

Sujet stage M2 Université de Lorraine

(Durée 5 à 6 mois – fin le 29 juillet 2022)

NOM, Prénom du porteur : AUBRIET Frédéric – SCHRAMM Sébastien

CONTACT : frederic.aubriet@univ-lorraine.fr – sebastien.schramm@univ-lorraine.fr

TITRE DU PROJET : EVALUATION DU COUPLAGE DIP FT-ICR MS POUR L'ETUDE DE LA PYROLYSE DE POLYMERES SYNTHETIQUES ET NATURELS DANS LE CADRE DU DEVELOPPEMENT DURABLE.

DESCRIPTION DU PROJET

Le pétrole est une source d'énergie fossile et une matière première pour l'industrie, en premier lieu celle liée aux matériaux polymères dont près de 10 milliards de tonnes sont produits chaque année. L'utilisation du pétrole notamment comme combustible ou sous forme de matière plastique, a un impact significatif sur notre environnement. Le rejet de gaz à effet de serre contribue au réchauffement climatique actuel et près de la moitié des 350 millions de tonnes de matières plastiques produites annuellement sont rejetés directement dans l'environnement. L'impact sur la biosphère des micro plastiques qui résultent de leur partielle dégradation est démontré.¹ Des solutions doivent être proposées pour développer des énergies alternatives au pétrole, neutres en carbone, mais aussi pour réduire l'impact sur l'environnement des polymères pétro-sourcés en fin de vie. La valorisation plus importante de ces déchets, pour lesquels l'incinération constitue la voie principale d'élimination, doit être encouragée. Ces deux problématiques s'inscrivent dans le cadre du développement durable.

L'utilisation de la pyrolyse pourrait être une réponse unique à ces deux enjeux. En effet, la pyrolyse de la biomasse permet d'accroître le potentiel en énergie renouvelable et constitue une source alternative de composés hydrocarbonés pour l'industrie. Par pyrolyse, du méthane (alternative au gaz naturel), du dihydrogène (filère hydrogène), des bio-huiles et des bio-charbons sont produits. L'enfouissement des bio-chars permettra la séquestration d'une partie du CO₂ atmosphérique (bilan négatif vis-à-vis du réchauffement climatique). Les bio-huiles contiennent une large variété de composés organiques poly-fonctionnalisés potentiellement intéressants pour la production de carburant ou pour l'industrie chimique. La pyrolyse des polymères conduit également à la production de méthane, d'hydrogène, de charbon et d'huiles voire de cires. Ces deux dernières fractions contiennent des composés à forte valeur ajoutée qui peuvent être valorisés ou utilisés pour la production notamment de nouveaux polymères.^{2,3}

Nous travaillons depuis de nombreuses années en collaboration avec le LRGP (ENSIC Nancy) sur la caractérisation des produits (huiles et charbons) de pyrolyse de la biomasse^{4,5} et, plus récemment, de polymères.² Afin d'accroître l'efficacité de la conversion thermique de la biomasse et de polymère en produits d'intérêt tant pour l'énergie que pour la pétrochimie, il est nécessaire d'accroître notre connaissance des processus de pyrolyse notamment en présence de catalyseurs de désoxygénation et de craquage. Afin d'intensifier la recherche de ceux-ci, il est nécessaire de développer un dispositif combinant pyrolyse et analyse on-line des produits formés par spectrométrie de masse pour réaliser un screening rapide de catalyseurs et identifier les plus efficaces. Des études récentes ont montré que l'emploi du dispositif DIP (Direct Introduction Probe) couplé à la spectrométrie de masse de type FT-ICR MS est en mesure de donner rapidement, de manière reproductible et exhaustive la composition des produits de dégradation thermiques, en particulier de matériaux issus de la biomasse, notamment associés à la lignine et aux composés extractibles.^{6,7} Des travaux menés au laboratoire, dans le cadre d'un stage M2 en 2021, ont confirmé le potentiel de cette approche en particulier dans l'examen de la pyrolyse non-catalytique de la cellulose.

L'objectif de ce stage de M2 sera de poursuivre la mise en place du couplage DIP FT-ICR MS associé aux méthodes d'ionisation à pression atmosphérique, principalement par ionisation chimique (APCI) et par photo ionisation (APPI) pour l'étude de la pyrolyse d'autres bio polymères, notamment les lignines et de polymères synthétiques. Jusque-là limité au laboratoire à la détection des ions positifs, il conviendra d'analyser également les ions négatifs et de moduler les conditions d'ionisation (emploi de dopants) pour assurer tant en APCI qu'en APPI la description la plus exhaustive possible des produits de pyrolyse en limitant les phénomènes de compétition à l'ionisation.

1. Ajith, N., Arumugam, S., Parthasarathy, S., Manupoori, S. & Janakiraman, S. Global distribution of microplastics and its impact on marine environment—a review. *Environ Sci Pollut Res* **27**, 25970–25986 (2020).
2. Dhahak, A., Carre, V., Aubriet, F., Mauviel, G. & Burkle-Vitzthum, V. Analysis of Products Obtained from Slow Pyrolysis of Poly(ethylene terephthalate) by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry Coupled to Electrospray Ionization (ESI) and Laser Desorption Ionization (LDI). *Ind. Eng. Chem. Res.* **59**, 1495–1504 (2020).
3. Mase, C. *et al.* Molecular Characterization of a Mixed Plastic Pyrolysis Oil from Municipal Wastes by Direct Infusion Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy Fuels* **35**, 14828–14837 (2021).
4. Olcese, R. N. *et al.* Aromatic Chemicals by Iron-Catalyzed Hydrotreatment of Lignin Pyrolysis Vapor. *ChemSusChem* **6**, 1490–1499 (2013).
5. Hertzog, J. *et al.* 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 of bio-oils. *Analytica Chimica Acta* **969**, 26–34 (2017).
6. Christensen, E., Evans, R. J. & Carpenter, D. High-resolution mass spectrometric analysis of biomass pyrolysis vapors. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **124**, 327–334 (2017).
7. Castilla, C., Rüger, C. P., Marcotte, S., Lavanant, H. & Afonso, C. Direct Inlet Probe Atmospheric Pressure Photo and Chemical Ionization Coupled to Ultrahigh Resolution Mass Spectrometry for the Description of Lignocellulosic Biomass. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **31**, 822–831 (2020).