les catalyseurs perdent la majorité de leur activité après 30 min lors des réactions à 180 °C. La formation de coke et l'adsorption de solvant causant la désactivation diminue à de plus hautes températures de réaction, mais les rendements en acide lactique sont beaucoup moins élevés, probablement dû à la dégradation de l'acide lactique.

La reproductibilité des résultats constitue une autre limitation de la méthode étudiée. Ce manque de reproductibilité est dû principalement à la variabilité intrinsèque au procédé de synthèse par séchage à pulvérisation. Une meilleure connaissance du processus de séchage par pulvérisation réduirait cette variabilité et rendrait les résultats plus constants.

5.3 Améliorations futures

Pour améliorer les performances catalytiques et la reproductibilité des résultats, la déalumination des zéolites pourrait être améliorée en assurant une meilleure séparation des espèces Al du milieu réactionnel après leur retrait de la structure zéolitique. Le greffage par imprégnation liquide crée des zéolites fonctionnalisés hydrophiles, ce qui accélère la désactivation du catalyseur par adsorption du solvant. La méthode de greffage gagnerait à être modifiée pour accroître l'hydrophobie du catalyseur en utilisant par exemple du méthanol comme solvant pour les espèces métalliques lors de leur imprégnation. L'utilisation d'acétates au lieu de chlorures de métaux pour l'imprégnation des métaux dans la structure déaluminée réduirait la quantité de Cl dans les catalyseurs, ce qui pourrait améliorer les performances réactionnelles en améliorant l'accès aux sites actifs.

La méthode d'agrandissement des particules devra être étudiée plus en profondeur afin d'élucider le rôle de chaque paramètre lors du séchage à pulvérisation, dans le but de réduire la variabilité qui s'en dégage. De plus, il serait pertinent de tester des catalyseurs sans zéolites ou encore sans oxyde métallique dans la solution de synthèse afin de quantifier l'effet de chacun d'eux, et relever un potentiel effet synergique entre les sites actifs.

La réaction en tant que telle pourrait être optimisée en faisant varier le temps de résidence des réactifs, ainsi que la quantité de sites actifs dans les catalyseurs. D'autres métaux pourraient aussi être employés afin d'éviter la dégradation des produits due à une trop forte acidité de Lewis. Des catalyseurs bimétalliques Zn-Sn-Beta ou In-Sn-Beta ont par exemple montré de bonnes performances dans des études antérieures. Sachant que les réactions à 180 °C réduisent la dégradation des produits liquides par rapport aux plus hautes températures, et que les réactions à 220 °C et plus évitent partiellement la formation de coke, une température optimale doit être identifiée pour minimiser les deux problèmes. Des analyses sur la réutilisabilité des catalyseurs doivent aussi être envisagées, de même que la possibilité d'utiliser un réacteur à lit circulaire désagglomérer les catalyseurs durant les réactions, et ainsi conserver leur activité plus longtemps. D'autres tests doivent aussi être réalisés avec du lactose et du perméat de lactosérum afin de valoriser efficacement ce déchet de l'industrie laitière.

Ainsi, malgré les rendements en acide lactique généralement bas en comparant les résultats catalytiques à ceux présents dans la littérature en mode batch, le fait que les catalyseurs Zn/Al et Al/Al testés ont produit une quantité substantielle d'acide lactique à un stade de développement du projet aussi embryonnaire montre un réel potentiel pour les méthodes développées. Plusieurs étapes de développement et d'optimisation restent à franchir pour mettre à l'échelle commerciale un réacteur catalytique produisant suffisamment d'acide lactique à

partir de sucres de biomasse pour arriver à un procédé rentable.

RÉFÉRENCES

- [1] L. P. de lait du Québec, “Rapport annuel 2020 : Essentiels,” 2020.
- [2] D. Buchanan, W. Martindale, E. Romeih et E. Hebishy, “Recent advances in whey processing and valorisation : Technological and environmental perspectives,” *International Journal of Dairy Technology*, vol. 76, n°. 2, p. 291–312, 2023. [En ligne]. Disponible : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/1471-0307.12935>
- [3] A. Illanes, C. Guerrero, C. Vera, L. Wilson, R. Conejeros et F. Scott, *Lactose-Derived Prebiotics : A Process Perspective*, 1^{er} éd. Amsterdam ; Boston : Academic Press, 2016.
- [4] Novalait, “Valorisation des solides non-gras du lait et des perméats,” 7 juillet 2020, rapport synthèse.
- [5] “Lactic Acid from Lactose Whey in World First Continuous Production runs | Cellulac,” mai 2014. [En ligne]. Disponible : <http://cellulac.com/sf/lactic-acid-from-lactose-whey-in-world-first-continuous-production-runs/>
- [6] J.-G. Rosenboom, R. Langer et G. Traverso, “Bioplastics for a circular economy,” *Nature Reviews Materials*, vol. 7, n°. 2, p. 117–137, 2022. [En ligne]. Disponible : <https://www.nature.com/articles/s41578-021-00407-8>
- [7] M. I. Din, T. Ghaffar, J. Najeeb, Z. Hussain, R. Khalid et H. Zahid, “Potential perspectives of biodegradable plastics for food packaging application-review of properties and recent developments,” *Food Additives & Contaminants : Part A*, vol. 37, n°. 4, p. 665–680, avr. 2020. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1080/19440049.2020.1718219>
- [8] MarketsAndMarkets, “Lactic acid market by application (biodegradable polymers, food & beverages, pharmaceutical products, form, and region, polylactic acid merket, by application (packaging, fiber & fabrics, agriculture), form, and region, global forecast to 2025,” Markets and Markets, Hadapsar, India, Rapport technique FB 2647, 2020.
- [9] L. S. Chafran, M. F. Paiva, J. O. C. França, M. J. A. Sales, S. C. L. Dias et J. A. Dias, “Preparation of PLA blends by polycondensation of D,L-lactic acid using supported 12-tungstophosphoric acid as a heterogeneous catalyst,” *Heliyon*, vol. 5, n°. 5, p. e01810, 2019. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405844018338751>
- [10] A. Morão et F. de Bie, “Life Cycle Impact Assessment of Polylactic Acid (PLA) Produced from Sugarcane in Thailand,” *Journal of Polymers and the*

