

Modélisation cinétique détaillée de la pyrolyse de la biomasse : application à des structures de type hémicellulose

Mots clés : énergie, biomasse, pyrolyse, cinétique, modélisation moléculaire, mécanismes réactionnels, simulation, expériences, RMN, spectrométrie de masse, chromatographie.

L'augmentation de la concentration des gaz à effet de serre, la diminution à terme des ressources naturelles d'origine fossile et une croissance régulière de la population mondiale sont autant de facteurs qui poussent nos sociétés à s'orienter vers des voies alternatives à la production d'énergie ou de produits élaborés à partir du pétrole. Parmi ces alternatives, les procédés de conversion thermochimique de la biomasse représentent une voie intéressante, de part la diversité des composés chimiques que l'on peut obtenir et qui peuvent servir directement, ou comme intermédiaires, dans la production de carburants, de produits chimiques ou de tout autre composé à haute valeur ajoutée. Le développement et l'optimisation de tels procédés, comme la pyrolyse rapide, nécessitent de disposer de modèles cinétiques fiables permettant de prédire précisément, l'influence des conditions opératoires (P,T, composition de la biomasse, ...) sur la nature et les quantités de produits formés. Actuellement, le seul mécanisme "semi-détaillé" disponible dans la littérature et dédié à la pyrolyse de la biomasse a été développé par Ranzi et al.¹ Ce mécanisme, basé en partie, sur des réactions globalisées pour décrire la décomposition primaire des constituants de la biomasse (cellulose, hémicellulose et lignine), contient des constantes de vitesse ajustées sur des données expérimentales. Il en résulte une capacité d'extrapolation limitée, notamment pour des biomasses différentes de celles utilisées dans la validation du mécanisme.

L'objectif de ce projet consiste dans le développement d'une nouvelle méthodologie d'élaboration de mécanismes détaillés, basée sur l'utilisation de la modélisation moléculaire (calculs *ab initio*) pour orienter la construction du modèle, mettre en évidence les produits intermédiaires et les états de transition et déterminer les constantes de vitesse associées. Le travail de thèse portera principalement sur la dégradation de l'hémicellulose qui représente entre 20 et 40% de la biomasse en poids. Constitué de polysaccharides, la structure des hémicelluloses est complexe et diffère d'une biomasse à l'autre. Dans ce travail, nous envisageons de partir d'une structure de base constituée de β -1,4-D-xylane (structure en noire, Figure 1) qui peut être considérée comme le squelette d'un grand nombre d'hémicelluloses. Sur cette structure, des calculs d'énergie de liaison (EDL) seront réalisés afin de mettre en évidence les liaisons chimiques les plus fragiles et connaître ainsi les voies primaires de décomposition les plus faciles.

¹E. Ranzi, A. Cuoci, T. Faravelli, A. Frassoldati, G. Migliavacca, S. Pierucci, S Sommariva, *Energy & Fuels* **2008**, *22*, 4292–4300

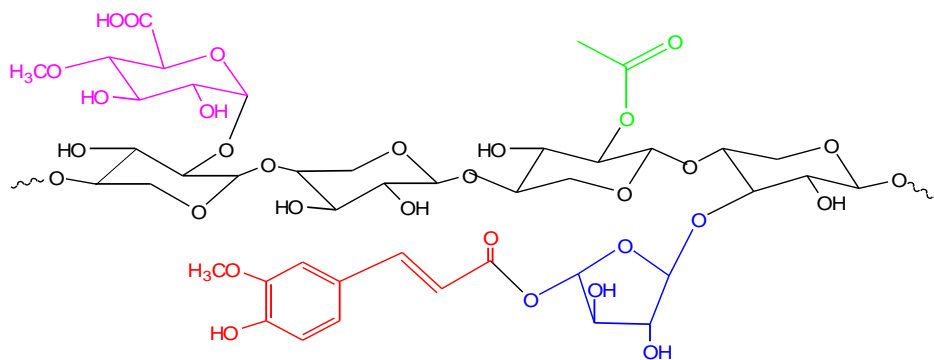


Figure 1 : Structure d'une hémicellulose envisagée dans le cadre de ce travail

A partir de ces informations, un mécanisme détaillé sera écrit en se basant sur la structure moléculaire modèle la plus représentative possible et compatible avec les temps de calculs mis en jeu dans les méthodes *ab initio*.

