



agefpi

Bioraffinerie papetière : mise au point de cuisson sans soufre dans l'objectif de valoriser la liqueur noire par gazéification

Claire Monot, Christine Chirat
Grenoble INP-Pagora / LGP2

Journée Thèses des Bois

2 juillet 2015



- 6 écoles d'ingénieurs (5000 étudiants) dont Grenoble INP-Pagora
- **LGP2** (Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers) :
Laboratoire de recherche rattaché à Grenoble INP-Pagora
– UMR CNRS 5518



**Bioraffinerie : chimie
et éco-procédés**

**Matériaux biosourcés
multi-échelles**



**Fonctionnalisation de
surface par procédés
d'impression**



- 3 équipes de recherche
- 25 chercheurs permanents
- 10 ETP personnel support (technique et administratif)
- 40 doctorants et post-doctorants, ATER
- 50 stagiaires et visiteurs / an
- 55 publications & 30 conférences internationales / an

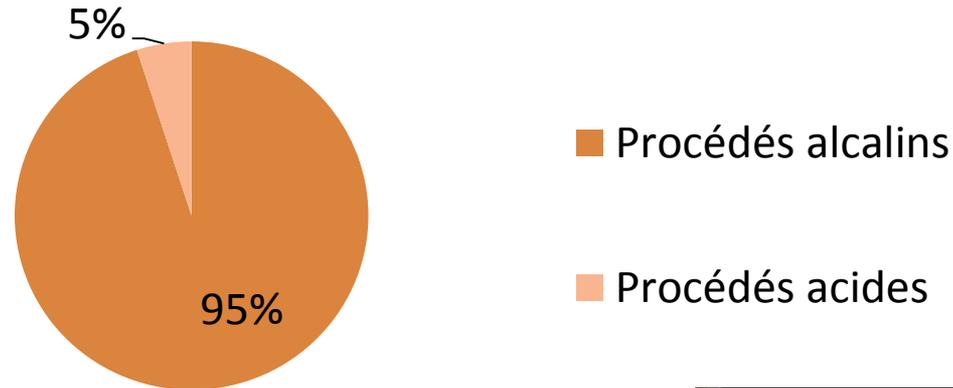
- Bioraffinerie : Chimie et Eco-procédés
7 enseignants chercheurs permanents,
2 personnels techniques,
11 doctorants et post-doctorants
- Responsable : Christine Chirat



Thématiques :

- Bioraffinerie : procédés de fractionnement de la biomasse lignocellulosique
- Caractérisation et propriétés des constituants et produits de la biomasse lignocellulosique
- Valorisation en bioproduits

