

Mardi 23 Mai 2017

Rapport de Veille Technologique  
et Intelligence Economique

# Utilisation du CO<sub>2</sub> supercritique dans le procédé de cuisson Kraft.

*Grenoble INP-Pagora*

Douard Loreleï  
Fumery Jules

SOMMAIRE

|   |           |
|---|-----------|
| Introduction .....  | 4         |
| Partie I : Etat de l'art.....   | 5         |
| <b>I. Les fluides supercritiques .....</b>                                | <b>5</b>  |
| 1) <i>Présentation</i> .....  | 5         |
| 2) <i>Etat de l'art</i> .....   | 6         |
| a. <b>Extraction de molécules organiques .....</b>                        | <b>6</b>  |
| b. <b>Micro-fragmentation de polymères et pétrochimie .....</b>           | <b>7</b>  |
| c. <b>Création de microparticules , Elaboration de poudre .....</b>       | <b>8</b>  |
| d. <b>Polymérisation et création de nanomatériaux.....</b>                | <b>8</b>  |
| 3) <i>Extraire les extractibles du bois au sCO<sub>2</sub></i> .....      | 9         |
| <b>II. Les extractibles du bois.....</b>                                  | <b>10</b> |
| 1) <i>Présentation</i> .....  | 10        |
| a. <b>Les terpènes.....</b>   | <b>10</b> |
| b. <b>Les tanins.....</b>   | <b>11</b> |
| c. <b>Les acides gras.....</b>  | <b>12</b> |
| 2) <i>Remplacer la pétrochimie</i> .....                                  | 12        |
| <b>III. le Procédé Kraft .....</b>  | <b>14</b> |
| 1) <i>Présentation du procédé kraft actuel</i> .....                      | 14        |
| 2) <i>Ajout d'une tour pour l'extraction au sCO<sub>2</sub></i> .....     | 16        |
| 3) <i>Ajout d'une extraction au sCO<sub>2</sub> dans une bi-vis</i> ..... | 17        |
| a. <b>l'extrudeuse .....</b>  | <b>17</b> |
| b. <b>Ajout du CO<sub>2</sub> dans l'extrudeuse.....</b>                  | <b>18</b> |
| c. <b>Avantages et inconvénients .....</b>                                | <b>18</b> |
| 4) <i>Modification de la chaîne de valeur</i> .....                       | 19        |

|  |           |
|--|-----------|
| Partie II : Analyse économique.....                        | 20        |
| <b>I. Environnement économique.....</b>                    | <b>20</b> |
| 1) <i>Forces, Faiblesses, Menaces et Opportunités.....</i> | <i>20</i> |
| 2) <i>L'environnement économique .....</i>                 | <i>22</i> |
| <b>II. Scénarios prospectifs.....</b>                      | <b>24</b> |
| 1) <i>Scénario optimiste .....</i>                         | <i>24</i> |
| 2) <i>Scénario pessimiste .....</i>                        | <i>24</i> |
| 3) <i>Scénario tendanciel .....</i>                        | <i>24</i> |
| <b>Conclusion.....</b>                                     | <b>27</b> |
| <b>Références Bibliographique.....</b>                     | <b>28</b> |

## Introduction

Le procédé de cuisson Kraft est celui le plus utilisé pour la fabrication de pâte chimique dans le monde. Bien que optimal pour la fabrication de pâte à papier, il existe encore de nombreuses façon de l'améliorer dans le but d'ajouter une activité de bioraffinerie aux usines kraft.

En effet les extractibles sont communément considérés comme des déchets dans l'industrie du papier, ils ne sont donc pas revalorisés dans la plupart des usines. De plus, à part les extraits volatiles comme les mono-terpènes qui peuvent être entraînés par la vapeur d'eau, une grande majorité d'entre eux demande l'utilisation de solvants organiques pour être extraits. Or ces solvants peuvent abîmer la structure des fibres de bois et donc détériorer la qualité de la pâte à papier et sont pour la plupart toxiques et longs à mettre en œuvre.

Un autre argument peut être fait en faveur d'un pré-traitement du bois visant à retirer les extractibles des copeaux avant leur cuisson. En effet, la délignification du bois est exigeante en produits chimiques qui abîment les fibres et fragilisent leur structure comme effet secondaire. Si on diminue la quantité d'éléments présents dans le bois, on a besoin d'une moins grande quantité de ces produits chimiques ce qui rendrait le procédé papetier plus "vert" et donnerait une pâte de meilleure qualité à la fin du process. De plus, la vente des extractibles constituerait une entrée d'argent supplémentaire pour l'entreprise en valorisant ces molécules à haute valeur ajoutée.

