



Valorisation des lignines industrielles



Extraction, purification, caractérisations physico-chimiques

*Gilles Labat, Sandra Tapin-Lingua,
Denilson Da Silva Perez, Michel Petit Conil*
FCBA



Focus sur l'élaboration de fibres de carbone

Projet de maturation (2014-2016)

FCBA : Gilles Labat, Patrice Garcia, Guillaume Legrand, Laurent Lemagorou

CANOE : Celia Mercader, Ludivine Junca, Christophe Magro, Patrice Gaillard

EPSILON COMPOSITES : Denis Ferrer, Bénédicte Bareigts



Jeudi 8 décembre 2016, ENSCBP - Pessac

INSTITUT TECHNOLOGIQUE FCBA



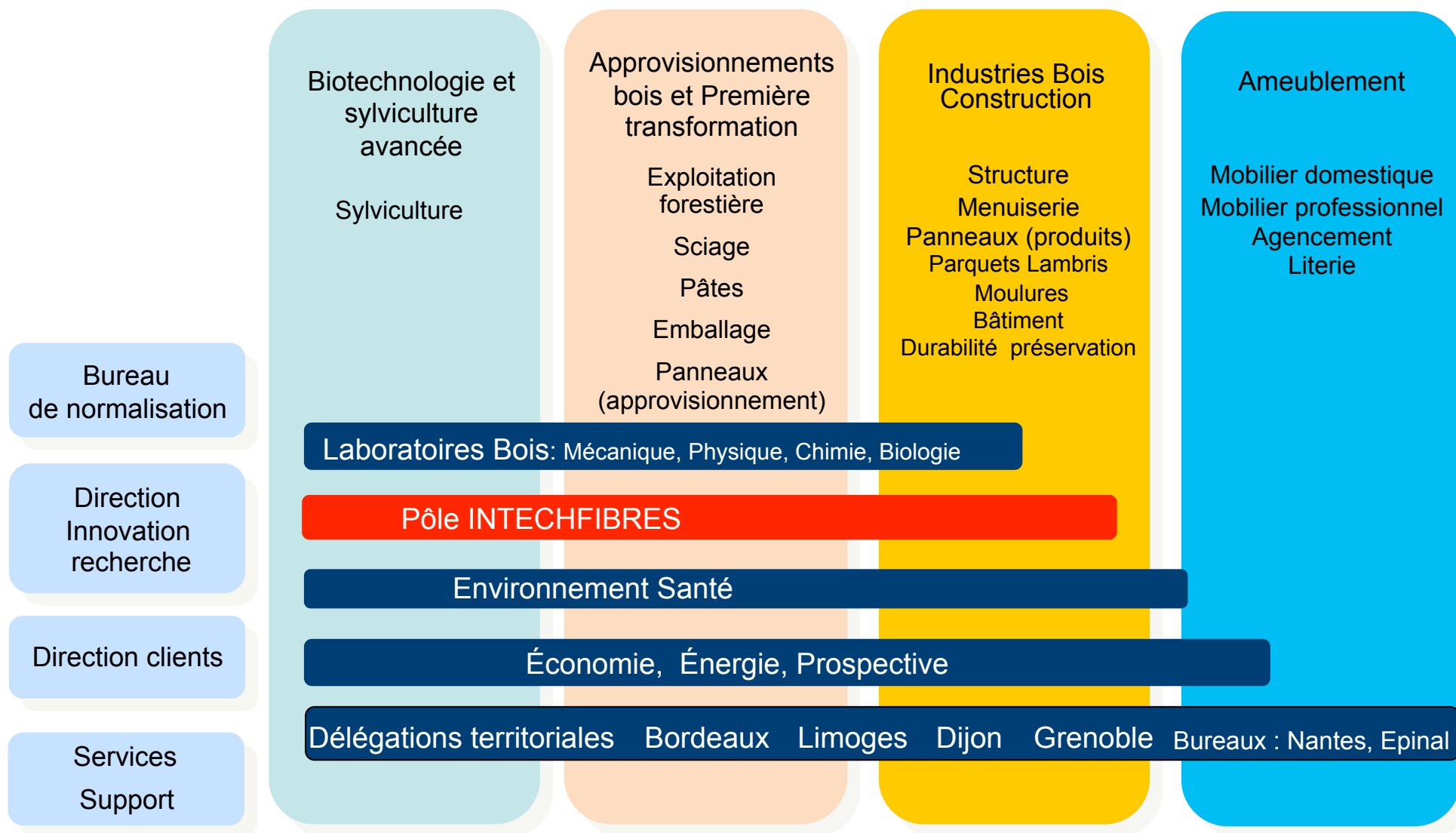
Renforcer la compétitivité des entreprises françaises des secteurs