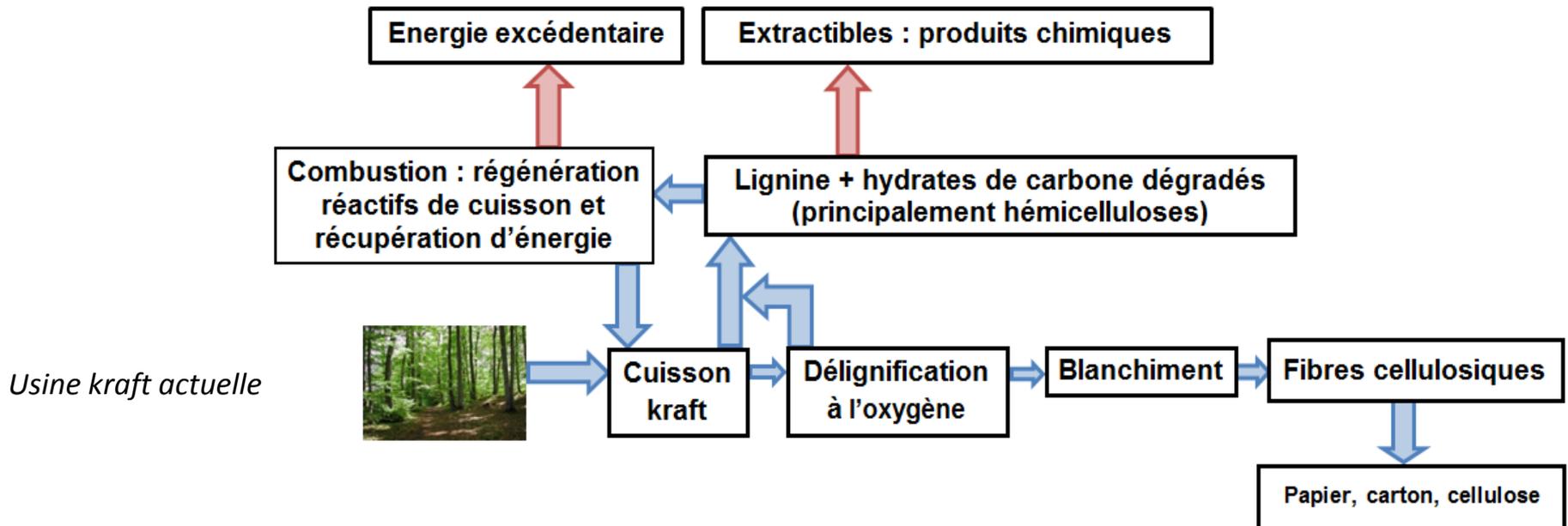
- Annuellement, 135 millions de tonnes de **fibres cellulosiques** sont produites par voie chimique dans le monde, utilisant **300 millions de tonnes de bois sec**



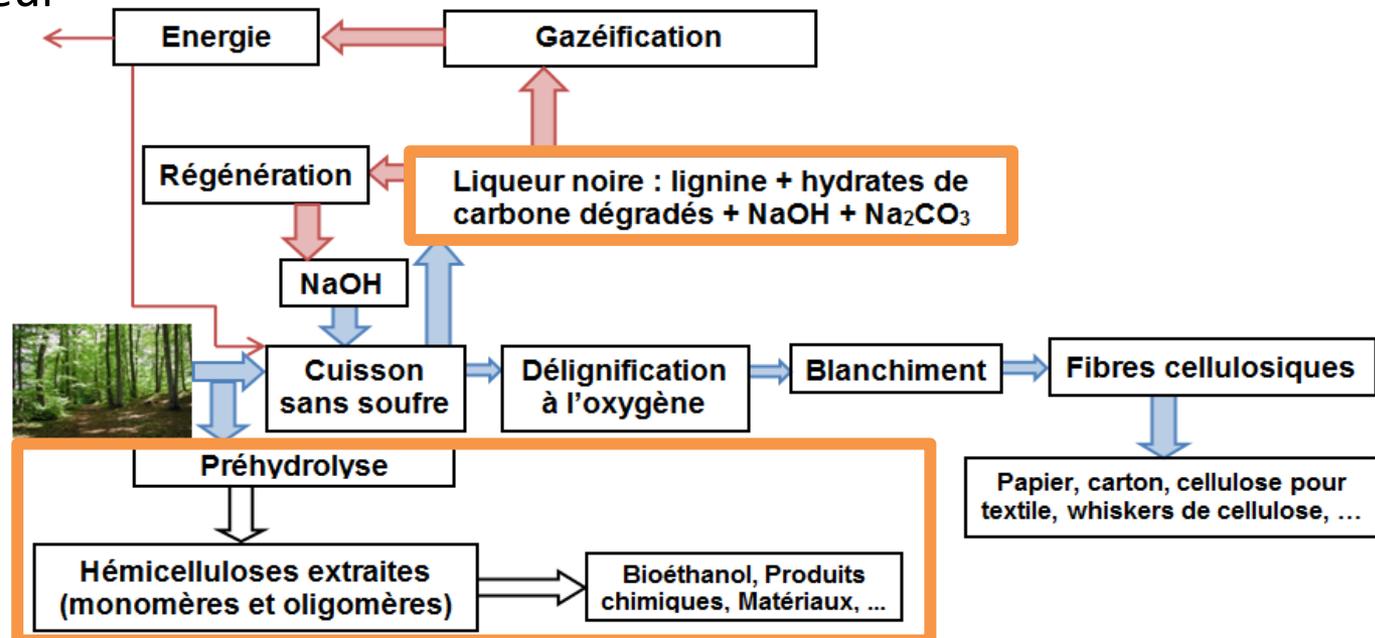
- Industrie de la pâte à papier : le plus grand acteur dans le secteur de la chimie du bois (fonctionne comme des bioraffineries depuis plus de 100 ans)
Exemple : l'usine de Borregaard en Norvège