- Environment*, vol. 27, n°. 11, p. 2523–2539, nov. 2019. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01525-9>
- [11] A. N. Marchesan, J. F. Leal Silva, R. Maciel Filho et M. R. Wolf Maciel, “Techno-Economic Analysis of Alternative Designs for Low-pH Lactic Acid Production,” *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 9, n°. 36, p. 12 120–12 131, sept. 2021, publisher : American Chemical Society. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c03447>
- [12] A. Manandhar et A. Shah, “Techno-Economic Analysis of Bio-Based Lactic Acid Production Utilizing Corn Grain as Feedstock,” *Processes*, vol. 8, n°. 2, p. 199, févr. 2020, number : 2 Publisher : Multidisciplinary Digital Publishing Institute. [En ligne]. Disponible : <https://www.mdpi.com/2227-9717/8/2/199>
- [13] T. Saulnier-Bellemare, P. Boucher, R. Granger, J. Heyndrickx et M. Sicotte-Brisson, “Projet de transformation du lactose en acide lactique,” communication présentée à Canadian Conference of Chemical Engineering (CCEC), Montréal, Qc, 24-27 octobre 2021.
- [14] J. O. C. de França, D. da Silva Valadares, M. F. Paiva, S. C. L. Dias et J. A. Dias, “Polymers Based on PLA from Synthesis Using D,L-Lactic Acid (or Racemic Lactide) and Some Biomedical Applications : A Short Review,” *Polymers*, vol. 14, n°. 12, p. 2317, juin 2022. [En ligne]. Disponible : <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC9229942/>
- [15] M. J. Lindsay, T. W. Walker, J. A. Dumesic, S. A. Rankin et G. W. Huber, “Production of monosaccharides and whey protein from acid whey waste streams in the dairy industry,” *Green Chemistry*, vol. 20, n°. 8, p. 1824–1834, avr. 2018, publisher : The Royal Society of Chemistry. [En ligne]. Disponible : <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/gc/c8gc00517f>
- [16] A. Kohler, W. Seames, I. Foerster et C. Kadrmas, “Catalytic Formation of Lactic and Levulinic Acids from Biomass Derived Monosaccharides through Sn-Beta Formed by Impregnation,” *Catalysts*, vol. 10, n°. 10, p. 1219 (16 pp.), oct. 2020. [En ligne]. Disponible : <http://www.mdpi.com/2073-4344/10/10/1219>
- [17] A. V. Bandura et S. N. Lvov, “The Ionization Constant of Water over Wide Ranges of Temperature and Density,” *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 35, n°. 1, p. 15, déc. 2005, publisher : American Institute of Physics for the National Institute of Standards and TechnologyNIST. [En ligne]. Disponible : <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1928231>
- [18] C. B. Schandel, M. Høj, C. M. Osmundsen, A. D. Jensen et E. Taarning, “Thermal Cracking of Sugars for the Production of Glycolaldehyde and Other Small

- Oxygenates,” *ChemSusChem*, vol. 13, n°. 4, p. 688–692, févr. 2020. [En ligne]. Disponible : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cssc.201902887>
- [19] M. Sasaki, K. Goto, K. Tajima, T. Adschiri et K. Arai, “Rapid and selective retro-aldol condensation of glucose to glycolaldehyde in supercritical water,” *Green Chemistry*, vol. 4, n°. 3, p. 285–287, juin 2002, publisher : The Royal Society of Chemistry. [En ligne]. Disponible : <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2002/gc/b203968k>
- [20] H. Kishida, F. Jin, X. Yan, T. Moriya et H. Enomoto, “Formation of lactic acid from glycolaldehyde by alkaline hydrothermal reaction,” *Carbohydrate Research*, vol. 341, n°. 15, p. 2619–2623, nov. 2006. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008621506003144>
- [21] Z. Shen, F. Jin, Y. Zhang, B. Wu, A. Kishita, K. Tohji et H. Kishida, “Effect of Alkaline Catalysts on Hydrothermal Conversion of Glycerin into Lactic Acid,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 48, n°. 19, p. 8920–8925, oct. 2009. [En ligne]. Disponible : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie900937d>
- [22] Cuixiang Ma, Fangming Jin, Jianglin Cao et Bing Wu, “Hydrothermal conversion of carbohydrates into lactic acid with alkaline catalysts,” dans *2010 4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering (iCBBE 2010), 18-20 June 2010*, ser. 2010 4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering (iCBBE 2010). Piscataway, NJ, USA : IEEE, 2010, p. 4 pp.
- [23] X. Yan, F. Jini, A. Kishita, H. Enomoto et K. Tohji, “Formation of Lactic Acid from Cellulosic Biomass by Alkaline Hydrothermal Reaction,” *AIP Conference Proceedings*, vol. 987, n°. 1, p. 50, févr. 2008, publisher : American Institute of PhysicsAIP. [En ligne]. Disponible : <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.2896977>
- [24] C. Sánchez, L. Serrano, R. Llano-Ponte et J. Labidi, “Bread residues conversion into lactic acid by alkaline hydrothermal treatments,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 250, p. 326–330, août 2014. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894714004513>
- [25] T. Okuyama, K. Kimura et T. Fueno, “Salt Effects on the Intramolecular Cannizzaro Reaction of Phenylglyoxal. Specific Acceleration by Calcium Ion,” *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 55, n°. 7, p. 2285–2286, juill. 1982, publisher : The Chemical Society of Japan. [En ligne]. Disponible : <https://www.journal.csj.jp/doi/10.1246/bcsj.55.2285>
- [26] D. Esposito et M. Antonietti, “Chemical Conversion of Sugars to Lactic Acid by Alkaline Hydrothermal Processes,” *ChemSusChem*, vol. 6, n°. 6, p. 989–992, 2013. [En ligne]. Disponible : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cssc.201300092>

- [27] L. Li, F. Shen, R. L. Smith et X. Qi, "Quantitative chemocatalytic production of lactic acid from glucose under anaerobic conditions at room temperature," *Green Chemistry*, vol. 19, n^o. 1, p. 76–81, 2017, publisher : Royal Society of Chemistry. [En ligne]. Disponible : <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/gc/c6gc02443b>
- [28] Q. Yang, M. Sherbahn et T. Runge, "Basic Amino Acids as Green Catalysts for Isomerization of Glucose to Fructose in Water," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 4, n^o. 6, p. 3526–3534, juin 2016. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00587>
- [29] S. Lux et M. Siebenhofer, "Synthesis of lactic acid from dihydroxyacetone : use of alkaline-earth metal hydroxides," *Catalysis Science & Technology*, vol. 3, n^o. 5, p. 1380–1385, avr. 2013, publisher : The Royal Society of Chemistry. [En ligne]. Disponible : <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/cy/c3cy20859a>
- [30] L. Li, L. Yan, F. Shen, M. Qiu et X. Qi, "Mechanocatalytic Production of Lactic Acid from Glucose by Ball Milling," *Catalysts*, vol. 7, n^o. 6, p. 170, juin 2017. [En ligne]. Disponible : <https://www.mdpi.com/2073-4344/7/6/170>
- [31] Z. Wang, C. Mo, S. Xu, S. Chen, T. Deng, W. Zhu et H. Wang, "Ca(OH)₂ induced a controlled-release catalytic system for the efficient conversion of high-concentration glucose to lactic acid," *Molecular Catalysis*, vol. 502, 2021, publisher : Elsevier B.V.
- [32] L. Yan et X. Qi, "Degradation of Cellulose to Organic Acids in its Homogeneous Alkaline Aqueous Solution," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 2, n^o. 4, p. 897–901, 2014, publisher : American Chemical Society. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/sc400507s>
- [33] C. Sánchez, I. Egüés, A. García, R. Llano-Ponte et J. Labidi, "Lactic acid production by alkaline hydrothermal treatment of corn cobs," *Chemical Engineering Journal*, vol. 181-182, p. 655–660, 2012. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894711015518>
- [34] M. Bicker, S. Endres, L. Ott et H. Vogel, "Catalytical conversion of carbohydrates in subcritical water : A new chemical process for lactic acid production," *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, vol. 239, n^o. 1, p. 151–157, sept. 2005. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138111690500419X>
- [35] W. Deng, P. Wang, B. Wang, Y. Wang, L. Yan, Y. Li, Q. Zhang, Z. Cao et Y. Wang, "Transformation of cellulose and related carbohydrates into lactic acid with bifunctional Al(III)–Sn(II) catalysts," *Green Chemistry*, vol. 20, n^o. 3, p. 735–744, févr. 2018, publisher : The Royal Society of Chemistry. [En ligne]. Disponible : <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/gc/c7gc02975f>