Dans un second temps, nous ajouterons à cette structure de base des groupements parmi les plus importants rencontrés dans les hémicelluloses, à savoir des groupements fonctionnels de type arabinose (bleu), acétyle (vert), acides glucorinique (rose) et férulique (rouge). Pour chaque structure ajoutée, les EDL seront déterminées et les mécanismes radicalaires et moléculaires détaillés seront élaborés, en se basant à nouveau sur des molécules modèles adaptées.

Afin de valider la méthodologie, des études expérimentales seront réalisées sur des hémicelluloses de type β -1,4-D-xylane substituées. Ces études consisteront principalement à :

- 1) caractériser (par RMN) les fonctions chimiques dans des hémicelluloses de grande pureté ;
- 2) conduire des essais de pyrolyse primaire de ces hémicelluloses, en régime chimique bien contrôlé ;
- 3) analyser les produits intermédiaires par chromatographie, spectrométrie de masse et RMN.

Références bibliographiques :

- *Intramolecular effects on the kinetics of unimolecular reactions of β -HOROO and HOQOOH radicals*, J.C Lizardo Huerta, B. Sirjean, R. Bounaceur, R. Fournet, Phys. Chem. Chem. Phys., (2016), 18, 12231-12251.
- *Pericyclic Reactions in Ether Biofuels*, J.C. Lizardo Huerta, R. Fournet, B. Sirjean, P.A. Glaude (2016), Proc. of the Combustion Institute, (2017),36 (1), pp 569-576.

Informations :

Thèse : Contrat doctoral MESR

Profil : Diplôme de Master et/ou d'ingénieur. Le candidat devra posséder une bonne formation en chimie physique.

Date limite de candidature : 25 avril 2018

Contact: René FOURNET (rene.fournet@univ-lorraine.fr)

Pierre-Alexandre GLAUDE (pierre-alexandre.glaude@univ-lorraine.fr)

Lieu : Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP) à Nancy

Detailed kinetic modeling of the biomass pyrolysis : application of hemicellulose structures

Encadrants : René FOURNET, Pierre-Alexandre GLAUDE
rene.fournet@univ-lorraine.fr; pierre-alexandre.glaude@univ-lorraine.fr

Key words : Energy, biomass, pyrolysis, kinetics, molecular modeling, detailed mechanism, simulation, experiments, NMR, mass spectrometry, chromatography.

The increase of greenhouse gases, the future decline of fossil energies and the steady growth of the world population are driving our societies towards new routes of energy production and product manufacturing, alternative to those involving petroleum. Among the possible alternatives, thermochemical conversion processes of biomass represent an interesting approach, due to the variety of chemical compounds obtained, which can be used directly, or as intermediates, in the production of fuels, chemicals or any other high-added value products. The development and optimization of thermochemical conversion processes of biomass, for its energetic or chemical recovery, require kinetic models capable of an accurate prediction of the influence of operating conditions (P, T, biomass composition, etc.) on the nature and quantities of products formed. Currently, the only "semi-detailed" mechanism available in the literature and dedicated to the pyrolysis of biomass has been developed by Ranzi et al². This mechanism, based, in part, on globalized reactions to describe the primary decomposition of biomass constituents (cellulose, hemicellulose and lignin), contains rate constants adjusted on experimental data. This results in a limited extrapolation capacity, especially for biomasses different from those used in the validation of the mechanism.