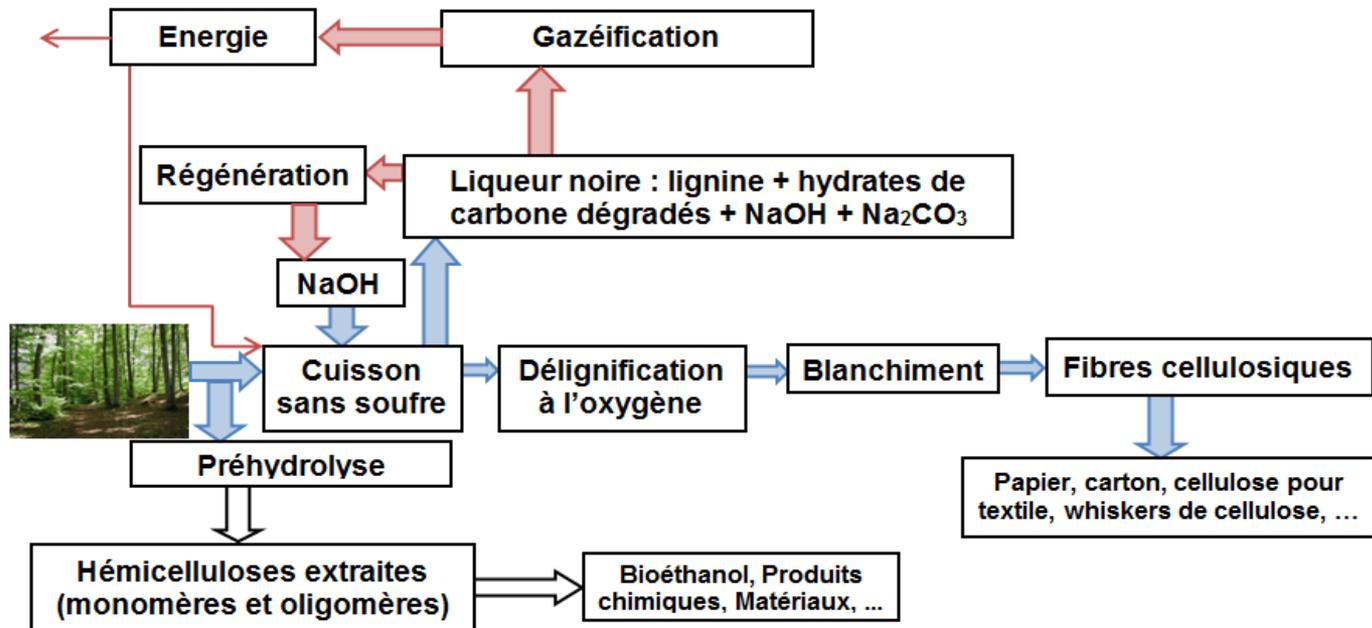
- Composition du bois
 - Cellulose (40-45%) → principal produit valorisé : papier et carton
 - Lignine + hémicelluloses (55-60%) → solubilisées et dégradées dans l'effluent : combustion
- Producteurs de pâte marchande : producteurs net d'énergie