- [36] C. B. Rasrendra, B. A. Fachri, I. G. B. N. Makertihartha, S. Adisasmito et H. J. Heeres, "Catalytic Conversion of Dihydroxyacetone to Lactic Acid Using Metal Salts in Water," *ChemSusChem*, vol. 4, n°. 6, p. 768–777, 2011, _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/cssc.201000457>. [En ligne]. Disponible : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cssc.201000457>
- [37] X. Wang, F. Liang, C. Huang, Y. Li et B. Chen, "Highly active tin(IV) phosphate phase transfer catalysts for the production of lactic acid from triose sugars," *Catalysis Science and Technology*, vol. 5, n°. 9, p. 4410–4421, 2015, publisher : Royal Society of Chemistry.
- [38] Y. Wang, W. Deng, B. Wang, Q. Zhang, X. Wan, Z. Tang, Y. Wang, C. Zhu, Z. Cao, G. Wang et H. Wan, "Chemical synthesis of lactic acid from cellulose catalysed by lead(II) ions in water," *Nature Communications*, vol. 4, n°. 1, p. 2141, juill. 2013, number : 1 Publisher : Nature Publishing Group. [En ligne]. Disponible : <https://www.nature.com/articles/ncomms3141>
- [39] L. Zhou, L. Wu, H. Li, X. Yang, Y. Su, T. Lu et J. Xu, "A facile and efficient method to improve the selectivity of methyl lactate in the chemocatalytic conversion of glucose catalyzed by homogeneous Lewis acid," *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, vol. 388-389, p. 74–80, juill. 2014. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381116914000181>
- [40] J. Wang, G. Yao et F. Jin, "One-pot catalytic conversion of carbohydrates into alkyl lactates with Lewis acids in alcohols," *Molecular Catalysis*, vol. 435, p. 82–90, 2017, publisher : Elsevier B.V.
- [41] Z. Xu, Q. Qing, H. Ji, S. Jiang et L. Wang, "One-pot Conversion of Cellulose to Lactic Acid Catalyzed by Metal Ion Gd³⁺ and A Detailed Analysis on the Product Distribution," *World Scientific Research Journal*, vol. 6, n°. 6, p. 9, 2020.
- [42] S. Xu, Y. Wu, J. Li, T. He, Y. Xiao, C. Zhou et C. Hu, "Directing the Simultaneous Conversion of Hemicellulose and Cellulose in Raw Biomass to Lactic Acid," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 8, n°. 10, p. 4244–4255, mars 2020, publisher : American Chemical Society. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b07552>
- [43] S. Xu, J. Li, J. Li, Y. Wu, Y. Xiao et C. Hu, "D-Excess-LaA Production Directly from Biomass by Trivalent Yttrium Species," *iScience*, vol. 12, p. 132–140, févr. 2019. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2589004219300082>
- [44] X. Lei, F.-F. Wang, C.-L. Liu, R.-Z. Yang et W.-S. Dong, "One-pot catalytic conversion of carbohydrate biomass to lactic acid using an ErCl₃ catalyst," *Applied*

- Catalysis A : General*, vol. 482, p. 78–83, juill. 2014. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X14003639>
- [45] H. Ma, P. Tingelstad et D. Chen, “Lactic acid production by catalytic conversion of glucose : An experimental and techno-economic evaluation,” *Catalysis Today*, vol. 408, p. 2–8, janv. 2023. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092058612200400X>
- [46] Dajiang Liu, Kwang Ho Kim, Jian Sun, B. Simmons et S. Singh, “Cascade Production of Lactic Acid from Universal Types of Sugars Catalyzed by Lanthanum Triflate,” *ChemSusChem - Chemistry and Sustainability, Energy & Materials*, vol. 11, n°. 3, p. 598–604, févr. 2018, place : Germany Publisher : Wiley-VCH.
- [47] F.-F. Wang, C.-L. Liu et W.-S. Dong, “Highly efficient production of lactic acid from cellulose using lanthanide triflate catalysts,” *Green Chemistry*, vol. 15, n°. 8, p. 2091–2095, juill. 2013, publisher : The Royal Society of Chemistry. [En ligne]. Disponible : <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/gc/c3gc40836a>
- [48] B. Zhao, X. Yue, H. Li, J. Li, C.-L. Liu, C. Xu et W.-S. Dong, “Lanthanum-modified phosphomolybdic acid as an efficient catalyst for the conversion of fructose to lactic acid,” *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, vol. 125, n°. 1, p. 55–69, oct. 2018. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1007/s11144-018-1416-y>
- [49] J. Wu, K. H. Kim, K. Jeong, D. Kim, C. S. Kim, J.-M. Ha, R. P. Chandra et J. N. Saddler, “The production of lactic acid from chemi-thermomechanical pulps using a chemo-catalytic approach,” *Bioresource Technology*, vol. 324, 2021, publisher : Elsevier Ltd.
- [50] K. H. Kim, C. S. Kim, Y. Wang et C. G. Yoo, “Integrated Process for the Production of Lactic Acid from Lignocellulosic Biomass : From Biomass Fractionation and Characterization to Chemocatalytic Conversion with Lanthanum(III) Triflate,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 59, n°. 23, p. 10 832–10 839, juin 2020. [En ligne]. Disponible : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.iecr.0c01666>
- [51] C. B. Rasrendra, I. G. B. N. Makertihartha, S. Adisasmito et H. J. Heeres, “Green Chemicals from d-glucose : Systematic Studies on Catalytic Effects of Inorganic Salts on the Chemo-Selectivity and Yield in Aqueous Solutions,” *Topics in Catalysis*, vol. 53, n°. 15, p. 1241–1247, sept. 2010. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1007/s11244-010-9570-0>
- [52] A. A. Marianou, C. M. Michailof, D. K. Ipsakis, S. A. Karakoulia, K. G. Kalogianis, H. Yiannoulakis, K. S. Triantafyllidis et A. A. Lappas, “Isomerization of Glucose into Fructose over Natural and Synthetic MgO Catalysts,” *ACS Sustainable Chemistry*