The goal of this project is the development of a new methodology for the elaboration of reaction mechanisms involved in the thermochemical conversion of biomass. This approach is based on molecular modeling (*ab initio* calculations) coupled with experiments, to guide the construction of a detailed kinetic model. The thesis work will mainly focus on the thermal degradation of hemicellulose which represents between 20 and 40% of the biomass in weight. This polymer has been much less studied than cellulose or lignin and there are only few theoretical studies on its thermal degradation pathways. Consisting of polysaccharides, the structure of hemicelluloses is complex and differs from one biomass to another. In this work, we will try to model the pyrolysis of a model molecule made of a β -1,4-D-xylan skeleton (black structure in Figure 1). On this structure, bond dissociation energy calculations (BDE) will be evaluated in order to highlight the weakest chemical bonds and to deduce the easiest primary pathways of decomposition.

² E. Ranzi, A. Cuoci, T. Faravelli, A. Frassoldati, G. Migliavacca, S. Pierucci, S Sommariva, *Energy & Fuels* **2008**, 22, 4292–4300

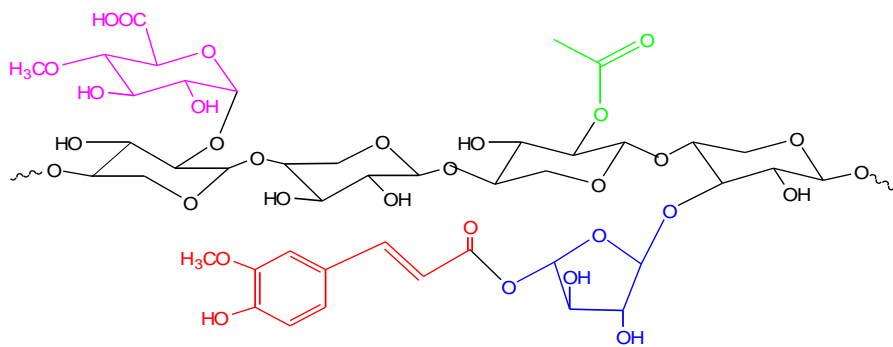


Figure 1: Structure of hemicellulose considered in this work

From this information, a detailed mechanism will be written based on the most representative model molecule, compatible with the calculation times involved in *ab initio* methods. In a second step, we will add to this basic structure some of the most important groups encountered in hemicelluloses, namely: arabinose (blue), acetyl (green), glucuric (pink) and ferulic (red) functional groups. For each added structure, the BDEs will be determined and detailed radical and molecular mechanisms will be developed, based on suitable model molecules.

In order to validate the proposed methodology, experimental studies will be carried out on substituted 1,4-D-xylan hemicelluloses. These studies will mainly consist to :

- 1) Characterize (by NMR) the chemical functions in hemicelluloses of high purity.
- 2) Carry out tests of primary pyrolysis of these hemicelluloses, in well controlled chemical regime.
- 3) Analyze the intermediates by chromatography, mass spectrometry and NMR.

References

- *Intramolecular effects on the kinetics of unimolecular reactions of β -HORO and HOQOOH radicals*, J.C Lizardo. Huerta, B. Sirjean, R. Bounaceur, R. Fournet, Phys. Chem. Chem. Phys., (2016), 18, 12231-12251.
- *Pericyclic Reactions in Ether Biofuels*, J.C. Lizardo Huerta, R. Fournet, B. Sirjean, P.A. Glaude (2016), Proc. of the Combustion Institute, (2017),36 (1), pp 569-576.

Information :

PhD: Contrat doctoral MESR

Profile: Master 2 or engineering school. The candidate must have a good background in physical chemistry.

Application deadline : april, the 25th 2018

Supervisors: René FOURNET (rene.fournet@univ-lorraine.fr)
Pierre-Alexandre GLAUDE (pierre-alexandre.glaude@univ-lorraine.fr)

Location : Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP), Nancy (France)