

THÈSE DE DOCTORAT

Présentée par

Mateus FREITAS PAIVA

pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE



**Ecole doctorale : Sciences de la Matière, du
Rayonnement et de l'Environnement - 104**

Spécialité : Chimie des matériaux – 33

**Integrated biomass fractionation and platform molecules production
with lignin valorization**

**Fractionnement intégré de la biomasse et production de molécules de
plateforme avec la valorisation de la lignine**

Soutenance prévue le 12 décembre de 2024 devant le jury composé de :

Prof. Dr. Dorota Rutkowska-Żbik	Académie Polonaise des Sciences	Rapporteuse
Prof. Dr. Elinor Scott	Université de Wageningen	Rapporteuse
Dr. Olivier Herbinet	Université de Lorraine	Rapporteur
Dr. Dorothee Laurenti	Université de Lyon 1/CNRS	Examinatrice
Prof. Dr. Roberto Rinaldi	Imperial College London	Examineur
Dr. Guillaume Vanhove	Université de Lille	Directeur de thèse
Prof. Dr. Fábio Bellot Noronha	INT Brasil/Centrale Lille	Co-Directeur de thèse
Prof. Dr. Harry Bitter	Université de Wageningen	Invité
Dr. Robert Wojcieszak	Université de Lorraine/CNRS	Invité

ABSTRACT

The integral valorization of lignocellulosic biomass through efficient and sustainable technologies is essential for the production of renewable fuels and chemicals. This thesis investigates the use of Molten Salt Hydrate (MSH) systems as a reaction medium for the solubilization and depolymerization of biopolymers, such as cellulose and hemicellulose. The main objective was to maximize biomass conversion and the production of high-value platform molecules, while also enabling the valorization of residual lignin, through catalytic processes. Comparative studies were conducted on different MSHs, such as LiBr and ZnBr₂, and heterogeneous solid catalysts, including polymer resins, metal oxides, and zeolites, assessing their stability and efficiency in converting carbohydrate fractions from both commercial sources and real biomass (agro-industrial residues like wheat straw, sugarcane bagasse, and woods like eucalyptus and pinus). The results indicate that MSH systems are promising for the efficient fractionation of biomass, enabling the extraction of cellulose and hemicellulose fractions and their subsequent one-pot conversion under mild optimized conditions (90°C, 2h), yielding considerable amounts of monosaccharides and other platform compounds (e.g., 99.8% xylose obtained from wheat straw extraction), while also allowing the isolation of high-purity lignins (>99.6%). These molten lignins were then characterized by different techniques and subjected to reductive catalytic depolymerization (RCD) using a 1%Pd/TiO₂ catalyst, demonstrating their potential for conversion ($\geq 50\%$) into bio-oils containing aromatic monomeric compounds that can be used as precursors for sustainable hydrocarbons. Finally, the study focused on investigating the low-temperature combustion kinetics of two of these cited hydrocarbons, n-propylbenzene (PBZ) and propylcyclohexane (PCH), under engine-relevant conditions, measuring their ignition delay times (IDT) in a well-controlled environment through experimental and computational modeling approaches to understand the reaction pathways (reactivity) and the oxidation mechanisms involved.

KEYWORDS: BIOREFINERIES; LIGNOCELLULOSIC BIOMASS; FRACTIONATION; CATALYSIS; COMBUSTION KINETICS.

RESUME

La valorisation intégrale de la biomasse lignocellulosique par des technologies efficaces et durables est essentielle pour la production de carburants et de produits chimiques renouvelables. Cette thèse explore l'utilisation des systèmes d'hydrate de sel fondu (MSH) comme milieu réactionnel pour la solubilisation et la dépolymérisation des biopolymères, tels que la cellulose et l'hémicellulose. L'objectif principal était de maximiser la conversion de la biomasse et la production de molécules plateformes à haute valeur ajoutée, tout en permettant la valorisation de la lignine résiduelle à travers des processus catalytiques. Des études comparatives ont été réalisées sur différents MSH, tels que le LiBr et le ZnBr₂, et des catalyseurs solides hétérogènes, comme les résines polymères, les oxydes métalliques et les zéolithes, en évaluant leur stabilité et leur efficacité dans la conversion des fractions de glucides provenant à la fois de sources commerciales et de biomasses réelles (résidus agro-industriels comme la paille de blé, la bagasse de canne à sucre et des bois tels que l'eucalyptus et le pin). Les résultats montrent que les systèmes MSH sont prometteurs pour le fractionnement efficace des biomasses, permettant l'extraction des fractions de cellulose et d'hémicellulose et leur conversion complète en une seule étape sous des conditions optimisées et douces (90°C, 2h), conduisant à des rendements considérables de monosaccharides et d'autres composés plateformes (par exemple, 99,8 % de xylose obtenu à partir de l'extraction de la paille de blé), tout en permettant l'isolement des lignines de haute pureté (>99,6 %). Ces lignines obtenues en milieu fondu ont ensuite été caractérisées par différentes techniques et soumises à un processus de dépolymérisation catalytique réductrice (RCD) avec un catalyseur 1%Pd/TiO₂, démontrant leur potentiel de conversion ($\geq 50\%$) en bio-huiles contenant des composés monomériques aromatiques pouvant être utilisés comme précurseurs d'hydrocarbures durables. Enfin, l'étude s'est concentrée sur l'investigation de la cinétique de combustion à basse température de deux de ces hydrocarbures cités, le n-propylbenzène (PBZ) et le propylcyclohexane (PCH), dans des conditions pertinentes pour les moteurs, en mesurant leurs temps de retard d'allumage (IDT) dans un environnement bien contrôlé en utilisant l'expérimentation et des modèles informatiques, dans le but de comprendre les voies réactionnelles (réactivité) et les mécanismes d'oxydation impliqués.

MOTS-CLES: BIORAFFINERIES; BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE; FRACTIONNEMENT; CATALYSE; CINETIQUE DE COMBUSTION.