- and Engineering*, vol. 6, n°. 12, p. 16 459–16 470, 2018, publisher : American Chemical Society.
- [53] A. A. Marianou, C. M. Michailof, A. Pineda, E. F. Iliopoulou, K. S. Triantafyllidis et A. A. Lappas, “Glucose to Fructose Isomerization in Aqueous Media over Homogeneous and Heterogeneous Catalysts,” *ChemCatChem*, vol. 8, n°. 6, p. 1100–1110, 2016. [En ligne]. Disponible : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cctc.201501203>
- [54] K. Nakajima, R. Noma, M. Kitano et M. Hara, “Titania as an Early Transition Metal Oxide with a High Density of Lewis Acid Sites Workable in Water,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, n°. 31, p. 16 028–16 033, août 2013, publisher : American Chemical Society. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/jp404523r>
- [55] X. Wang, Y. Song, L. Huang, H. Wang, C. Huang et C. Li, “Tin modified Nb₂O₅ as an efficient solid acid catalyst for the catalytic conversion of triose sugars to lactic acid,” *Catalysis Science and Technology*, vol. 9, n°. 7, p. 1669–1679, 2019, publisher : Royal Society of Chemistry.
- [56] P. Wattanapaphawong, P. Reubroycharoen et A. Yamaguchi, “Conversion of cellulose into lactic acid using zirconium oxide catalysts,” *RSC Advances*, vol. 7, n°. 30, p. 18 561–18 568, 2017, publisher : Royal Society of Chemistry. [En ligne]. Disponible : <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/ra/c6ra28568f>
- [57] L. Yang, J. Su, S. Carl, J. G. Lynam, X. Yang et H. Lin, “Catalytic conversion of hemicellulosic biomass to lactic acid in pH neutral aqueous phase media,” *Applied Catalysis B : Environmental*, vol. 162, p. 149–157, janv. 2015. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337314003646>
- [58] A. M. Mylin, S. I. Levytska, M. E. Sharanda et V. V. Brei, “Selective conversion of dihydroxyacetone–ethanol mixture into ethyl lactate over amphoteric ZrO₂–TiO₂ catalyst,” *Catalysis Communications*, vol. 47, p. 36–39, mars 2014. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566736714000053>
- [59] S. Yamaguchi, M. Yabushita, M. Kim, J. Hirayama, K. Motokura, A. Fukuoka et K. Nakajima, “Catalytic Conversion of Biomass-Derived Carbohydrates to Methyl Lactate by Acid–Base Bifunctional -Al₂O₃,” *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 6, n°. 7, p. 8113–8117, juill. 2018, publisher : American Chemical Society. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00809>
- [60] Y. Xiao, S. Xu, W. Zhang, J. Li et C. Hu, “One-pot chemo-catalytic conversion of glucose to methyl lactate over In/-Al₂O₃ catalyst,” *Catalysis Today*, vol. 365, p. 249–256, 2021, publisher : Elsevier B.V.
- [61] H. Xu, X. Ye, X. Shi, H. Zhong, D. He, B. Jin et F. Jin, “ZnO as a simple and facile catalyst for acid-base coordination transformation of biomass-based monosaccharides

- into lactic acid,” *Molecular Catalysis*, vol. 522, 2022, publisher : Elsevier B.V.
- [62] D. Hata, T. Aihara, H. Miura et T. Shishido, “Lactic Acid Production from Glucose over Y_2O_3 -based Catalysts under Base-free Conditions,” *Journal of the Japan Petroleum Institute*, vol. 64, n°. 5, p. 280–292, 2021.
- [63] H. Li, H.-F. Ren, B.-W. Zhao, C.-L. Liu, R.-Z. Yang et W.-S. Dong, “Production of lactic acid from cellulose catalyzed by alumina-supported Er_2O_3 catalysts,” *Research on Chemical Intermediates*, vol. 42, n°. 9, p. 7199–7211, sept. 2016. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1007/s11164-016-2529-4>
- [64] E. Pighin, V. K. Díez et J. I. Di Cosimo, “Kinetic study of the ethyl lactate synthesis from triose sugars on $\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts,” *Catalysis Today*, vol. 289, p. 29–37, juill. 2017. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586116306228>
- [65] S. V. Prudius, N. L. Hes et V. V. Brei, “Conversion of D-Fructose into Ethyl Lactate Over a Supported $\text{SnO}_2\text{--ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalyst,” *Colloids and Interfaces*, vol. 3, n°. 1, p. 16, mars 2019. [En ligne]. Disponible : <https://www.mdpi.com/2504-5377/3/1/16>
- [66] P. N. Paulino, O. C. Reis, Y. E. Licea, E. M. Albuquerque et M. A. Fraga, “Valorisation of xylose to lactic acid on morphology-controlled ZnO catalysts,” *Catalysis Science and Technology*, vol. 8, n°. 19, p. 4945–4956, 2018, publisher : Royal Society of Chemistry.
- [67] T. Udomcharoensab et P. Praserttham, “A Comparative Study of the Divalent Transition Metal Oxide Supported on Magnesium Oxide Catalyst for Lactic Acid Production from Glucose,” *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering*, vol. 559, n°. 1, p. 012016, juin 2019, publisher : IOP Publishing. [En ligne]. Disponible : <https://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/559/1/012016>
- [68] I. K. M. Yu, X. Xiong, D. C. W. Tsang, Y. H. Ng, J. H. Clark, J. Fan, S. Zhang, C. Hu et Y. S. Ok, “Graphite oxide- and graphene oxide-supported catalysts for microwave-assisted glucose isomerisation in water,” *Green Chemistry*, vol. 21, n°. 16, p. 4341–4353, août 2019, publisher : The Royal Society of Chemistry. [En ligne]. Disponible : <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/gc/c9gc00734b>
- [69] R. Kupila, K. Lappalainen, T. Hu, H. Romar et U. Lassi, “Lignin-based activated carbon-supported metal oxide catalysts in lactic acid production from glucose,” *Applied Catalysis A : General*, vol. 612, 2021, publisher : Elsevier B.V.
- [70] G.-H. Hou et L.-F. Yan, “Synthesis of $\text{Pb}(\text{OH})_2/\text{rGO}$ Catalyst for Conversion of Sugar to Lactic Acid in Water,” *Chinese Journal of Chemical Physics*, vol. 28, n°. 4, p. 533–538, 2015, publisher : American Institute of Physics Inc.
- [71] R. Kupila, K. Lappalainen, T. Hu, A. Heponiemi, D. Bergna et U. Lassi, “Production of ethyl lactate by activated carbon-supported Sn and Zn oxide catalysts utilizing

- lignocellulosic side streams,” *Applied Catalysis A : General*, vol. 624, p. 118327, août 2021. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X21003410>
- [72] P. Ponchai, K. Adpakpang, S. Thongratkaew, K. Chaipojjana, S. Wannapaiboon, S. Siwaipram, K. Faungnawakij et S. Bureekaew, “Engineering zirconium-based UiO-66 for effective chemical conversion of D-xylose to lactic acid in aqueous condition,” *Chemical Communications*, vol. 56, n°. 58, p. 8019–8022, juill. 2020, publisher : The Royal Society of Chemistry. [En ligne]. Disponible : <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/cc/d0cc03424j>
- [73] X. Lu, L. Wang et X. Lu, “Catalytic conversion of sugars to methyl lactate over Mg-MOF-74 in near-critical methanol solutions,” *Catalysis Communications*, vol. 110, p. 23–27, mai 2018. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566736718300840>
- [74] B. Murillo, B. Zornoza, O. De La Iglesia, C. Tellez et J. Coronas, “Chemocatalysis of sugars to produce lactic acid derivatives on zeolitic imidazolate frameworks,” *Journal of Catalysis*, vol. 334, p. 60–67, 2016, publisher : Academic Press Inc.
- [75] J. W. Harris, M. J. Cordon, J. R. Di Iorio, J. C. Vega-Vila, F. H. Ribeiro et R. Gounder, “Titration and quantification of open and closed Lewis acid sites in Sn-Beta zeolites that catalyze glucose isomerization,” *Journal of Catalysis*, vol. 335, p. 141–154, mars 2016. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951715004170>
- [76] J. C. Vega-Vila, J. W. Harris et R. Gounder, “Controlled insertion of tin atoms into zeolite framework vacancies and consequences for glucose isomerization catalysis,” *Journal of Catalysis*, vol. 344, p. 108–120, déc. 2016. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002195171630183X>
- [77] N. Rai, S. Caratzoulas et D. G. Vlachos, “Role of Silanol Group in Sn-Beta Zeolite for Glucose Isomerization and Epimerization Reactions,” *ACS Catalysis*, vol. 3, n°. 10, p. 2294–2298, oct. 2013, publisher : American Chemical Society. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/cs400476n>
- [78] Y.-P. Li, M. Head-Gordon et A. T. Bell, “Analysis of the Reaction Mechanism and Catalytic Activity of Metal-Substituted Beta Zeolite for the Isomerization of Glucose to Fructose,” *ACS Catalysis*, vol. 4, n°. 5, p. 1537–1545, mai 2014, publisher : American Chemical Society. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/cs401054f>
- [79] R. Bermejo-Deval, M. Orazov, R. Gounder, S.-J. Hwang et M. E. Davis, “Active Sites in Sn-Beta for Glucose Isomerization to Fructose and Epimerization to Mannose,”

