

OFFRE DE THESE (H/F) : ANALYSE EN TEMPS REEL DES PRODUITS DE CONVERSION THERMIQUE DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE EN VUE DE L'OPTIMISATION DES CONDITIONS DE PYROLYSE CATALYTIQUE

A - PRÉSENTATION DU PROJET DOCTORAL

DESCRIPTION DU PROJET

Contexte

L'utilisation de combustibles fossiles tels que le gaz et le pétrole n'est pas durable. En réalité, les réserves diminuent alors que la population mondiale augmente ainsi que la demande en énergie. Pour surmonter ce problème, des technologies alternatives et plus durables doivent être développées.

Parmi les voies renouvelables existantes, la biomasse lignocellulosique est une ressource prometteuse. Ce matériau est principalement composé de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine. La biomasse peut être convertie en une bio-huile qui peut ensuite être transformée en un biocarburant ou en produits chimiques pour les industries pétrochimiques. Cette ressource est principalement associée aux sous-produits de l'industrie du bois ou de l'agriculture et n'a donc pas d'impact sur les denrées alimentaires, tant pour l'homme que pour le bétail, ni d'influence sur les surfaces de culture. Avant d'être considéré au niveau industriel, le procédé de pyrolyse doit être parfaitement compris et optimisé afin de produire des composés valorisables avec une bonne sélectivité. En effet, l'utilisation directe des huiles de pyrolyse est réduite par la complexité importante des mélanges obtenus et la teneur élevée en oxygène des constituants. En conséquence, il est nécessaire de faire subir à ces bio-huiles des traitements catalytiques de désoxygénation et/ou de craquage. Ceux-ci peuvent être concomitants aux processus de pyrolyse, on parle alors de pyrolyse catalytique. Afin de déterminer les traitements catalytiques les mieux adaptés, la connaissance aussi précise que possible de la composition de ces bio-huiles est requise. Depuis une dizaine d'année, le laboratoire s'est intéressé aux approches non ciblées pour l'étude des bio-huiles ligno-cellulosiques. Nous avons ainsi montré que la combinaison de la spectrométrie de masse à résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier (FT-ICR MS) et de différentes sources d'ionisation (ESI, LDI, APPI) permet de décrire l'évolution d'une très large gamme de composés en fonction du processus de génération des bio-huiles. Plus récemment, le développement de méthodes associant des étapes de fractionnement off-line et la dérivation spécifique et sélective de certaines fonctions chimiques ont permis d'augmenter la description moléculaire des composés oxygénés présents dans les huiles de pyrolyse de biomasse ligno-cellulosique.

Ces approches peuvent ainsi renseigner très précisément sur la composition d'une bio-huile mais sont très coûteuses en temps lorsqu'il faut générer un grand nombre de bio-huiles en réacteur et les analyser. Cette démarche est cependant nécessaire pour évaluer l'effet d'une large gamme de catalyseurs et de conditions opératoires lors de la pyrolyse de la biomasse. Par conséquent, l'analyse en ligne des produits de pyrolyse doit être privilégiée pour assurer un criblage efficace et rapide des produits de pyrolyse et des paramètres de la pyrolyse catalytique. Cette approche présente un intérêt majeur pour définir rapidement les catalyseurs les plus efficaces afin de développer des procédés innovants de pyrolyse. De plus, l'analyse en temps réel qui ne nécessite pas la condensation des produits de pyrolyse limite le nombre d'étapes de préparation qui peuvent altérer la composition moléculaire de ce type de mélange complexe par des réactions croisées, des phénomènes de vieillissement ou des artefacts lors de la ré-évaporation. Par conséquent, la mise en place

d'un dispositif assurant l'étude en temps réel par spectrométrie de masse FT-ICR MS des produits issus de la pyrolyse de composés associés à la biomasse lignocellulosique a conduit à l'obtention d'un financement ANR dans le cadre du projet REALYTIC. C'est le cadre du projet REALYTIC financé par l'ANR dans lequel s'inscrit cette thèse.

Objectifs

Le but du programme REALYTIC est de définir les conditions optimales de conversion de la biomasse lignocellulosique par pyrolyse catalytique rapide. Afin d'évaluer les performances d'un grand nombre de conditions de pyrolyse catalytique (température, nature du catalyseur, nature de la biomasse) pour la conversion efficace de la biomasse, une démarche haut débit est à développer. Celle-ci nécessite l'analyse par spectrométrie de masse des produits de pyrolyse en temps réel. A cette fin la modification de la sonde d'introduction directe (DIP) a été entreprise. Il est maintenant nécessaire d'en optimiser la mise en œuvre, d'en valider l'emploi comme un moyen efficace de mimer les processus de pyrolyse avant d'entreprendre le screening des différents catalyseurs qui seront préparés par l'un des partenaires de REALYTIC (LCS, Université de Caen). In fine, la validation des catalyseurs les plus efficaces sera menée par comparaison des produits obtenus par analyse en temps réel et de ceux présents dans des bio-huiles produites dans des réacteurs de pyrolyse classique par le troisième partenaire du projet REALYTIC (LRGP, Université de Lorraine-Nancy).

Environnement scientifique détaillé

Ce travail s'inscrit dans le cadre du projet collaboratif REALYTIC impliquant trois partenaires : le LCP-A2MC (Université de Lorraine-Metz), le LRGP (Université de Lorraine-Nancy) et le LCS (Université de Caen). Si une part très importante du travail doctoral sera réalisé au LCP-A2MC, il s'enrichira tant dans le domaine de la spectrométrie de masse en temps réel (SPI-ToF-MS) que de l'analyse GCxGC MS et dans celui de la pyrolyse de la biomasse de l'expertise d'Anthony Dufour du LRGP (co-directeur de thèse). Au niveau local, un appui fort de ce projet doctoral sera relatif à la plateforme MassLor, en relation avec ces deux ingénieurs de recherche (Jasmine Hertzog et Lionel Vernex-Loiset) et de deux des trois co-directeurs de thèse (Frédéric Aubriet et Vincent Carré). Dans le cadre du projet REALYTIC, près d'une dizaine de chercheurs, dont un autre doctorant, sont impliqués assurant ainsi un environnement scientifique pluridisciplinaire.