- Préhydrolyse (PH) : extraction des hémicelluloses pour valorisation, ce qui facilite la délignification
- Actuellement, l'effluent du procédé kraft, la liqueur noire, est brûlé : la gazéification donnerait de meilleurs rendements énergétiques
- Le soufre est un inhibiteur de la gazéification et est corrosif pour le gazéifieur



Objectif du projet : développer une cuisson sans soufre après une étape de préhydrolyse pour permettre la gazéification de la liqueur noire



- Intérêt d'une cuisson sans soufre appliquée après une préhydrolyse :
 - Plus de problèmes d'odeur
 - Possibilité de gazéifier la liqueur noire : augmentation des rendements énergétiques
 - Possibilité d'envisager une cuisson sans anthraquinone (qui risque d'être un jour bannie)
- Travail sur les LCC : tentative d'explication des résultats de cuisson et de délignification à l'oxygène
- Trouver un nouveau modèle économique pour l'industrie de la production de cellulose :
 - Meilleure valorisation de tous les constituants du bois

Extraction /
valorisation des
hémicelluloses

Cuisson
sans
soufre

Gazéification
liqueur noire
(+ **rentable**
au niveau
énergétique)

Cellulose pure
à **plus haute**
valeur ajoutée
que la pâte à
papier

- Deux principaux axes

Partie procédés

Comparaison bois intact et bois préhydrolysé

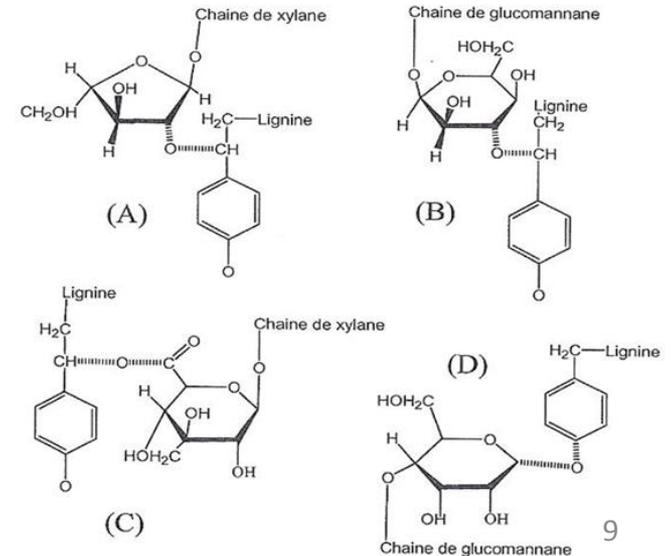
Comparaison des différents types de cuisson