forêt, bois, pâte à papier, bois construction, ameublement

face à la mondialisation et à la concurrence inter-matériaux

INSTITUT TECHNOLOGIQUE FCBA

Direction Générale



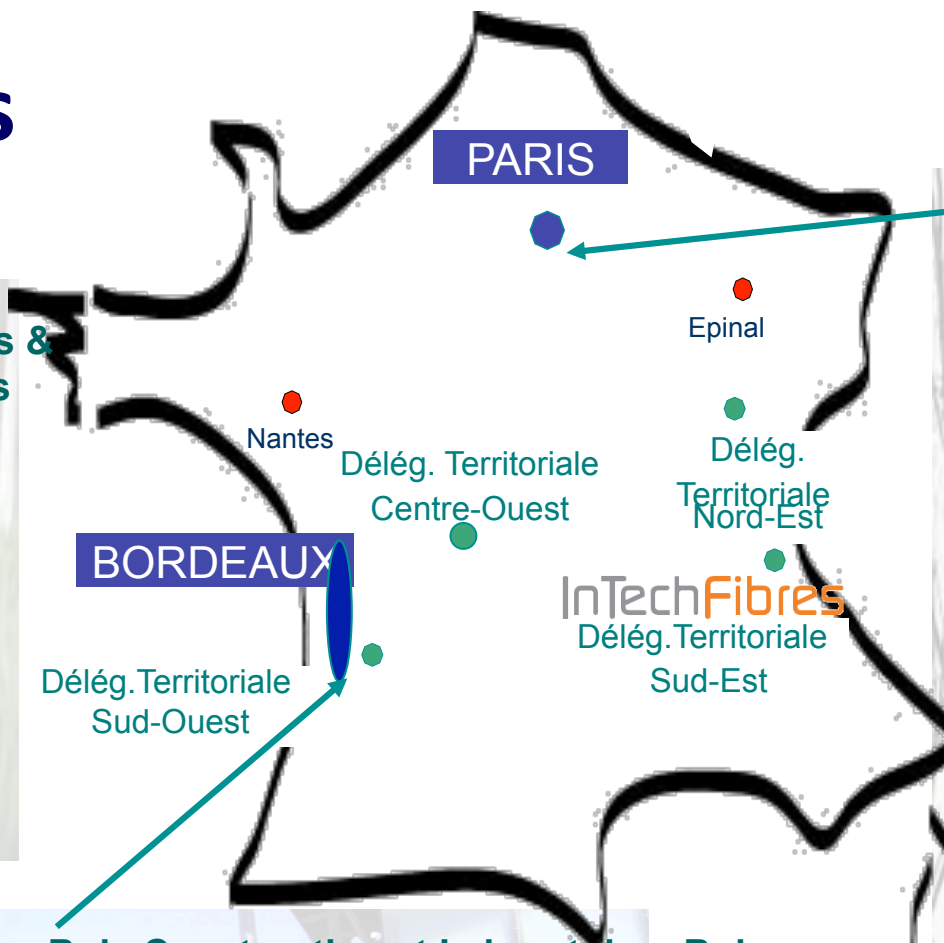
Nos sites

Délégations territoriales & laboratoires spécialisés
(41 personnes)

- Bordeaux (SO) - BSA
- Limoges (CO)
- Dijon (NE)
- Grenoble (SE) - NMA

Bureaux

- Nantes
- Epinal



Siège Social Paris
(181) personnes)

- Première transformation, approvisionnement
- Ameublement
- Environnement, santé
- Economie, énergie, prospective
- Direction clients, formation
- Direction innovation, recherche (*veille techno. documentation*)
- Services généraux
- Bureau de normalisation
- Direction qualité
- Direction générale

Bordeaux Pôle Industries Bois Construction et Laboratoires Bois
(117 personnes)

- | | |
|-----------------|----------------------------------|
| - Structure | - Laboratoires d'essais : |
| - Menuiserie | mécanique matériaux et structure |
| - Panneaux | chimie |
| - Préservation | biologie |
| - Environnement | physique |
| - Sylviculture | |

