

**DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT**

**(Arrêté du 25 mai 2016)**

Date de la soutenance : **6 novembre 2018**

Nom de famille et prénom de l’auteur : **PU Junjie**

Titre de la thèse : « Modélisation cinétique de l'hydroconversion catalytique de la lignine pour la production d'aromatiques / Kinetic modeling of catalytic lignin hydroconversion for aromatic compounds production »



**Résumé :**

De nos jours, en raison de l'épuisement des combustibles fossiles et des préoccupations environnementales, la transformation de la biomasse lignocellulosique devient un gros challenge pour fournir des biocarburants et des bioproduits dans un futur proche. La lignine, qui représente près de 30 pd% de la biomasse lignocellulosique, est la bioressource la plus pertinente et la plus abondante pour produire des composés aromatiques grâce à sa structure polymérique composée d’unités phénylpropane avec des liaisons éthers. Dans ce contexte, l’utilisation de la lignine en tant que précurseur de composés aromatiques suscite beaucoup d’attention de par son faible coût et sa haute disponibilité puisque co-produit dans l’industrie papetière ou les bio-raffineries. Dans la littérature, il apparaît que l'hydroconversion catalytique de la lignine constitue une méthode thermochimique intéressante pour obtenir des rendements élevés en produits liquides. Le but de ce travail était d'étudier les processus réactionnels lors de ce procédé et de développer un modèle cinétique pour l'hydroconversion catalytique de la lignine sur un catalyseur sulfure (CoMoS/Al2O3).

Dans la première partie de ce travail, des mesures cinétiques ont été effectuées dans un solvant donneur d’hydrogène (tétraline) à 350 °C et 80 bars en utilisant un réacteur semi-continu, ouvert en phase gazeuse avec l’alimentation continue en H2 et équipé avec un condenseur à reflux et de pièges refroidis. Les produits récupérés ont été isolés en quatre fractions: gaz (méthane, dioxyde de carbone, alcanes légers, *etc.*), liquide organique (phénols, aromatiques, naphtènes, *etc.*), résidus solubles dans le THF et insolubles dans le THF. Grâce à plusieurs outils analytiques appropriés (GPC, RMN, GC×GC, *etc.*), l'évolution et la composition de ces différentes fractions en fonction du temps de réaction ont été étudiés afin de comprendre les transformations lors de la conversion. Un schéma réactionnel (approche regroupée) a été établi sur la base de ces observations.

La deuxième partie de ce travail a été consacrée au développement d'un modèle cinétique paramétré permettant de décrire mathématiquement chaque étape de réaction au cours de l'hydroconversion de la lignine. Premièrement, les phénomènes physiques impliqués (comportement hydrodynamique des gaz dans notre installation, équilibre vapeur-liquide des mélanges et transfert de masse liquide-gaz) ont été caractérisés. Par la suite, un modèle complet de réacteur a été construit en couplant la cinétique chimique appropriée et les caractérisations physiques. En prenant les données expérimentales recueillies comme base, des paramètres cinétiques fiables (constantes de vitesse et coefficients stœchiométriques) pour chaque étape de réaction ont été obtenus au moyen d'une technique de régression non linéaire. Le modèle résultant nous permet d'avoir une compréhension approfondie du processus de conversion de la lignine.

## Abstract :

Nowadays, due to the fossil fuels depletion and environmental concerns, transformation of lignocellulosic biomass is becoming a great challenge in order to provide biofuels and biochemicals in a near future. Lignin, which accounts for nearly 30 wt% of lignocellulosic biomass, is the most relevant and abundant bio-resource to produce aromatic compounds because of its original polymeric structure composed by phenylpropane units with ether linkages. In this context, the use of lignin as a precursor of aromatic compounds attracts lots of attention thanks to its low cost and high availability in pulp industry or bio-refinery. In the literature, it appears that an interesting thermochemical method for obtaining high yields of liquid products was the catalytic hydroconversion of lignin. The aim of this work was to investigate the reaction scheme of the catalytic process and develop a kinetic model for catalytic lignin hydroconversion over a sulfide CoMoS/Al2O3.

In the first part of this work, kinetic measurements were carried out in a H-donor solvent (tetralin) at 350 °C and 80 bar using a semi-continuous batch reactor, which is opened for gas phase with continuous supply of H2 and equipped with a condensing reflux followed by cooled traps. The recovered products were isolated in four fractions: gases (methane, carbon dioxide, light alkanes, *etc.*), organic liquid (phenols, aromatics, naphthenes, *etc.*), THF-soluble and THF-insoluble residues. Thanks to several appropriate analytical tools (GPC, NMR, GC×GC, *etc.*), the evolution of these different fractions as a function of reaction time was followed in order to understand the transformations occurring during the conversion. Accordingly, a lumped reaction network was established based on the observed reaction schemes.

The second part of this work was dedicated to the development of a parameterized kinetic model allowing to have a mathematical description for each reaction step involved in the lignin hydroconversion. Firstly, physical phenomena involved (the gas hydrodynamic behavior of our set-up, the vapor-liquid equilibrium of mixtures and the liquid-gas mass transfer) were characterized. Subsequently, a complete reactor model was constructed by coupling the suitable chemical kinetics and these physical characterizations. Taking the gathered experimental data as a basis, reliable kinetic parameters (rate constants and stoichiometric coefficients) for each reaction step were obtained by means of non-linear regression technique. The resulting model allows us to have an in-depth understanding of the lignin conversion process.