Partie analytique

Tentative d'explication des différences observées après la préhydrolyse

Tentative d'explication des différences observées après cuisson



- Deux principaux axes

Partie procédés

Comparaison bois intact et bois préhydrolysé

Comparaison des différents types de cuisson

Obtention et caractérisation des deux types de bois et des pâtes

- Rendement
- Composition
- Caractérisation des fibres
- Blancheur

Partie analytique

Tentative d'explication des différences observées après la préhydrolyse

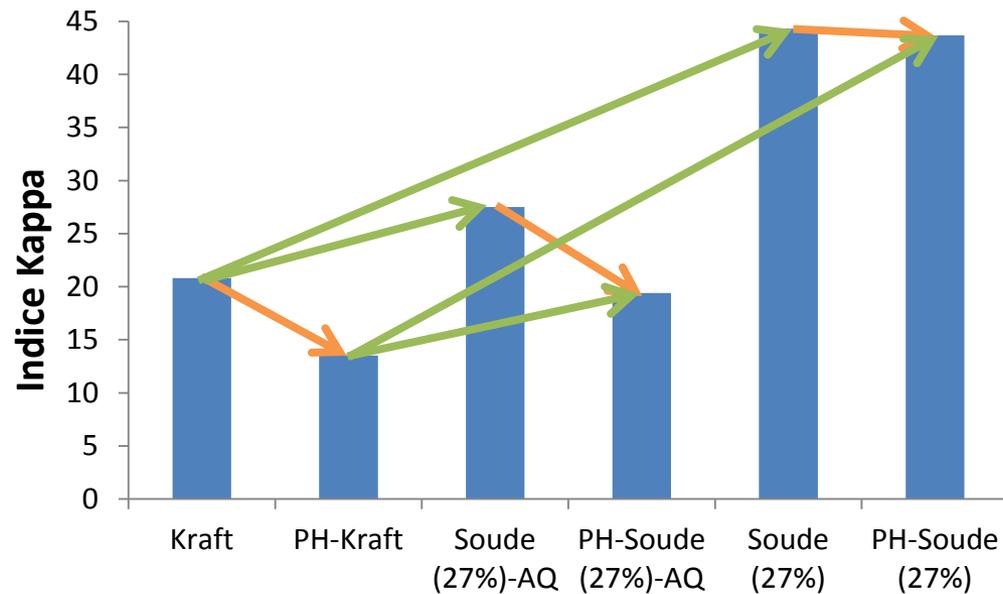
Tentative d'explication des différences observées après cuisson

Isolation et analyse des complexes lignine – hydrates de carbone (LCC)

- Rendement
- Composition
- Analyse de la lignine

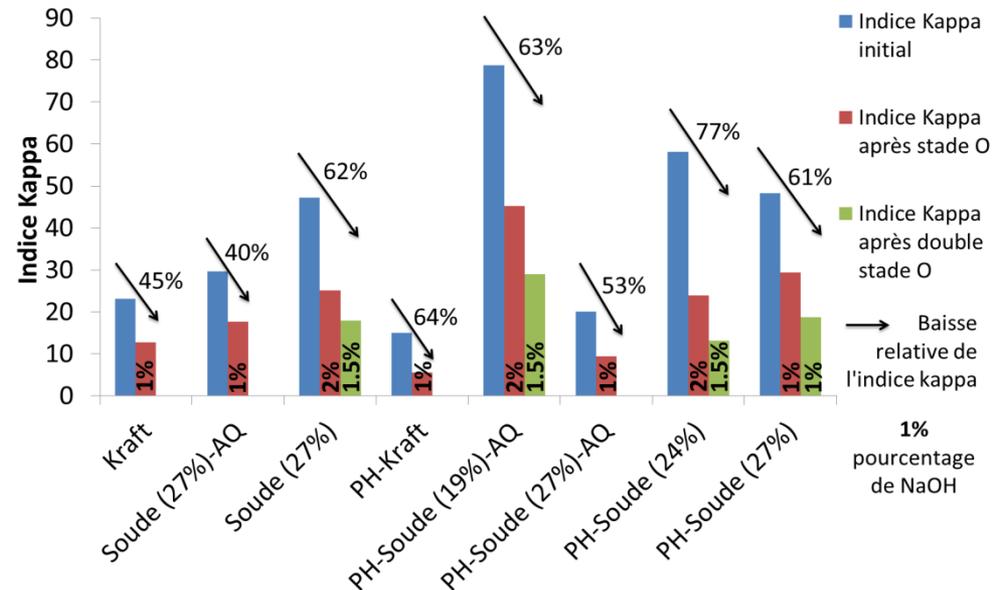
Partie procédés

- Cuisson sans soufre moins performante que la cuisson kraft
- PH élimine une partie des hémicelluloses du bois : taux de lignine relatif plus important dans le bois PH (33% contre 28% dans le bois intact)



Partie procédés

- Délicnification à l'oxygène plus efficace sur des pâtes issues de bois PH que sur du bois intact

