

Prix de thèse CODEGEPRA 2024

Valorisation de la liqueur noire par distillation réactive et catalyse hétérogène

REYES Laura

Docteur de l'Université Claude Bernard Lyon 1

Les acides carboxyliques sont des molécules plateformes importantes pour la chimie fine, les arômes et les polymères. Leur synthèse dépend généralement de dérivés ou de procédés pétrochimiques qui nécessitent beaucoup d'énergie. Afin de garantir une production plus durable à long terme, de nombreuses ressources alternatives et renouvelables ont été étudiées, l'une de ces alternatives consistant à récupérer les acides carboxyliques présents dans la liqueur noire (black liquor, BL). Ces produits chimiques sont générés en tant que sous-produits lors de l'étape de cuisson du procédé de Kraft et sont ensuite brûlés avec les autres composés contenus dans la BL pour générer de l'énergie. Néanmoins, compte tenu de la grande quantité entrant dans l'unité, un surplus d'énergie est fréquemment produit ; par conséquent, la récupération des acides et leur utilisation ultérieure comme matière première renouvelable pourraient potentiellement être considérées comme une avancée dans la valorisation des déchets. Dans ce contexte, ce travail concerne la valorisation de la fraction acide carboxylique de la Kraft BL par distillation catalytique réactive.

Parmi les composés représentatifs de la BL, les acides lactique et glycolique ont été pris comme molécules modèles. En raison de la non-volatilité et de la thermo dégradation des acides, ils doivent être transformés en leurs esters respectifs pour être récupérés par distillation. Pour cela, la cinétique de la réaction modèle, l'estérification, a été élucidée avec un composant autocatalytique et un composant hétérogène avec TiO₂-WOX comme catalyseur dans un réacteur batch avec de l'éthanol comme second réactif. Chaque réaction a d'abord été étudiée séparément, puis les deux acides ont été étudiés dans un milieu mixte. Il a été conclu que les réactions ne sont pas inhibitrices et la compétition a été écartée car il était possible de décrire de manière satisfaisante le comportement cinétique en mélange avec les paramètres obtenus individuellement. De plus, ciblant un processus de distillation réactive (DR), la structuration du catalyseur a été étudiée, avec des mousses à cellules ouvertes actives robustes comme garnissage innovant pour la DR. Les mousses ont été testées de manière satisfaisante dans un réacteur batch et une colonne DR. Une étude paramétrique de la DR a permis d'élucider l'influence du débit d'alimentation, de la composition de l'alimentation, du taux de reflux et de la charge de catalyseur dans l'estérification de l'acide glycolique avec l'éthanol. Cela a permis de trouver des paramètres optimisés pour étudier ultérieurement un système modèle avec les deux acides et une forte teneur en eau dans le milieu. Les résultats expérimentaux ont permis le développement d'une simulation réalisée dans ProSim, partiellement représentative du système étudié. Enfin, un système de prétraitement de la Kraft BL a été développé pour son utilisation directe dans la colonne DR. De la même manière, des tests Batch ont été préalablement réalisés, ce qui a permis de démontrer l'efficacité du catalyseur étudié (TiO₂-WOX) dans la production d'esters d'éthyles, lactiques et glycoliques, à partir de la BL prétraitée, aboutissant finalement à l'étude de la DR catalytique.

Les résultats de cette thèse ont été valorisés sous la forme de 5 communications orales à des congrès internationaux, 5 participations sous forme de communication orale à des journées scientifiques au niveau national, 4 posters scientifiques présentés aux niveaux national et international et 5 publications dont 3 publiées et 2 en cours de rédaction/soumission.