Parallèlement à ceci, dans le contexte actuel, de nombreuses recherches sont effectuées dans le monde afin de trouver des substituts au pétrole. Les regards se portent de plus en plus sur la biomasse végétale qui est une ressource renouvelable et abondante. Les extractibles du bois étant de petite molécules comportant des cycles aromatique très pénible à obtenir par la chimie pétrolière, il est probable qu'une nouvelle chimie moins polluante pourrait se développer autour de ces composés.

# Partie I : Etat de l'art

## I. Les fluides supercritiques

### 1) Présentation des fluides supercritiques

Une définition d'un fluide supercritique est donnée sur le site du portail des fluides supercritique\_[1] : " Tout corps pur possède un point critique correspondant à une pression et une température donnée. Lorsque le corps pur est soumis à une pression et une température supérieures à celles de son point critique, ce corps pur est en phase dite supercritique."

Les caractéristiques de ce fluide supercritique sont alors à mi-chemin entre celles des gaz et des liquides. En effet il possède alors une faible viscosité (gaz) mais à une masse volumique élevée (liquide), il a de plus un coefficient de diffusivité intermédiaire à celui des gaz et des liquides.

Cet état de la matière n'existe que très peu dans la nature et chaque fluide a des conditions de pression et température critiques qui lui sont propre. (Figure 1)

Les fluides supercritiques sont connus depuis des années mais ce n'est qu'à partir des années 80 qu'ils ont été utilisés dans l'industrie comme solvant. Plus récemment d'autres techniques industrielles ont été développées utilisant majoritairement les fluides supercritiques dans leurs procédés dans le domaine de la synthèse de molécules, de la fabrication de polymères, des matériaux et de la pharmacie.

Il existe de très nombreux fluides pouvant être mis sous forme supercritique comme l'eau, l'hélium et de nombreux alcools, mais celui qui possède le plus d'avantage et que nous allons étudier est le dioxyde de carbone supercritique (sCO<sub>2</sub>). En effet, sa température et pression critiques sont respectivement 31°C et 74 bars, conditions qui sont facilement atteignables avec les technologies actuelles, ce qui en fait donc le fluide supercritique le plus utilisé dans l'industrie.

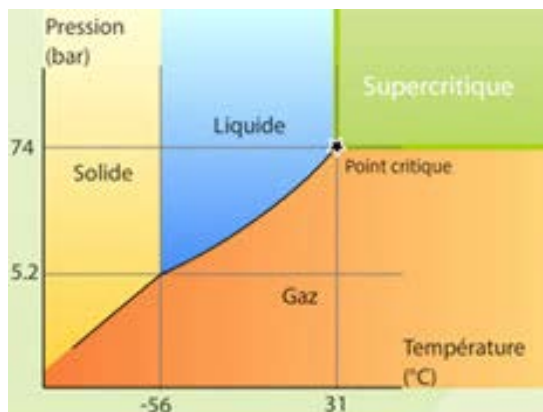


Figure 1 : Diagramme pression température

## 2) Etat de l'art du CO<sub>2</sub> supercritique

Les recherches au niveau industriel se sont principalement concentrées sur l'utilisation du dioxyde de carbone supercritique (sCO<sub>2</sub>) qui possède de nombreux avantages. En effet, puisque le CO<sub>2</sub> est un déchet très courant des industries et se trouve abondamment dans la nature il n'est pas cher et très répandu. Il est inodore et incolore, non toxique, ininflammable, non explosif et très facile à obtenir. Ses applications dans l'industrie couvrent une dizaine de secteurs très variés allant de la parfumerie à la création de polymères. Quelques exemples sont détaillés ci-dessous.

### a. Extraction de molécules organiques

#### b.

Le CO<sub>2</sub> supercritique peut servir de solvant à de nombreuses molécules organiques. Il est possible de sélectionner quelles molécules extraire en fonction de leur densité en faisant varier la pression du sCO<sub>2</sub>.

Puisque le CO<sub>2</sub> supercritique est non toxique et très peu réactif, il est utilisable dans le domaine de l'alimentaire, de la pharmacie, des cosmétiques et de la raffinerie. Une de ces applications la plus connue est l'extraction de caféine (Figure 2) des grains de café, mais il est aussi utilisé pour l'extraction d'huiles essentielles ou la dénicotisation du tabac.