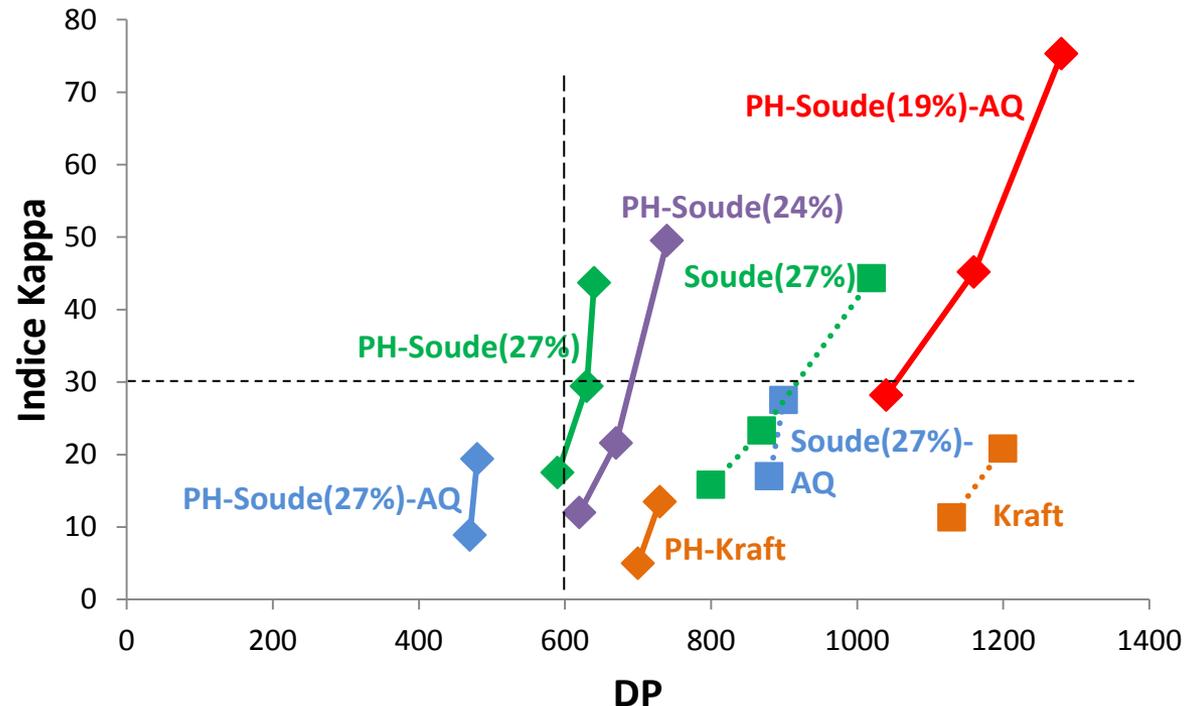


Pâtes PH : indice Kappa plus faible ou égal aux pâtes témoins équivalentes malgré un taux de lignine initial plus élevé

Délicnification à l'oxygène : plus efficace sur les pâtes PH (baisse relative de l'indice Kappa plus importante)

Partie procédés

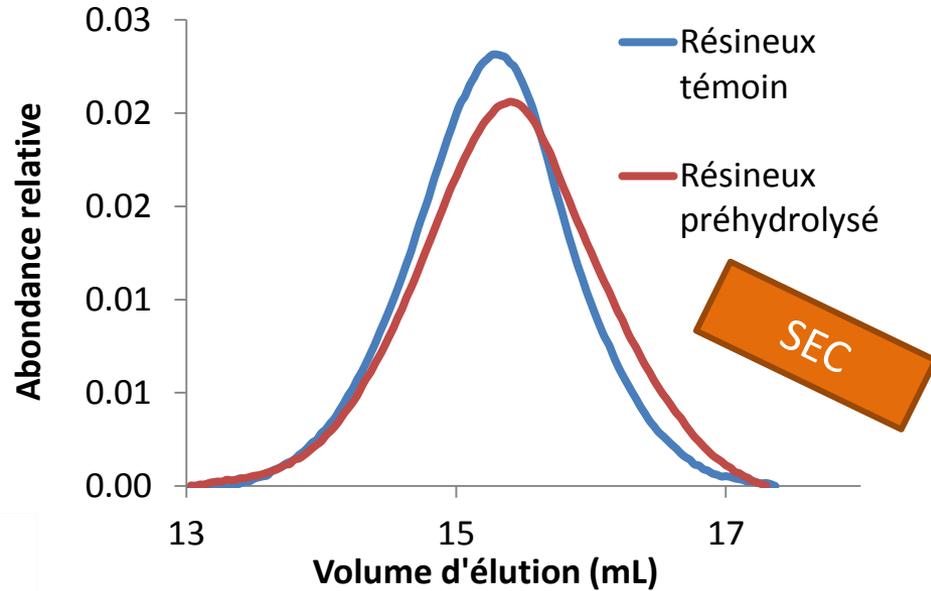
- Réduction du degré de polymérisation (DP) après PH quelque soit le type de cuisson
- Pour obtenir :
 - Acétate : DP > 800-1000
 - Viscose : DP > 600