- ACS Catalysis*, vol. 4, n°. 7, p. 2288–2297, juill. 2014, publisher : American Chemical Society. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/cs500466j>
- [80] J. R. Christianson, S. Caratzoulas et D. G. Vlachos, “Computational Insight into the Effect of Sn-Beta Na Exchange and Solvent on Glucose Isomerization and Epimerization,” *ACS Catalysis*, vol. 5, n°. 9, p. 5256–5263, sept. 2015. [En ligne]. Disponible : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acscatal.5b01258>
- [81] J. Iglesias, J. Moreno, G. Morales, J. A. Melero, P. Juárez, M. López-Granados, R. Mariscal et I. Martínez-Salazar, “Sn–Al-USY for the valorization of glucose to methyl lactate : switching from hydrolytic to retro-aldol activity by alkaline ion exchange,” *Green Chemistry*, vol. 21, n°. 21, p. 5876–5885, oct. 2019, publisher : The Royal Society of Chemistry. [En ligne]. Disponible : <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/gc/c9gc02609f>
- [82] R. Gounder et M. E. Davis, “Beyond shape selective catalysis with zeolites : Hydrophobic void spaces in zeolites enable catalysis in liquid water,” *AIChE Journal*, vol. 59, n°. 9, p. 3349–3358, 2013, _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/aic.14016>. [En ligne]. Disponible : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aic.14016>
- [83] X. Yang, Y. Zhang, L. Zhou, B. Gao, T. Lu, Y. Su et J. Xu, “Production of lactic acid derivatives from sugars over post-synthesized Sn-Beta zeolite promoted by WO₃,” *Food Chemistry*, vol. 289, p. 285–291, 2019, publisher : Elsevier Ltd.
- [84] M. A. Hossain, K. N. Mills, A. M. Molley, M. S. Rahaman, S. Tulaphol, S. B. Lalvani, J. Dong, M. K. Sunkara et N. Sathitsuksanoh, “Catalytic isomerization of dihydroxyacetone to lactic acid by heat treated zeolites,” *Applied Catalysis A : General*, vol. 611, p. 117979, févr. 2021. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X2030572X>
- [85] I. Tosi, A. Sacchetti, J. S. Martinez-Espin, S. Meier et A. Riisager, “Exploring the Synthesis of Mesoporous Stannosilicates as Catalysts for the Conversion of Mono- and Oligosaccharides into Methyl Lactate,” *Topics in Catalysis*, vol. 62, n°. 7, p. 628–638, août 2019. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1007/s11244-019-01135-8>
- [86] A. Marianou, C. Michailof, A. Pineda, E. Iliopoulou, K. Triantafyllidis et A. Lappas, “Effect of Lewis and Brønsted acidity on glucose conversion to 5-HMF and lactic acid in aqueous and organic media,” *Applied Catalysis A : General*, vol. 555, p. 75–87, 2018, publisher : Elsevier B.V.
- [87] W. N. P. v. d. Graaff, C. H. L. Tempelman, E. A. Pidko et E. J. M. Hensen, “Influence of pore topology on synthesis and reactivity of Sn-modified zeolite catalysts for carbohydrate conversions,” *Catalysis Science & Technology*, vol. 7, n°. 14, p.

- 3151–3162, juill. 2017, publisher : The Royal Society of Chemistry. [En ligne]. Disponible : <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/cy/c7cy01052d>
- [88] Y. Zhu, G. Chuah et S. Jaenicke, “Chemo- and regioselective Meerwein–Ponndorf–Verley and Oppenauer reactions catalyzed by Al-free Zr-zeolite beta,” *Journal of Catalysis*, vol. 227, n°. 1, p. 1–10, oct. 2004. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951704002994>
- [89] J. Pang, M. Zheng, X. Li, L. Song, R. Sun, J. Sebastian, A. Wang, J. Wang, X. Wang et T. Zhang, “Catalytic Conversion of Carbohydrates to Methyl Lactate Using Isolated Tin Sites in SBA-15,” *ChemistrySelect*, vol. 2, n°. 1, p. 309–314, 2017, _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/slct.201601752>. [En ligne]. Disponible : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/slct.201601752>
- [90] M. Xia, Z. Shen, M. Gu, W. Chen, W. Dong et Y. Zhang, “Efficient catalytic conversion of microalgae residue solid waste into lactic acid over a Fe-Sn-Beta catalyst,” *Science of the Total Environment*, vol. 771, 2021, publisher : Elsevier B.V.
- [91] X. Yang, L. Wu, Z. Wang, J. Bian, T. Lu, L. Zhou, C. Chen et J. Xu, “Conversion of dihydroxyacetone to methyl lactate catalyzed by highly active hierarchical Sn-USY at room temperature,” *Catalysis Science & Technology*, vol. 6, n°. 6, p. 1757–1763, mars 2016, publisher : The Royal Society of Chemistry. [En ligne]. Disponible : <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/cy/c5cy01037c>
- [92] X. Yang, J. Bian, J. Huang, W. Xin, T. Lu, C. Chen, Y. Su, L. Zhou, F. Wang et J. Xu, “Fluoride-free and low concentration template synthesis of hierarchical Sn-Beta zeolites : efficient catalysts for conversion of glucose to alkyl lactate,” *Green Chemistry*, vol. 19, n°. 3, p. 692–701, févr. 2017, publisher : The Royal Society of Chemistry. [En ligne]. Disponible : <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/gc/c6gc02437h>
- [93] B. Tang, S. Li, W.-C. Song, E.-C. Yang, X.-J. Zhao, N. Guan et L. Li, “Fabrication of Hierarchical Sn-Beta Zeolite as Efficient Catalyst for Conversion of Cellulosic Sugar to Methyl Lactate,” *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 8, n°. 9, p. 3796–3808, mars 2020, publisher : American Chemical Society. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b07061>
- [94] J. Zhang, L. Wang, G. Wang, F. Chen, J. Zhu, C. Wang, C. Bian, S. Pan et F.-S. Xiao, “Hierarchical Sn-Beta Zeolite Catalyst for the Conversion of Sugars to Alkyl Lactates,” *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 5, n°. 4, p. 3123–3131, avr. 2017, publisher : American Chemical Society. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02881>