PRESENTATION DE NOTRE STRUCTURE

InTechFibres

research in fibres



InTechFibres Chimie du Végétal



INSTITUT TECHNOLOGIQUE

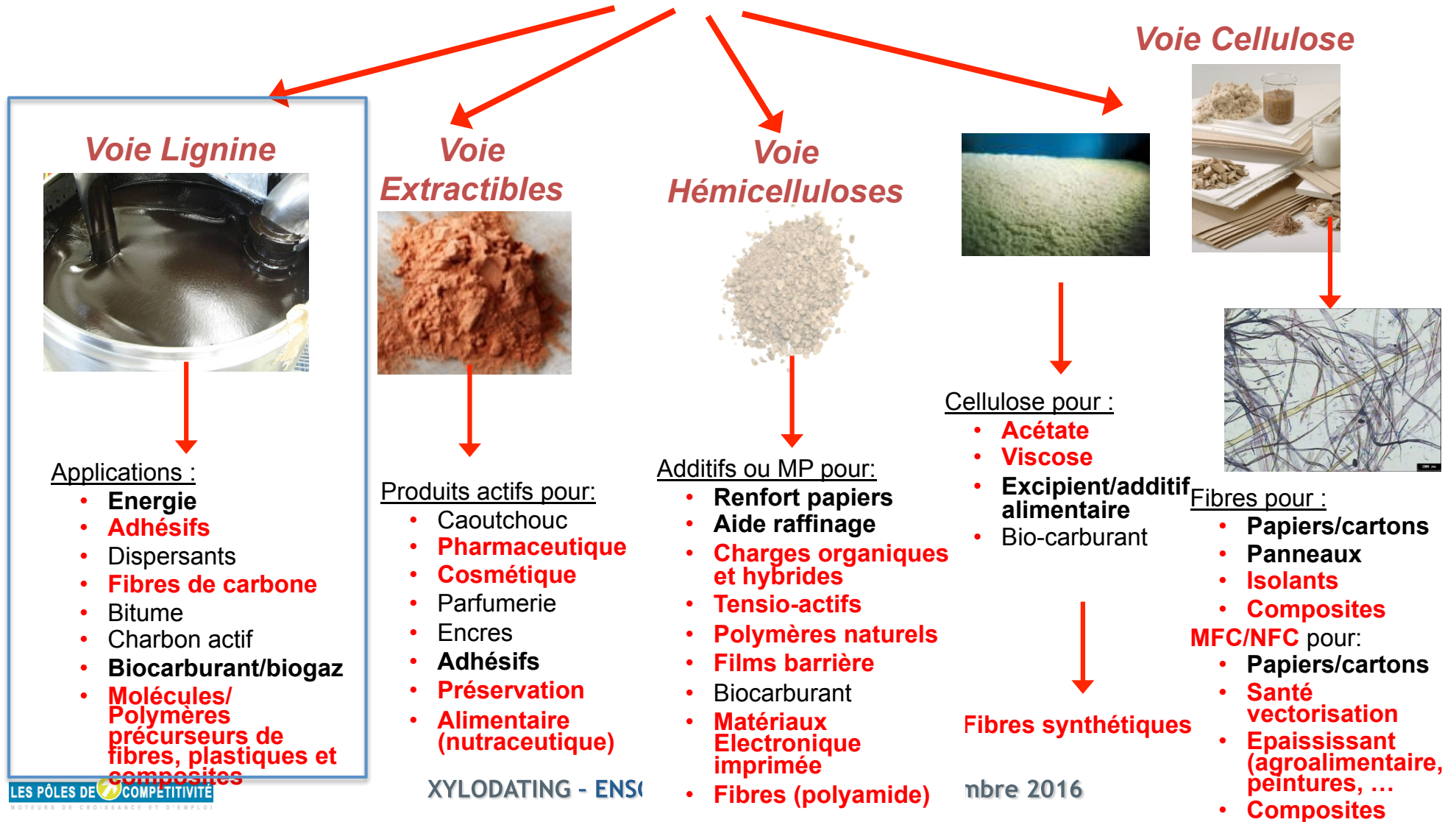
**Pôle technologique
InTechFibres**

Du bois à la Chimie verte

- 45 % Cellulose (130 + 40 Mt)
- 25% Hémicelluloses (60 MT)
- 25% Lignine (60 MT)
- 5% autres (3 MT)



340 MT biomasses P&P



Mythes et faits sur la lignine : disponibilité / coût

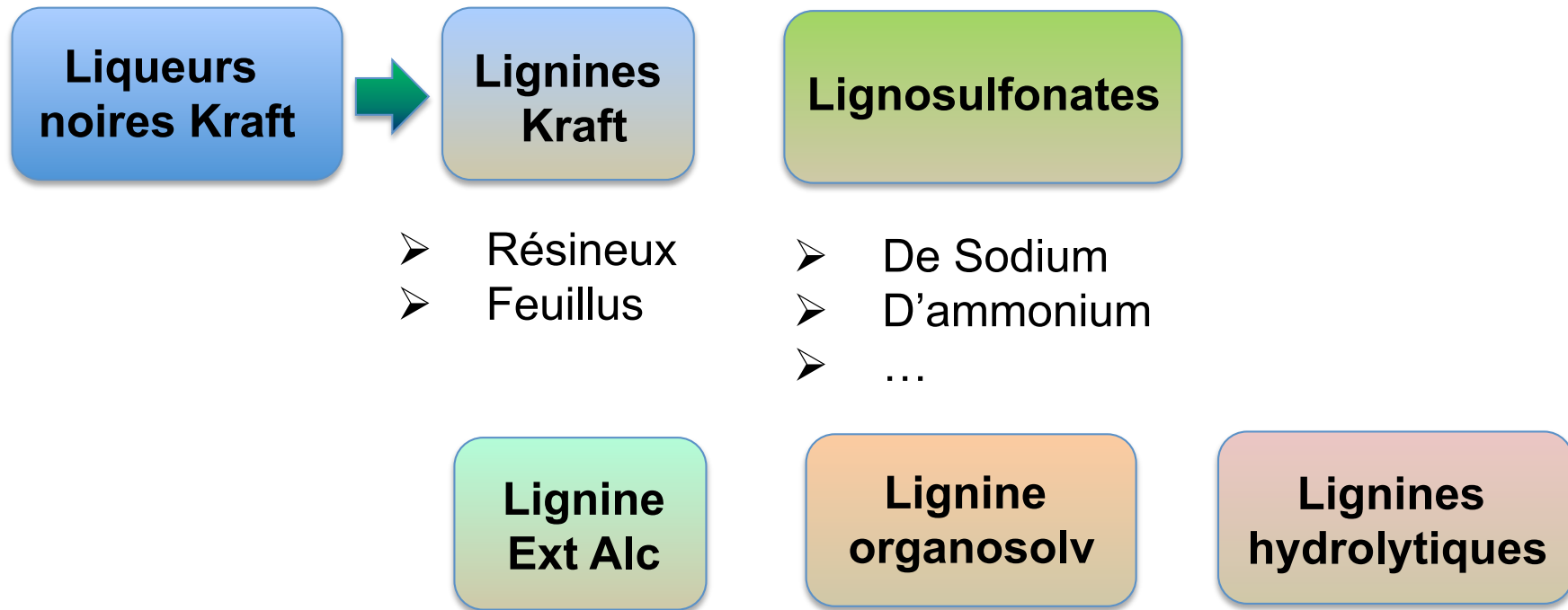
En théorie, une disponibilité très importante :