Profil

En dernière année de son master ou ayant déjà validé son master, le (la) candidat(e) doit avoir de solides compétences en chimie analytique, d'excellentes capacités de communication, une connaissance approfondie de la spectrométrie de masse et une forte capacité de travail collaboratif. Le (la) candidat(e) sera également amené(e) à interagir fortement avec les partenaires du projet et deux étudiants doctorants du LCP-A2MC.

Déroulement et modalités de candidature

Le contrat doctoral débutera entre mi-septembre et mi-octobre 2023 pour une période de 3 ans. Le laboratoire est accessible en transports en commun (15 minutes du centre-ville de Metz et de la gare TGV). Le (la) candidat(e) sera amenée de manière régulière à réaliser une partie de ses travaux au LRGP à Nancy qui se trouve à une quarantaine de kilomètres de Metz (accès autoroutier et ferroviaire en moins d'une heure).

Le salaire mensuel brut est de 2 292 € (soit 1 863 € net) qui peut être complété par des missions d'enseignement pour tout ou partie de la durée de la thèse.

Merci d'envoyer votre candidature (CV et lettre de motivation) aux adresses suivantes : frederic.aubriet@univ-lorraine.fr et vincent.carre@univ-lorraine.fr. Les évaluations des candidatures débuteront le 1er juillet 2023, **la date limite de leur dépôt est fixée au 8 juillet 2023.**

Articles associés à ce programme doctoral

Selectivity of Bio-oils Catalytic Hydrotreatment Assessed by Petroleomic and GC*GC/MS-FID Analysis, R. OLCESE, V. CARRÉ, F. AUBRIET, A. DUFOUR, *Energy Fuels* **27** 2135-2145 (2013).

Aromatic Chemicals by Iron-Catalyzed Hydrotreatment of Lignin Pyrolysis Vapor, R. OLCESE, G. LARDIER, M. BETTAHAR, J. GHANBAJA, S. FONTANA, V. CARRÉ, F. AUBRIET, D. PETITJEAN, A. DUFOUR, *ChemSusChem* **6** 1490-1499 (2013).

Toward Controlled Ionization Conditions for ESI-FT-ICR-MS Analysis of Bio-Oils from Lignocellulosic Material, J. HERTZOG, V. CARRÉ, Y. LE BRECHT, A. DUFOUR, F. AUBRIET, *Energy Fuels* **30** 5729-5739 (2016).

Combination of electrospray ionization, atmospheric pressure photoionization and laser desorption ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry for the investigation of complex mixtures – Application to the petroleomic analysis, J. HERTZOG, V. CARRÉ, Y. LE BRECHT, C.L. MACKAY, A. DUFOUR, O. MASEK, F. AUBRIET, *Anal. Chim. Acta* **969** 26-34 (2017).

A Multitechnique Characterization of Lignin Softening and Pyrolysis, B. SHRESTHA, Y. LE BRECHT, T. GHISLAIN, S. LECLERC, V. CARRÉ, F. AUBRIET, S. HOPPE, P. MARCHAL, S. PONTVIANNE, N. BROSSE, A. DUFOUR, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **5** 6940-6949 (2017).

Semi-Targeted Analysis of Complex Matrices by ESI FT-ICR MS or How an Experimental Bias may be Used as an Analytical Tool, J. HERTZOG, V. CARRÉ, A. DUFOUR, F. AUBRIET, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **29** 543-557 (2018).

Catalytic fast pyrolysis of biomass over microporous and hierarchical zeolites: characterization of heavy products, J. HERTZOG, V. CARRÉ, L. JIA, C.L. MACKAY, L. PINARD, A. DUFOUR, O. MASEK, F. AUBRIET, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **6** 4717-4728 (2018).

Characterization of biomass and biochar by LDI-FTICRMS—Effect of the laser wavelength and biomass material, F. AUBRIET, T. GHISLAIN, J. HERTZOG, A. SONNETTE, A. DUFOUR, G. MAUVIEL, V. CARRÉ, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **29** 1951-1962 (2018).

Comparison of pyrolysis liquids from continuous and batch biochar production—influence of feedstock evidenced by FTICR MS, W. BUSS, J. HERTZOG, J. PIETRZYK, V. CARRE, C.L. MACKAY, F. AUBRIET, O. MASEK, *Energies* **14** (1), 9 (2020).

Next Challenges for the Comprehensive Molecular Characterization of Complex Organic Mixtures in the Field of Sustainable Energy, A. ABOU-DIB, F. AUBRIET, J. HERTZOG, L. VERNEX-LOSET, S. SCHRAMM, V. CARRE, *Molecules* **27** (24), 8889 (2022).

B UNITÉ DE RECHERCHE ET EQUIPE D'ACCUEIL

Unité de recherche : Laboratoire de Chimie et de Physique Approches Multi-échelles des Milieux Complexes

Intitulé de l'équipe d'accueil : Equipe Chimie Durable et Environnement

C - ENCADREMENT DU PROJET DOCTORAL

Directeurs de la thèse :

Frédéric Aubriet (LCP–A2MC)	% encadrement : 40 %
Vincent Carré (LCP–A2MC)	% encadrement : 35 %
Anthony Dufour (LRGP)	% encadrement : 25 %