

Valorisation de la liqueur noire issue de procédés papetiers par distillation réactive et catalyse hétérogène

Équipe d'accueil :

Laboratoire de Génie des Procédés Catalytiques (LGPC), UMR 5285 CNRS/CPE Lyon, 43, bd du 11 novembre 1918 - 69100 VILLEURBANNE

Le LGPC regroupe des chercheurs/ses des communautés de catalyse et du génie des procédés, impliqués dans l'amélioration de procédés catalytiques existants et dans le développement de procédés innovants pour des applications multiples (énergie, environnement ou valorisation de la biomasse). Le LGPC dispose de ressources expérimentales (colonne de distillation, réacteurs continus...) et en modélisation pour la cinétique, les réacteurs, et les procédés complets.

Contexte et problématique :

Dans le contexte actuel de diminution des ressources fossiles et de limitation des émissions de CO₂, la biomasse représente une alternative intéressante pour la synthèse de produits chimiques durables. L'industrie papetière utilise traditionnellement du bois comme matière première pour produire de la pâte à papier contenant principalement de la cellulose. Les autres composants du bois sont éliminés dans la liqueur noire qui est ensuite brûlée pour fournir de l'énergie. La valorisation chimique des composants de la liqueur noire est un enjeu important pour la chimie biosourcée.

Ici la distillation réactive sera utilisée pour séparer et valoriser chimiquement les acides organiques présents dans la liqueur noire issue de procédés papetiers. En effet, la liqueur noire contient de la lignine, de la soude et des sels mais également des acides issus de la dégradation des polysaccharides pendant la cuisson de la pâte à papier (acides formique, acétique, hydroxybutyrique, isosacchariniques, etc.). Les acides seront estérifiés grâce à un catalyseur hétérogène et les esters séparés par distillation.

La distillation réactive est l'un des procédés chimiques intensifiés les plus reconnus, qui intègre la séparation et la réaction au sein d'un même appareil et permet de séparer des mélanges chimiques complexes. Les principaux avantages de la distillation réactive concerne l'amélioration de la conversion de la réaction, la diminution significative des investissements, des coûts de fonctionnement, de la consommation énergétique, et de la production de sous produits.

L'utilisation d'internes catalytiques structurés constitue un des leviers importants pour l'intensification des procédés; l'intégration de ce type de structure au sein d'une colonne à distiller est un défi en soi car les performances de la colonne peut être dégradées à cause d'une modification de l'hydrodynamique de la colonne et/ou la désactivation du catalyseur (ou son lessivage).

Objectifs :

Le but de cette thèse est d'étudier et d'optimiser un procédé de distillation réactive, en présence d'internes structurés catalytiques, pour un système contenant différents acides issus de l'industrie papetière. La liqueur noire contient de nombreux acides dont les points d'ébullition sont proches, ainsi l'estérification par voie chimique (catalyse homogène/hétérogène) a été récemment introduite comme stratégie de récupération d'acides en mélanges dilués. Le travail consistera à :

- déterminer les points de fonctionnement de la colonne à distiller par simulation d'un mélange réel (acquisition de données thermodynamiques sur les impuretés, détermination des courbes de résidus réactifs, simulation)
- sélectionner les catalyseurs (hétérogène commerciaux et supportés sur mousse) et étudier les cinétiques de réactions
- la mise en œuvre expérimentale sur des mélanges synthétiques puis sur liqueur réelle
- la modélisation et l'optimisation énergétique du procédé global

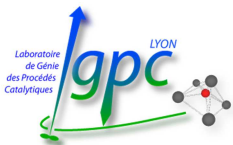
Le travail de thèse permettra au/à la doctorant/e de mettre en œuvre des connaissances de génie chimique et de catalyse dans un sujet multidisciplinaire alliant activités expérimentales et modélisation.

Profil : Master ou diplôme d'ingénieur en génie des procédés/génie chimique ou chimie physique/catalyse.

Le financement de cette thèse dépendra du succès du ou de la candidat(e) au concours de l'École Doctorale de Chimie de Lyon pour l'obtention d'une bourse de thèse de 3 ans, dont les modalités de recrutement sont indiquées ici: <https://www.edchimie-lyon.fr/contrats/modalites-de-recrutement.html>

Candidature: Fournir les documents suivants : CV avec coordonnées de référent/es, lettre de motivation, notes de Master ou diplôme d'ingénieur.

Contact : C. NIKITINE cni@lgpc.cpe.fr Tél : 0472431762 / L. VILCOCQ lvi@lgpc.cpe.fr Tél : 0472431761



Valorisation of black liquor from paper industry by reactive distillation and heterogeneous catalysis

Laboratory:

Laboratoire de Génie des Procédés Catalytiques (LGPC), UMR5285 CNRS/CPE Lyon, 43, bd du 11 novembre 1918 - 69100 VILLEURBANNE

LGPC gathers researchers from catalysis and chemical engineering communities, involved in the enhancement of existing catalytic processes and in the design of innovative processes for various applications (energy, environment, biomass valorization). LGPC manages experimental resources (distillation columns, continuous reactors...) and modelling tools for kinetics, reactors and global processes.

Context:

In nowadays context of fossil resources depletion and limitation of CO₂ emissions, biomass is an interesting alternative for the synthesis of sustainable chemicals. Traditionally, the paper industry uses wood as a starting material to produce paper pulp containing mainly cellulose. The other components of wood are degraded in the black liquor, which is then burnt to produce energy. The chemical valorization of black liquor is an important issue for biosourced chemistry.

In this topic, reactive distillation will be used to separate and transform organic acids from black liquor from paper industry. Actually, black liquor contains lignin, soda, salts but also carboxylic acids coming from the degradation of polysaccharides during pulping (e.g. formic, acetic, hydroxybutyric and isosaccharinic acids). Acids will be esterified over an heterogeneous catalyst and the formed esters will be separated by distillation.

Reactive distillation is one of the most recognized intensified chemical processes, which integrates separation and reaction in the same unit and allows the separation of chemical mixtures. The main benefits of reactive distillation are improved conversion, significant decrease in investment, operating costs, energy consumption, and by-product formation.

Using structured catalytic has a significant effect on process intensification. But using these structures within a reactive column is challenging because the efficiency of the process can be decrease with a change of hydrodynamic and/or catalyst deactivation or leaching.

PhD objectives:

We propose in this PhD study to optimize a reactive distillation process, with structured catalyst, for a carboxylic acids mixture representative of black liquor. These acids have low volatility with each other. To overcome this issue, it is possible to esterify those acids by heterogeneous or homogeneous catalysis. Tasks of this work will be:

- a feasibility analysis in order to determine the operating conditions of column by simulation (thermodynamic data concerning the constituents, reactive residue curve...)
- a screening of catalysts (heterogeneous and structured) and a kinetic study
- experimental study of reactive distillation with synthetic mixture and with black liquor
- modelling and energetic optimisation of this process.

This research project will enable the PhD student to develop chemical engineering and catalyst knowledge with experimental work and modelling.

Profile:

Master or equivalent degree in process or chemical engineering, physical chemistry or catalysis. The funding of this PhD will depend on the candidate success to obtain a 3-years Doctoral grant from the "Doctoral school of chemistry of the University of Lyon" (<https://www.edchimie-lyon.fr/>).

Application:

Please provide the following documents: CV with referees contact details, motivation letter, grades of Master or Engineer degree.

Contact: C. NIKITINE cni@lgpc.cpe.fr Tél : 0472431762 / L. VILCOQ lvi@lgpc.cpe.fr Tél : 0472431761