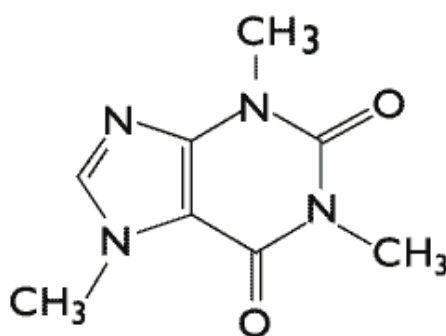


Figure 2 : Formule chimique de la caféine

Le CO<sub>2</sub> supercritique utilisé dans l'extraction de la caféine des grains de café est utilisé en boucle fermée. Au début du procédé Le CO<sub>2</sub> est stocké sous forme liquide puis il passe dans un compresseur pour augmenter sa pression à 74 bars puis il est chauffé à 31°C. Le CO<sub>2</sub> supercritique entre alors en contact avec les grains de café préalablement gonflés d'eau. Grâce à sa diffusivité élevée il pénètre jusqu'à l'intérieur des grains de café et en extrait toute la caféine. Le sCO<sub>2</sub> chargé en caféine est alors rincé à l'eau dans un séparateur pour séparer l'extrait du fluide. Puis en passant dans un condenseur le gaz repasse en phase liquide. (Figure 3)

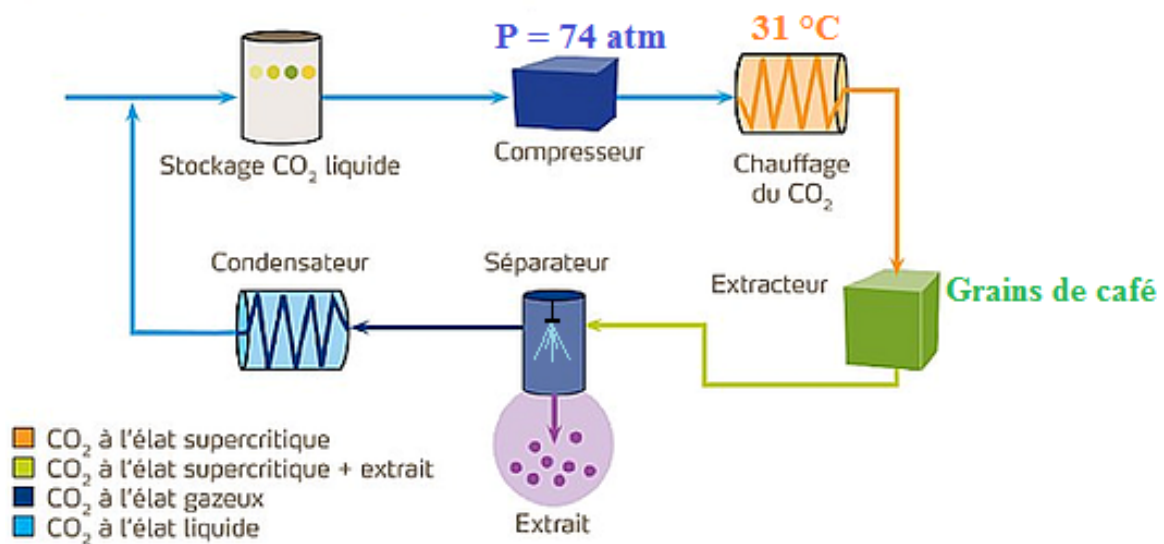


Figure 3 : schéma du principe d'extraction de la caféine

### c. Micro-fragmentation de polymères et pétrochimie

La micro-fragmentation a de nombreuses utilisations. Elle permet de séparer des molécules voisines chimiquement et des mélanges chimiques complexes, d'isoler des molécules et des composés ou d'enrichir des liquides.

L'utilisation de fluides supercritiques lors de ce procédé permet d'effectuer cette micro-fragmentation avec une grande précision, de diminuer sa consommation énergétique en réduisant sa température d'opération (permettant de travailler avec des molécules plus sensibles à la chaleur) et de réduire la pollution que le procédé engendrait avant l'utilisation du le CO<sub>2</sub>, qui est un solvant vert [1].



Le principe du procédé consiste à faire circuler le dioxyde de carbone supercritique à contre-courant de la solution à traiter dans une colonne upflow multi-étage de façon continue. (Figure 4)

Figure 4 : Photo d'une colonne multi étage en procédé continu [1]

#### d. Création de microparticules, Elaboration de poudre (Industrie pharmaceutique)

Il est possible d'utiliser des fluides supercritiques pour faire précipiter des polymères en solution et ainsi créer des poudres de micro cristaux lorsque ceux-ci ne peuvent être broyés mécaniquement, que ce soit pour des raisons de sécurité ou à cause de propriétés physico-chimiques particulières.

Les procédés utilisés (Supercritical Anti-Solvant et Aerosol Solvant Extraction System) permettent de faire des poudres fines (particules de l'ordre du micron), monodisperses et homogènes. [1]

#### e. Polymérisation et création de nanomatériaux

Un solvant est nécessaire à toute polymérisation et bon nombre d'entre eux sont toxiques et se retrouvent sous formes de traces sur les polymères produits. L'utilisation de CO<sub>2</sub> supercritique permet de supprimer toute trace de solvant des polymères. Sa propriété à pouvoir changer d'état très facilement permet également un contrôle très précis de la réaction et donc de la taille des particules, il suffit de supprimer le solvant en le transformant en gaz pour que la réaction s'arrête. De plus on obtient un polymère complètement sec à la fin de la polymérisation ce qui simplifie considérablement les étapes de poste polymérisation.