- ✓ 30 % du carbone organique est sous la forme de lignine
- ✓ 2^{ème} macromolécule la plus abondante sur la surface terrestre après la cellulose
- ✓ 130 M tonnes de pâtes chimiques produites par an
 - ✓ 50 M tonnes de lignines potentiellement extraites par an

En pratique, le marché de la lignine est restreint :

- ✓ Lignosulfonates : 1 000 000 tonnes
- ✓ Lignines : 10 000 tonnes
- ✓ **L'excédent de lignine est valorisé en énergie verte.**
- ✓ Hors coûts d'investissements, une lignine « marchande » pour le marché de la chimie vaudrait, à minima, sa valeur énergétique :
 - ✓ A titre d'information :
 - ✓ Lignosulfonate : 200 – 2000 US\$ / tonne
 - ✓ Pellets lignine pour énergie : 250-300 € / tonne

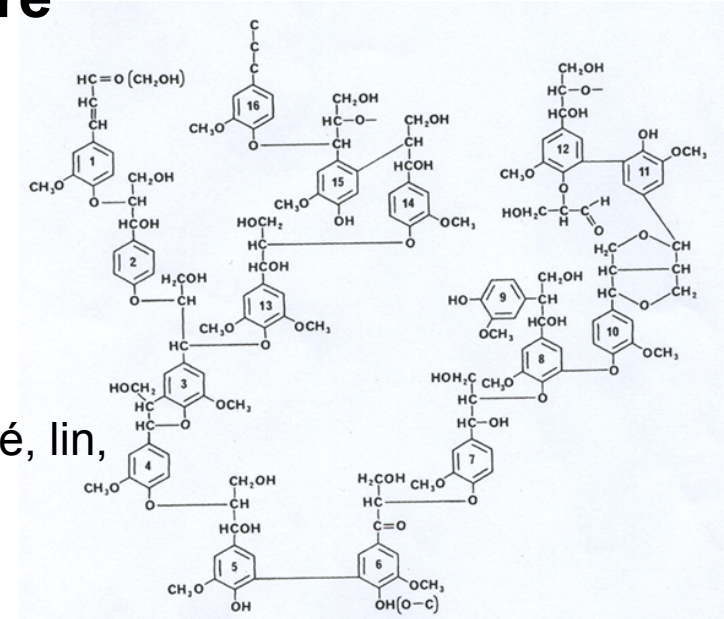
Origine/Sélection des lignines



- Polymères polyphénoliques de structure complexe

- Résineux ≠ feuillus ≠ plantes annuelles

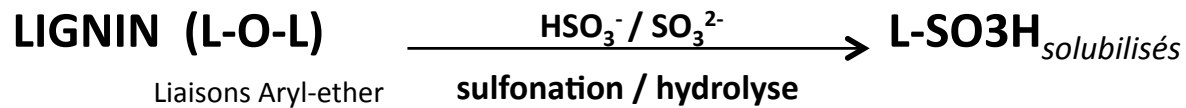
- 20 - 25% chez les résineux
- 17 – 26% chez les feuillus
- 3 – 25% dans les plantes annuelles (paille de blé, lin, chanvre,...)



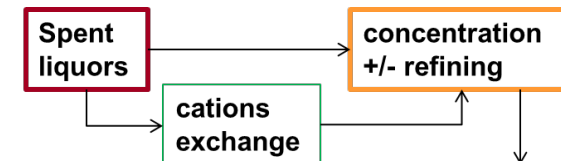
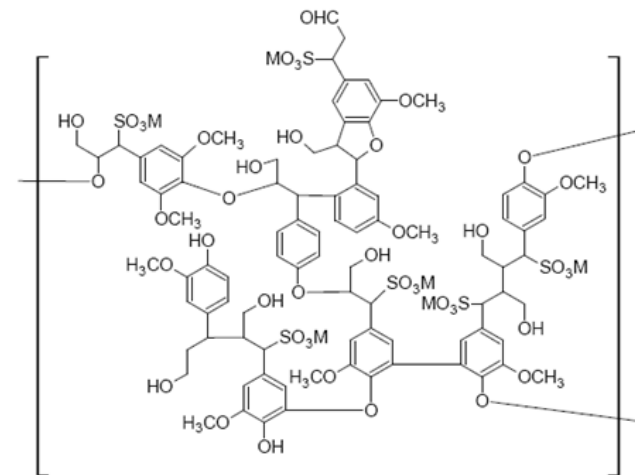
Groupements fonctionnels (pour 100 unités C ₆ -C ₃)	Résineux	Feuillus
Phenolic hydroxyl	20-30	10-20
Aliphatic hydroxyl -OH	115-120	110-115
Methoxyl -OCH ₃	90-95	140-160
Carbonyl -C=O	20	15