- [95] X.-Y. Yue, H.-F. Ren, C. Wu, J. Xu, J. Li, C.-L. Liu et W.-S. Dong, "Highly efficient conversion of glucose to methyl lactate over hierarchical bimetal-doped Beta zeolite catalysts," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 96, n° 8, p. 2238–2248, 2021, publisher : John Wiley and Sons Ltd.
- [96] Q. Cai, X. Yue et W.-S. Dong, "Hierarchical FeSn/Beta catalyzes the conversion of glucose to methyl lactate," *Journal of Porous Materials*, vol. 28, n° 5, p. 1315–1324, 2021, publisher : Springer.
- [97] M. Xia, W. Dong, Z. Shen, S. Xiao, W. Chen, M. Gu et Y. Zhang, "Efficient production of lactic acid from biomass-derived carbohydrates under synergistic effects of indium and tin in In–Sn-Beta zeolites," *Sustainable Energy & Fuels*, vol. 4, n° 10, p. 5327–5338, sept. 2020, publisher : The Royal Society of Chemistry. [En ligne]. Disponible : <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/se/d0se00798f>
- [98] X. Zhao, Z. Zhou, H. Luo, Y. Zhang, W. Liu, G. Miao, L. Zhu, L. Kong, S. Li et Y. Sun, "–Valerolactone-introduced controlled-isomerization of glucose for lactic acid production over an Sn-Beta catalyst," *Green Chemistry*, vol. 23, n° 7, p. 2634–2639, 2021, publisher : Royal Society of Chemistry.
- [99] W. Liu, Z. Zhou, Z. Guo, Z. Wei, Y. Zhang, X. Zhao, G. Miao, L. Zhu, H. Luo, M. Sun, Y. Wang, S. Li et L. Kong, "Microwave-induced controlled-isomerization during glucose conversion into lactic acid over a Sn-beta catalyst," *Sustainable Energy and Fuels*, vol. 6, n° 5, p. 1264–1268, 2022, publisher : Royal Society of Chemistry.
- [100] B. Murillo, A. Sanchez, V. Sebastian, C. Casado-Coterillo, O. de la Iglesia, M. P. Lopez-Ram-de Viu, C. Tellez et J. Coronas, "Conversion of glucose to lactic acid derivatives with mesoporous Sn-MCM-41 and microporous titanosilicates," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 89, n° 9, p. 1344–1350, 2014, publisher : John Wiley and Sons Ltd.
- [101] M. S. Holm, S. Saravanamurugan et E. Taarning, "Conversion of Sugars to Lactic Acid Derivatives Using Heterogeneous Zeotype Catalysts," *Science*, vol. 328, n° 5978, p. 602–605, avr. 2010, publisher : American Association for the Advancement of Science. [En ligne]. Disponible : <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1183990>
- [102] W. Dong, Z. Shen, B. Peng, M. Gu, X. Zhou, B. Xiang et Y. Zhang, "Selective Chemical Conversion of Sugars in Aqueous Solutions without Alkali to Lactic Acid Over a Zn-Sn-Beta Lewis Acid-Base Catalyst," *Scientific Reports*, vol. 6, n° 1, p. 26713, mai 2016. [En ligne]. Disponible : <https://www.nature.com/articles/srep26713>
- [103] F.-F. Wang, H.-Z. Wu, H.-F. Ren, C.-L. Liu, C.-L. Xu et W.-S. Dong, "Er/-zeolite-catalyzed one-pot conversion of cellulose to lactic acid," *Journal of*

- Porous Materials*, vol. 24, n°. 3, p. 697–706, juin 2017. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1007/s10934-016-0306-9>
- [104] Y. Xiao, S. Liao, S. Xu, J. Li, Z. Lu et C. Hu, “Selective transformation of typical sugars to lactic acid catalyzed by dealuminated ZSM-5 supported erbium,” *Renewable Energy*, vol. 187, p. 551–560, 2022, publisher : Elsevier Ltd.
- [105] N. Rajabbeigi, A. I. Torres, C. M. Lew, B. Elyassi, L. Ren, Z. Wang, H. Je Cho, W. Fan, P. Daoutidis et M. Tsapatsis, “On the kinetics of the isomerization of glucose to fructose using Sn-Beta,” *Chemical Engineering Science*, vol. 116, p. 235–242, sept. 2014. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250914001894>
- [106] W. N. P. van der Graaff, C. H. L. Tempelman, G. Li, B. Mezari, N. Kosinov, E. A. Pidko et E. J. M. Hensen, “Competitive Adsorption of Substrate and Solvent in Sn-Beta Zeolite During Sugar Isomerization,” *ChemSusChem*, vol. 9, n°. 22, p. 3145–3149, nov. 2016. [En ligne]. Disponible : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cssc.201600800>
- [107] D. Padovan, L. Botti et C. Hammond, “Active Site Hydration Governs the Stability of Sn-Beta during Continuous Glucose Conversion,” *ACS Catalysis*, vol. 8, n°. 8, p. 7131–7140, août 2018, publisher : American Chemical Society. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b01759>
- [108] Y. Zhang, H. Luo, X. Zhao, L. Zhu, G. Miao, H. Wang, S. Li et L. Kong, “Continuous conversion of glucose into methyl lactate over the Sn-beta zeolite : Catalytic performance and activity insight,” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 59, n°. 39, p. 17 365–17 372, 2020, publisher : American Chemical Society.
- [109] Y. Zhang, H. Luo, L. Kong, X. Zhao, G. Miao, L. Zhu, S. Li et Y. Sun, “Highly efficient production of lactic acid from xylose using Sn-beta catalysts,” *Green Chemistry*, vol. 22, n°. 21, p. 7333–7336, nov. 2020, publisher : The Royal Society of Chemistry. [En ligne]. Disponible : <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/gc/d0gc02596h>
- [110] G. M. Lari, P. Y. Dapsens, D. Scholz, S. Mitchell, C. Mondelli et J. Pérez-Ramírez, “Deactivation mechanisms of tin-zeolites in biomass conversions,” *Green Chemistry*, vol. 18, n°. 5, p. 1249–1260, févr. 2016, publisher : The Royal Society of Chemistry. [En ligne]. Disponible : <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/gc/c5gc02147b>
- [111] J. Ma, Y. Li, D. Jin, X. Yang, G. Jiao, K. Liu, S. Sun, J. Zhou et R. Sun, “Reasonable regulation of carbon/nitride ratio in carbon nitride for efficient photocatalytic reforming of biomass-derived feedstocks to lactic acid,” *Applied*

- Catalysis B : Environmental*, vol. 299, p. 120698, déc. 2021. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337321008237>
- [112] J. Ma, D. Jin, Y. Li, D. Xiao, G. Jiao, Q. Liu, Y. Guo, L. Xiao, X. Chen, X. Li, J. Zhou et R. Sun, "Photocatalytic conversion of biomass-based monosaccharides to lactic acid by ultrathin porous oxygen doped carbon nitride," *Applied Catalysis B : Environmental*, vol. 283, 2021, publisher : Elsevier B.V.
- [113] J. Ma, Y. Li, D. Jin, Z. Ali, G. Jiao, J. Zhang, S. Wang et R. Sun, "Functional B@mCN-assisted photocatalytic oxidation of biomass-derived pentoses and hexoses to lactic acid," *Green Chemistry*, vol. 22, n°. 19, p. 6384–6392, oct. 2020, publisher : The Royal Society of Chemistry. [En ligne]. Disponible : <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/gc/d0gc01896a>
- [114] X. Ye, X. Shi, H. Xu, Y. Feng, B. Jin et P. Duan, "Enhanced catalytic activity of layered double hydroxides via in-situ reconstruction for conversion of glucose/food waste to methyl lactate in biorefinery," *Science of the Total Environment*, vol. 829, 2022, publisher : Elsevier B.V.
- [115] X. Ye, X. Shi, H. Zhong, T. Wang, J. Duo, B. Jin et F. Jin, "Photothermal strategy for the highly efficient conversion of glucose into lactic acid at low temperatures over a hybrid multifunctional multi-walled carbon nanotube/layered double hydroxide catalyst," *Green Chemistry*, vol. 24, n°. 2, p. 813–822, 2022, publisher : Royal Society of Chemistry.
- [116] S. V. Valencia et A. C. Canos, "Stannosilicate molecular sieves," US Brevet US5968473A, oct. 1999. [En ligne]. Disponible : <https://patents.google.com/patent/US5968473A/en>
- [117] Y. Sun, L. Shi, H. Wang, G. Miao, L. Kong, S. Li et Y. Sun, "Efficient production of lactic acid from sugars over Sn-Beta zeolite in water : catalytic performance and mechanistic insights," *Sustainable Energy & Fuels*, vol. 3, n°. 5, p. 1163–1171, avr. 2019, publisher : The Royal Society of Chemistry. [En ligne]. Disponible : <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/se/c9se00020h>
- [118] X. Yang, L. Wang, T. Lu, B. Gao, Y. Su et L. Zhou, "Seed-assisted hydrothermal synthesis of Sn-Beta for conversion of glucose to methyl lactate : Effects of the H₂O amount in the gel and crystallization time," *Catalysis Science and Technology*, vol. 10, n°. 24, p. 8437–8444, 2020, publisher : Royal Society of Chemistry.
- [119] H. J. Cho, P. Dornath et W. Fan, "Synthesis of Hierarchical Sn-MFI as Lewis Acid Catalysts for Isomerization of Cellulosic Sugars," *ACS Catalysis*, vol. 4, n°. 6, p. 2029–2037, juin 2014, publisher : American Chemical Society. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/cs500295u>