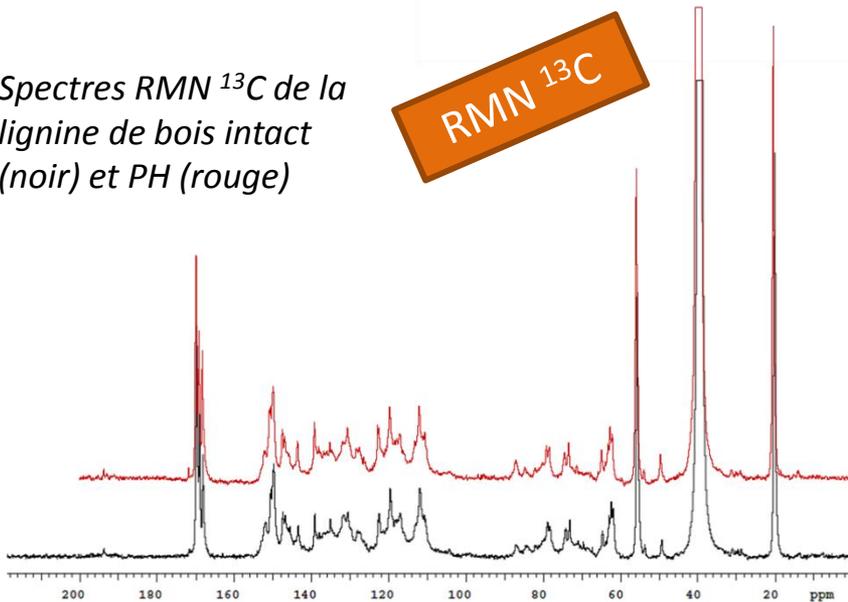
Solution pour améliorer le DP : arrêter la cuisson à plus haut indice Kappa (faible alcali) puis appliquer une délignification à l'oxygène plus forte

Partie analytique

Spectres de chromatographie à exclusion stérique de lignine de résineux intact et PH



Spectres RMN ¹³C de la lignine de bois intact (noir) et PH (rouge)



Très légères modifications de la structure de la lignine :
insuffisant pour justifier les différences de résultats obtenus lors des délignifications