Origine des lignines: Lignosulfonates

- Lignosulfonates: Caractéristiques
 - 1 Millions T/an (200 – 2 000 €/T)



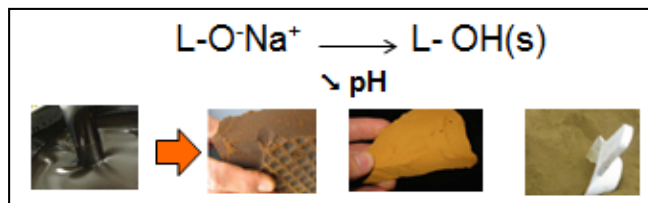
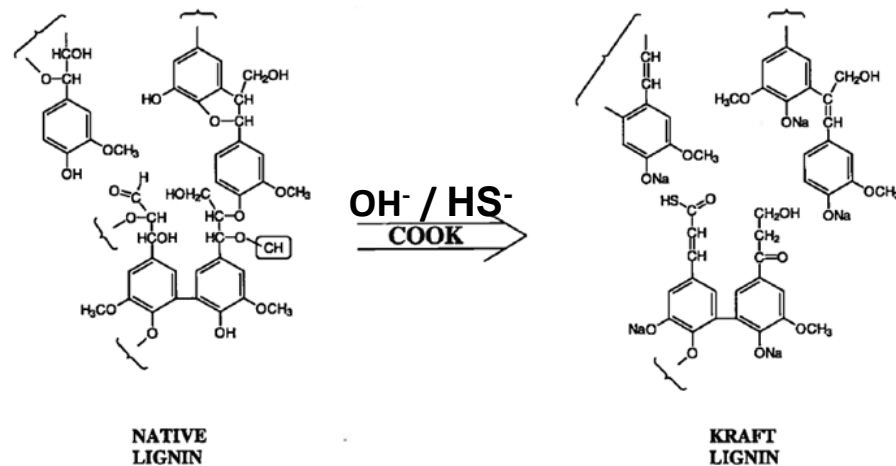
Solubilité	Eau: très élevée
MW (g/mol)	400 – 1 500 000
polydispersité	Très large (4-8)
Tg (°C)	NA
Pureté	50% - 80%
Impuretés	Sucres (4-10%)
Cendres (minérale)	2,5%
Degré de Sulfonation	0.5 / C ₆ -C ₃ unités
CHONS	53%C 5.4% H, 6-8% S
pH	2-3 to 7-8



Origine des lignines:

Lignines Kraft

- Lignines Kraft: Caractéristiques
 - 100 -200 KT/an (100 - 5 000 €/T)

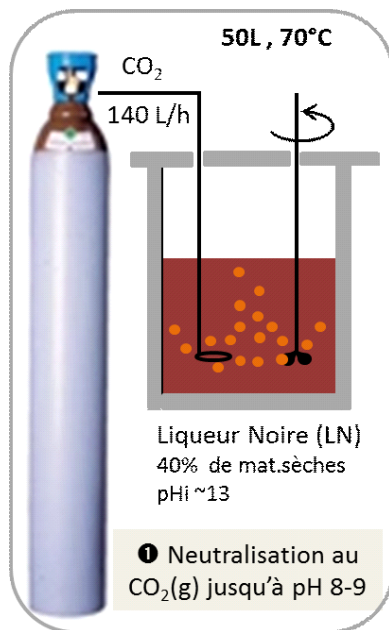
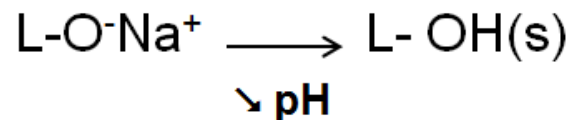


Solubilité	Dans l'eau à pH > 10.5 DMF, Solvants polaires
MW (g/mol)	2 000 – 3 000
polydispersité	2,5-3,5 ; 3.6-4.5
Tg (°C)	120-160°C
Purité (KL+ASL)	92-98%
Taille des particules	15-20 µm
Cendres (minerales)	1-3%
CHONS	61-66%C, 26-31%O, 5.7-5.9%H, 0.1%N, 1-3% S
OH _{Ar} / OH _{Al}	3.3-4 / 1.5-3.1 mmol/g

Production/Purification des lignines

InTechFibres
research in fibres

- Plateforme InTechFibres de production de Lignines
 - Neutralisation de liqueurs noires industrielles jusqu'à pH9 par ajout de CO₂(g)