- [120] S. G. Elliot, S. Tolborg, R. Madsen, E. Taarning et S. Meier, “Effects of Alkali-Metal Ions and Counter Ions in Sn-Beta-Catalyzed Carbohydrate Conversion,” *ChemSusChem*, vol. 11, n^o. 7, p. 1198–1203, 2018, _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/cssc.201702413>. [En ligne]. Disponible : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cssc.201702413>
- [121] S. Tolborg, I. Sádaba, C. M. Osmundsen, P. Fristrup, M. S. Holm et E. Taarning, “Tin-containing Silicates : Alkali Salts Improve Methyl Lactate Yield from Sugars,” *ChemSusChem*, vol. 8, n^o. 4, p. 613–617, 2015, _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/cssc.201403057>. [En ligne]. Disponible : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cssc.201403057>
- [122] L. Ren, Q. Guo, P. Kumar, M. Orazov, D. Xu, S. M. Alhassan, K. A. Mkhoyan, M. E. Davis et M. Tsapatsis, “Self-Pillared, Single-Unit-Cell Sn-MFI Zeolite Nanosheets and Their Use for Glucose and Lactose Isomerization,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 54, n^o. 37, p. 10 848–10 851, 2015, _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/anie.201505334>. [En ligne]. Disponible : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.201505334>
- [123] P. Y. Dapsens, C. Mondelli et J. Pérez-Ramírez, “Highly Selective Lewis Acid Sites in Desilicated MFI Zeolites for Dihydroxyacetone Isomerization to Lactic Acid,” *ChemSusChem*, vol. 6, n^o. 5, p. 831–839, 2013. [En ligne]. Disponible : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cssc.201200703>
- [124] I. Graça, M. C. Bacariza, A. Fernandes et D. Chadwick, “Desilicated NaY zeolites impregnated with magnesium as catalysts for glucose isomerisation into fructose,” *Applied Catalysis B : Environmental*, vol. 224, p. 660–670, mai 2018. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337317310640>
- [125] M. Xia, W. Dong, M. Gu, C. Chang, Z. Shen et Y. Zhang, “Synergetic effects of bimetals in modified beta zeolite for lactic acid synthesis from biomass-derived carbohydrates,” *RSC Advances*, vol. 8, n^o. 16, p. 8965–8975, 2018, publisher : Royal Society of Chemistry.
- [126] M. Xia, Z. Shen, S. Xiao, B.-y. Peng, M. Gu, W. Dong et Y. Zhang, “Synergistic effects and kinetic evidence of a transition metal-tin modified Beta zeolite on conversion of Miscanthus to lactic acid,” *Applied Catalysis A : General*, vol. 583, p. 117126, août 2019. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X19302807>
- [127] X. Yang, Y. Liu, X. Li, J. Ren, L. Zhou, T. Lu et Y. Su, “Synthesis of Sn-Containing Nanosized Beta Zeolite As Efficient Catalyst for Transformation of Glucose to Methyl Lactate,” *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 6, n^o. 7, p.

- 8256–8265, juill. 2018, publisher : American Chemical Society. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00177>
- [128] L. Botti, R. Navar, S. Tolborg, J. S. Martinez-Espin, D. Padovan, E. Taarning et C. Hammond, “Influence of Composition and Preparation Method on the Continuous Performance of Sn-Beta for Glucose-Fructose Isomerisation,” *Topics in Catalysis*, vol. 62, n°. 17, p. 1178–1191, nov. 2019. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1007/s11244-018-1078-z>
- [129] R. Cocco, S. Reddy Karri et T. Knowlton. (2014) Introduction to fluidization. [En ligne]. Disponible : <https://www.aiche.org/sites/default/files/cep/20141121.pdf>
- [130] J. Grace, X. Bi et N. Ellis, *Essentials of Fluidization Technology*, 1^{er} éd. Weinheim, GE : Wiley-VCH, 2020.
- [131] H. Jakobsen, *Chemical Reactor Modeling*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2008. [En ligne]. Disponible : <http://link.springer.com/10.1007/978-3-540-68622-4>
- [132] J. N. Israelachbili, *Intermolecular and Surface Forces*, 3^e éd. Waltham, MA, USA : Elsevier, 2011.
- [133] K. Szwajka, M. Szewczyk et T. Trzepieciński, “Experimental Compaction of a High-Silica Sand in Quasi-Static Conditions,” *Materials*, vol. 16, n°. 1, p. 28, janv. 2023, number : 1 Publisher : Multidisciplinary Digital Publishing Institute. [En ligne]. Disponible : <https://www.mdpi.com/1996-1944/16/1/28>
- [134] “Chapter 5 - Particle Size Reduction and Enlargement,” dans *Coulson and Richardson’s Chemical Engineering (Sixth Edition)*, R. Chhabra et M. G. Basavaraj, édit. Butterworth-Heinemann, janv. 2019, p. 205–280. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081010983000068>
- [135] H. Yuksel et N. Dirim, “Agglomeration process in the fluidized bed, the effecting parameters and some applications,” *Hrvatski časopis za prehrambenu tehnologiju, biotehnologiju i nutricionizam*, vol. 13, n°. 3-4, p. 159–163, déc. 2018. [En ligne]. Disponible : https://hrcak.srce.hr/index.php?show=clanak&id_clanak_jezik=317801
- [136] T. Shoinkhorova, A. Dikhtiarenko, A. Ramirez, A. Dutta Chowdhury, M. Caglayan, J. Vittenet, A. Bendjeriou-Sedjerari, O. S. Ali, I. Morales-Osorio, W. Xu et J. Gascon, “Shaping of ZSM-5-Based Catalysts via Spray Drying : Effect on Methanol-to-Olefins Performance,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 11, n°. 47, p. 44 133–44 143, nov. 2019, publisher : American Chemical Society. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/acsami.9b14082>
- [137] C. Shang, Z. Wu, W. D. Wu et X. D. Chen, “Chemical Crosslinking Assembly of ZSM-5 Nanozeolites into Uniform and Hierarchically Porous Microparticles