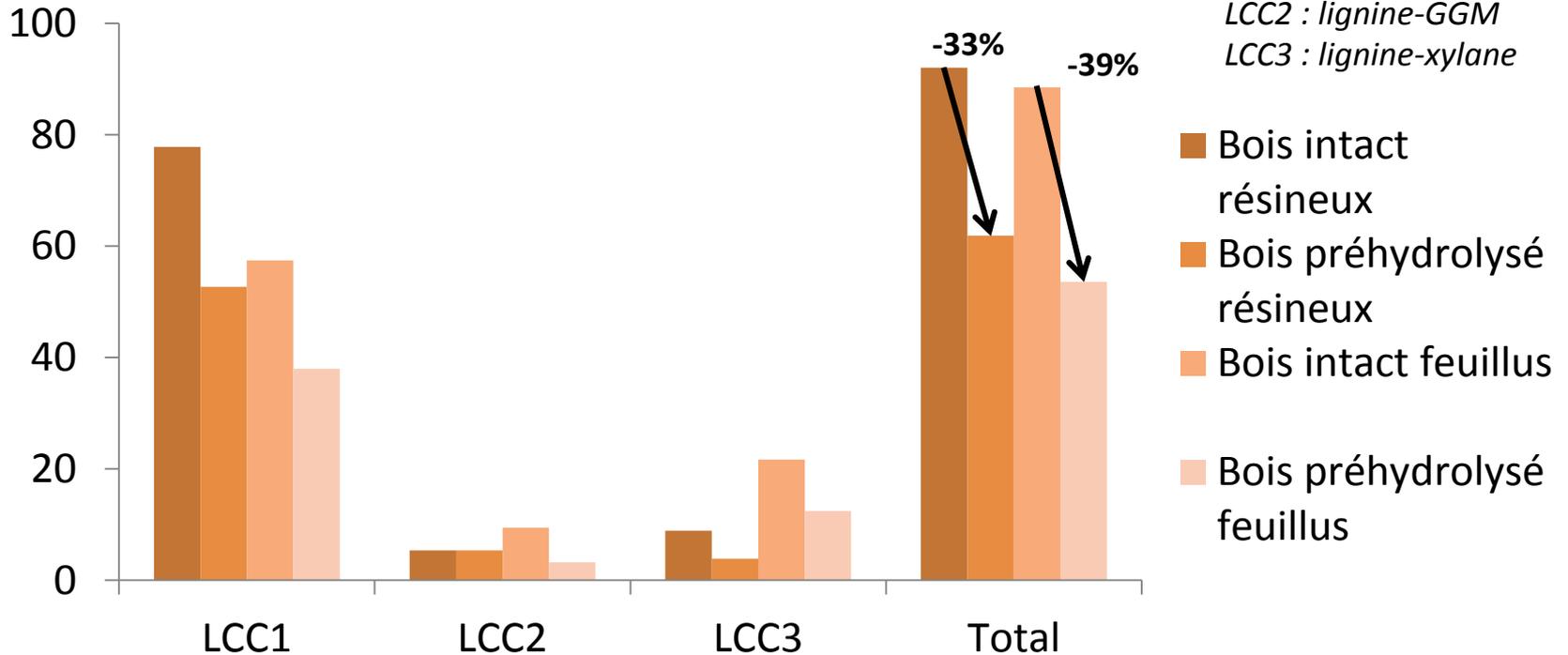
Partie analytique

Taux de LCC dans chaque type de bois

LCC1 : lignine-glucane

LCC2 : lignine-GGM

LCC3 : lignine-xylane



PH diminue le taux de LCC du bois (principalement ceux liés aux hémicelluloses)

	LCC1	LCC2	LCC3	Total
Résineux	32.3	0.6	56.5	32.8
Feuillus	33.9	65.6	42.7	39.4

Diminution relative des LCC après PH

Résultats procédés

- PH facilite la délignification : **cuisson sans soufre possible**
- DP après PH faible : application d'une **cuisson plus douce** suivie d'une délignification à l'oxygène plus forte

Proposition d'explication

- Peu de modification de la lignine lors de la PH
- **Diminution du taux de LCC après PH**, principalement ceux liés aux hémicelluloses : meilleure aptitude à la délignification ?

Perspectives

- Analyser les LCC des pâtes pour mieux comprendre l'influence des différentes cuissons

Merci à l'Institut Carnot - Energie
du Futur pour le financement de
cette thèse

Et merci
pour votre attention

Contacts

Claire Monot :
claire.monot@gmail.com
+33 4 76 82 69 96

Christine Chirat :
christine.chirat@lgp2.grenoble-inp.fr
+ 33 4 76 82 69 07