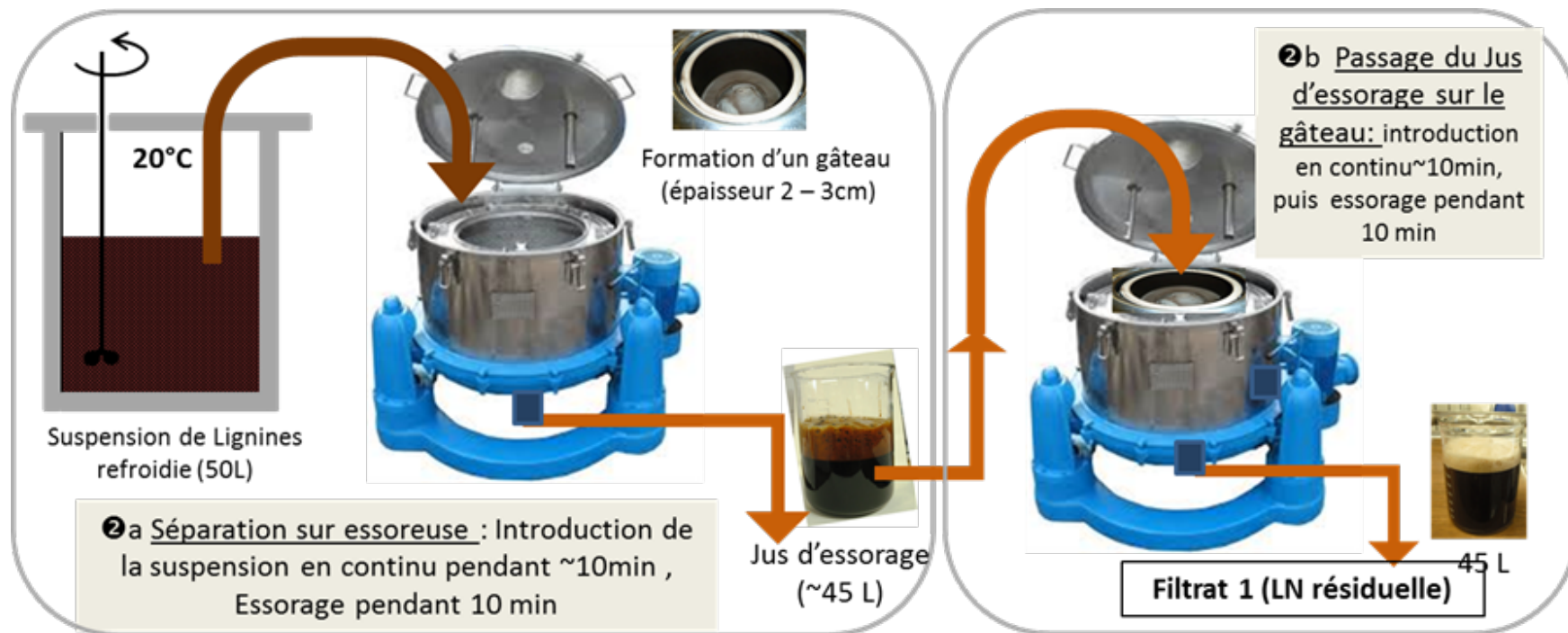


Bouteille de CO₂
Tuyau + canne d'entrée du CO₂
Agitateur
Couvercle anti-projections
Vanne de Sortie de la suspension

Production/Purification des lignines

InTechFibres
research in fibres

- Plateforme InTechFibres de production de Lignines
 - Séparation des lignines par essorage



Production/Purification des lignines

InTechFibres
research in fibres

- Plateforme InTechFibres de production de Lignines
 - Lavage des lignines. Remise en suspension dans H_2SO_4 dilué à 2% (x 2)



- Plateforme InTechFibres de production de Lignines
 - Séchage de la lignine et conditionnement




➔ **Obtention d'une lignine pure (90-98 %)**

■ Les projets de valorisation de lignines terminés

❑ CHEMLIVAL: Valorisation chimique des lignines: applications chimie fine et polymères techniques

- Utilisation de lignines comme ressources non-alimentaire poly-aromatique

 • Extraction – Purification – Depolymerisation des lignines
– Projet ANR 2012-2015



❑ NEOLIGNOCOLL: Développement de nouveaux adhésifs à base de lignine pour la fabrication de panneaux à base de bois

- Nouvelles résines pour la substitution du formaldéhyde dans les adhésifs

– Projet FUI 2012-2015



■ Lister les projets de valorisation de lignines ...

□ Durabilité conférée au bois par injection de lignines; traitement de préservation

- Conférer au bois une durabilité vis-à-vis des agents pathogènes du bois et UV/eau
- Extraction de lignines et Formulation
 - Projet CRA 2015-2017 FCBA, LCPO



□ Renforcement du bois par des Fibres de carbone, base lignine

- Réaliser des fibres de carbone bas coût à base de lignine
- FCBA/CANOE/EPSILON COMPOSITES



FIBRES DE CARBONE BIOSOURCEES



PROJET MATURATION

Titre : Matériaux bois/carbone : fibre de carbone bas coût et pultrudé carbone pour des applications dans le domaine de la construction

FCBA : Gilles Labat, Patrice Garcia, Guillaume Legrand, Laurent Lemagorou

CANOE : Celia Mercader, Ludivine Junca, Christophe Magro, Patrice Gaillard

EPSILON COMPOSITES : Denis Ferrer, Bénédicte Bareigts

- Contexte
 - Développer **l'usage du bois Lamellé Collé** en construction et autres secteurs (transport) en **augmentant les propriétés mécaniques du bois** par un renfort d'origine biosourcée (**fibre de carbone bas coût**, et **Contribuer au marché de la réparation des ouvrages Bois** par une solution carbone.
- Objectifs
 - **Proposer une fibre de carbone bas cout à base de lignines**, alternative à la fabrication de la fibre à base de PAN (PAN : polyacrylonitrile, pétrosourcé)
 - **Programme de travail**