- for High-Performance Acid Catalysis,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 11, n°. 18, p. 16 693–16 703, mai 2019. [En ligne]. Disponible : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.9b01681>
- [138] M. A. Cambor, A. Mifsud et J. Pérez-Pariente, “Influence of the synthesis conditions on the crystallization of zeolite Beta,” *Zeolites*, vol. 11, n°. 8, p. 792–797, 1991.
- [139] T. M. Aida, A. Ikarashi, Y. Saito, M. Watanabe, R. L. Smith et K. Arai, “Dehydration of lactic acid to acrylic acid in high temperature water at high pressures,” *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 50, n°. 3, p. 257–264, 2009.
- [140] A. Komesu, P. F. Martins Martinez, B. H. Lunelli, J. Oliveira, M. R. Wolf Maciel et R. Maciel Filho, “Study of Lactic Acid Thermal Behavior Using Thermoanalytical Techniques,” *Journal of Chemistry*, vol. 2017, p. 1–7, 2017. [En ligne]. Disponible : <https://www.hindawi.com/journals/jchem/2017/4149592/>
- [141] L. Botti, R. Navar, S. Tolborg, J. S. Martínez-Espín et C. Hammond, “High-Productivity Continuous Conversion of Glucose to -Hydroxy Esters over Postsynthetic and Hydrothermal Sn-Beta Catalysts,” *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 10, n°. 14, p. 4391–4403, avr. 2022, publisher : American Chemical Society. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c06989>

ANNEXE A RÉSULTATS DES ANALYSES PAR XRF

TABLEAU A.1 Résultats de la déalumination en fonction des différents paramètres par fluorescence à rayons X (XRF)

#	0	1	2	3	4	5	6	7	8
[HNO ₃]	0	1	2	6	10	10	10	10	10
Température (°C)	21	21	21	21	21	80	100	100	100
Temps (h)	1	20	20	20	1	1	1	24	24
Al (% m/m)	0,675	0,643	0,648	0,635	0,637	0,615	0,599	0,568	0,576
Si (% m/m)	15,781	16,355	16,284	16,464	15,844	15,761	15,391	14,907	14,642

TABLEAU A.2 Résultats de l'analyse des zéolites fonctionnalisés par fluorescence à rayons X (XRF)

Zéolites	Al-Beta	Sn-Beta	Zn-Beta
Al	0,675 %	1,239 %	1,267 %
Si	15,781 %	24,182 %	23,278 %
Zn	5,9 ppm	6,4 ppm	4,152 %
Sn	21,1 ppm	2,238 %	43 ppm

TABLEAU A.3 Résultats de l'analyse des catalyseurs par fluorescence à rayons X (XRF)

Catalyseur	Al/Al	Al/Sn	Sn/Al	Sn/Sn	Al/Zn	Zn/Al	Zn/Zn
Al	0,400 %	0,380 %	0,525 %	0,401 %	0,334 %	0,578 %	0,408 %
Si	23,649 %	25,473 %	23,188 %	23,811 %	28,226 %	26,301 %	26,717 %
Zn	19,1 ppm	18,3 ppm	75,1 ppm	210,4 ppm	5,023 %	1,778 %	4,503 %
Sn	25,1 ppm	0,23 %	0,14 %	0,18 %	126,6 ppm	56,8 ppm	52,5 ppm

TABLEAU A.4 Résultats de l'analyse des catalyseurs après les réactions à 220 °C par fluorescence à rayons X (XRF)

Catalyseur	Al/Al	Al/Sn	Sn/Al	Al/Zn	Zn/Al
Al	0,526 %	0,412 %	0,3 %	0,417 %	0,605 %
Si	25,24 %	24,513 %	26,315 %	25,17 %	27,454 %
Zn	92,7 ppm	16,3 ppm	639,8 ppm	3,915 %	1,293 %
Sn	50,9 ppm	660,5 ppm	0,156 %	41,1 ppm	24,1 ppm

ANNEXE B CALIBRATION DU HPLC POUR L'ACIDE LACTIQUE ET LE GLUCOSE

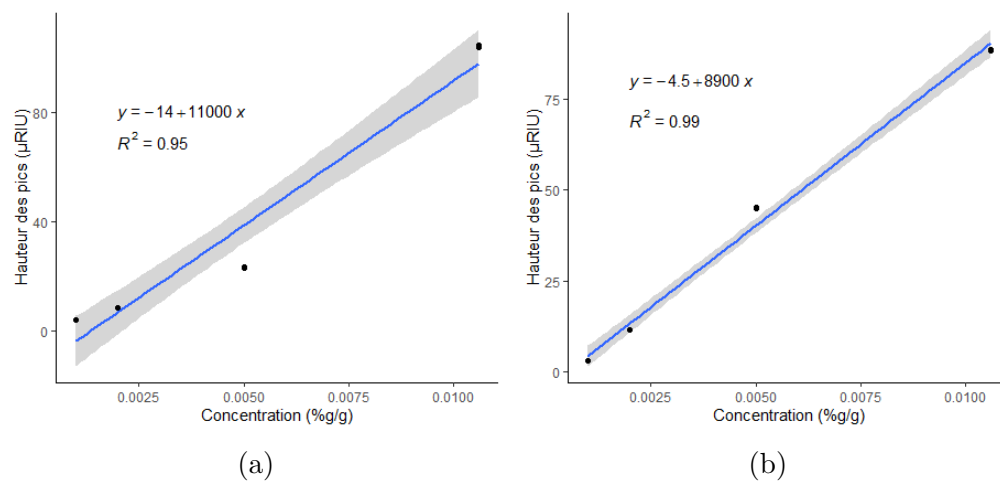
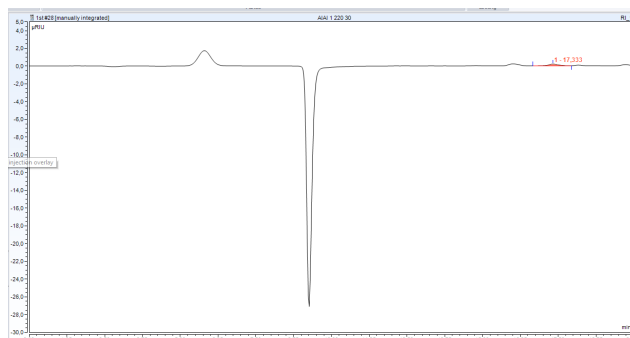


FIGURE B.1 Graphique de calibration du glucose (a) et de l'acide lactique (b)

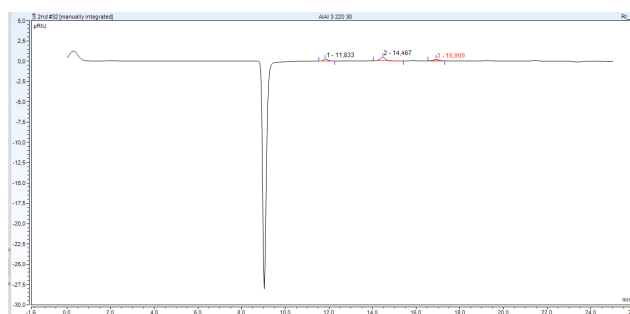
ANNEXE C REPRODUCTIBILITÉ DES TESTS CATALYTIQUES



(a)



(b)



(c)

FIGURE C.1 Résultats de l'analyse par HPLC des produits liquides avec le catalyseur Al/Al à 220 °C