Lot 1 : Etude technico-économique et rencontre d'industriels

Lot 2 : Production de fibres de carbone bas coût à base de lignines

Lot 3 : Compatibilité de la Colle pour l'adhésion Carbone/Bois. Analyse de l'épaisseur du joint de collage

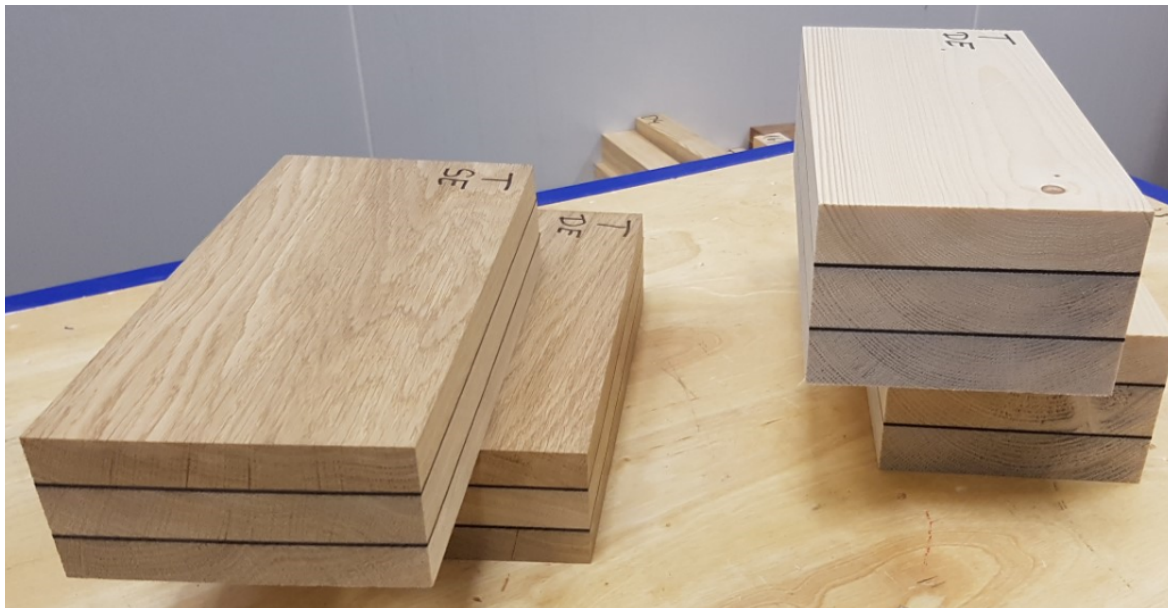
Lot 4 : Qualification du renfort Carbone

FIBRES DE CARBONE BIOSOURCEES



❑ Principaux travaux effectués

- Lot 1 : enquête réalisée sur les marchés et utilisateurs de carbone
- Lot 2 : extrusion de lignines et plastifiants pour une production de fil – production de fibre C (FCBA/CANOE) – rendement carbone lignine ~45-55%
- Lots 3 et 4 : réalisation de prototype LC renfort plat de carbone (0.8 mm) standard, essais mécaniques et essai de réparation de poutre



FIBRES DE CARBONE BIOSOURCEES

Lot 2:



Besoin de formuler la lignine pour obtenir une fibre précurseur souple et manipulable
→ Voie fondue



lignine

+



Additif / plastifiant



Granulés prêts à l'emploi
~ 60 – 80wt% de lignine

Utilisation d'outils spécifiques:

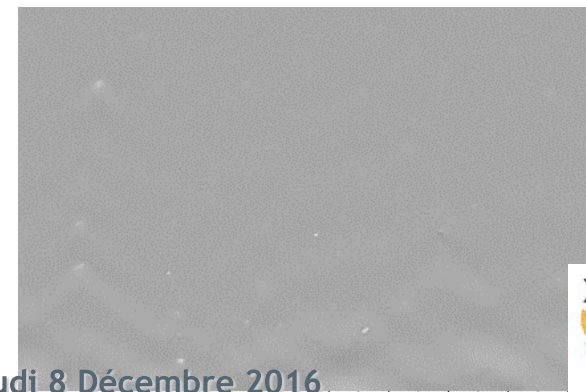


Micro-extrudeuse
BATCH 6g



EXTRUDEUSE BI-VIS
Jusqu'à 50 kg/h
T.° max : 400°C

- 40 formulations testées
- Bonne compatibilité lignine / additif

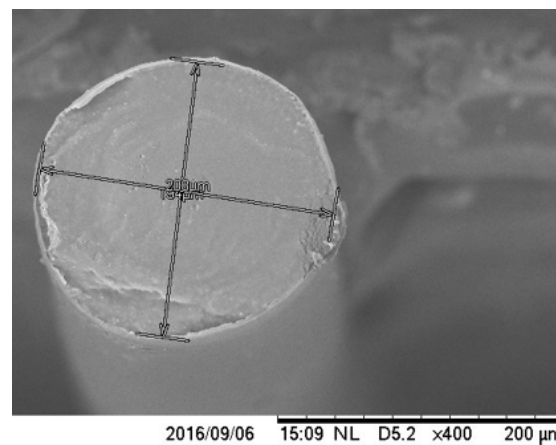
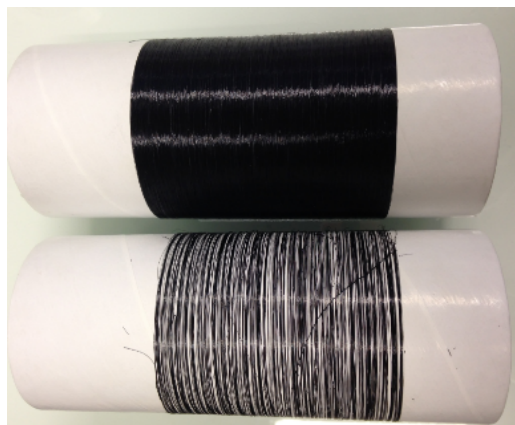
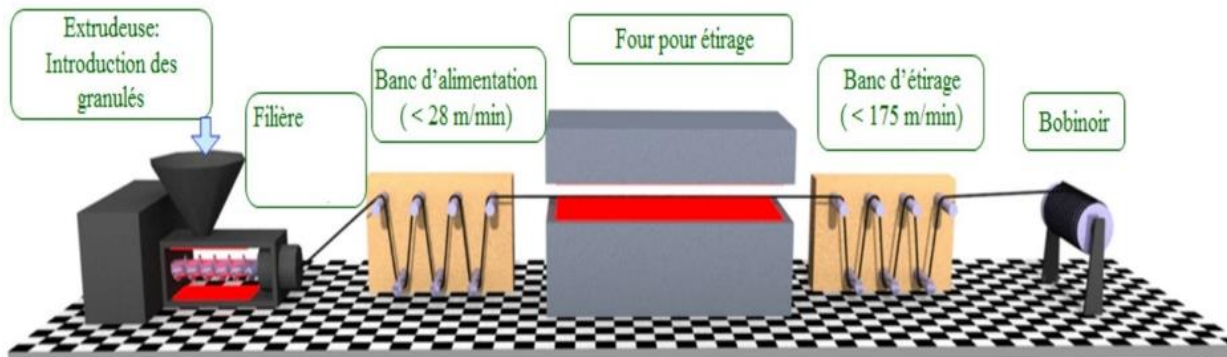


FIBRES DE CARBONE BIOSOURCEES

Lot 2:

Filage par extrusion.

Avantage : Pas de solvant / Procédé robuste et rapide



Obtention de fibres de lignine

Nécessité d'étirer plus pour atteindre diamètre ~20μm

FIBRES DE CARBONE BIOSOURCEES

Lot 2:



Perspectives sur travaux fibres de C ex lignine

- Carbonisation statique
- Ajouts de charges pour aider à la structuration
- Evaluation des propriétés mécaniques



Contacts CANOE:

Ludivine Junca, junca@plateforme-canoe.com

Célia Mercader, mercader@plateforme-canoe.com

FIBRES DE CARBONE BIOSOURCEES



- **Projet de transfert envisagé : FCBA/CANOE/EPSILON COMPOSITES**
 - Transfert au producteur de carbone pultrudé : **réalisation de renfort et réparation, sélection de colles adaptées** (pour **EPSILON COMPOSITES**)
Développement de nouveaux marchés
 - Transfert aux **fabricants de Lamellé Collé** : renfort de LC par insertion de plat de carbone soit standard soit à bas coût
 - Transfert aux **entreprises de rénovation** : proposition de carbone pour du renfort en réparation de structures (syndicat dont TAC (réparation de structures bois), autres industriels)

COMMENT ATTEINDRE CES OBJECTIFS, VOS ATTENTES/VOS BESOINS

Offres FCBA : Industriels de la Chimie, producteurs et utilisateurs de produits et matériaux biosourcés

- ✓ Sources de matières premières biosourcées (lignine, tannins, MFC, ...) en lien avec le secteur papetier et Sélection des variétés forestières pour la chimie et valorisation de la biomasse
- ✓ R&D – modification chimique, procédé : accroître la disponibilité des MP (procédé) et la réactivité des MP
- ✓ Qualification des produits et matériaux pour des applications Aval (construction, ameublement, transports, ...) et appui en ACV, qualité sanitaire, ...
- ✓ Transferts industriels : connaissance des secteurs aval, réglementations

Besoins en partenariat pour FCBA

- ✓ Industriels de la formulation, de la chimie fine
- ✓ Industriels des secteurs Aval ayant un besoin d'innovation
- ✓ Laboratoires et Industriels de l'extraction végétale
- ✓ Laboratoires (Recherche sur les produits et matériaux biosourcés)

MERCI DE VOTRE ATTENTION

<http://www.intechfibres.com/>

Sandra Tapin-Lingua

Pôle ITF FCBA Grenoble

E-mail : sandra.tapin-lingua@fcba.fr

InTechFibres
research in fibres

Gilles Labat

Pôle ITF Bordeaux

E-mail : gilles.labat@fcba.fr

Autres contacts

Denilson Da Silva Perez: denilson.dasilvaperez@fcba.fr

Michael Lecourt: michael.lecourt@fcba.fr

Michel Petit –Conil : michel.petit-conil@fcba.fr