Le CO<sub>2</sub> supercritique est compatibles avec la plupart des mécanismes de polymérisation (polymérisation radicalaire, cationique, par ouverture de cycle, par addition, par couplage oxydatif) (Figure 5). [2]

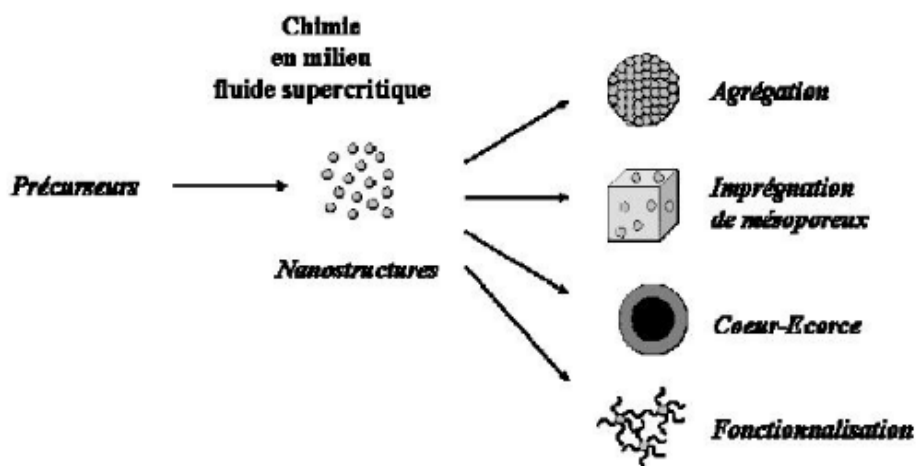


Figure 5 : Schéma descriptifs des applications du CO<sub>2</sub> dans la fabrication des polymères



### *3) Extraire les extractibles du bois au sCO<sub>2</sub>*

Ces dernières années le CO<sub>2</sub> supercritique est apparu comme viable pour de nombreuses technologies, s'ajoutant parfois à un procédé existant ou en le remplaçant complètement. Il a changé le monde industriel sous de nombreux aspect.

Dans le domaine papetier, jusqu'à très récemment, la seule technique permettant d'extraire les extractibles du bois de manière satisfaisante était la méthode Soxhlet développé par la Technical Association of the Pulp and Paper Industrie (TAPPI). Cependant cette méthode utilise des solvants organiques toxiques et chers, elle n'a donc jamais pu être développée au niveau industriel. Depuis les années 90 des chercheurs ont alors étudié les intérêts de l'utilisation du sCO<sub>2</sub> pour extraire ces molécules du bois qui sont comparable en termes de structure et propriété à la caféine contenue dans les grains de cafés.

Des tests ont été menés par la méthode Supercritical Fluid Extraction (SFE) avec du sCO<sub>2</sub>. Les avantages de l'utilisation de ce fluide supercritique pour l'extraction sont son inertie, sa non toxicité et son très faible coût par rapport au solvant organique utilisé jusqu'alors. De plus, en changeant les conditions de pression et température du fluide supercritique il a été montré qu'il était possible de faire varier sa sélectivité ; ce phénomène est dû à la variation de masse volumique du CO<sub>2</sub> supercritique. Le CO<sub>2</sub> supercritique possédant aussi la très haute diffusivité des gaz, sa pénétration à l'intérieur des copeaux de bois est presque instantanée et le transfert de matière à l'intérieur des copeaux de bois est rapide. [3]

Parallèlement à cela Lee et Peart ont élaboré en 1992 une méthode d'extraction au CO<sub>2</sub> supercritique pour extraire les résines et les acides gras de la pâte à papier [4]. Cependant ces techniques restent encore au stade laboratoire et aucune usine de pâte n'en a encore équipé.

## II. Les extractibles du bois

Les extractibles sont des molécules de petites masse moléculaire contenu pas le bois à haute valeur ajouté. Contrairement aux autres constituants du bois comme la cellulose, les hémicelluloses et la lignine, ils sont en bien plus petites quantité, ils représentent en moyenne moins de 5% de la masse moléculaire du bois. Ils sont généralement extraits à l'aide de solvants organiques. On retrouve quatre familles de molécules dans les extractibles : les terpènes, les tanins, les huiles végétales et les résines. Ces petites molécules apportent la couleur, les odeurs et des comportements réduisant le développement bactérien caractéristique des différents extraits de bois.

Cependant leur présence dans la pâte à papier est gênante. En effet lors de la cuisson Kraft ces composés sont détruits en réagissant avec la soude, ils consomment donc des produits chimiques coûteux alors qu'il n'y a aucun intérêt à les enlever.

### 1) Les familles d'extractibles

#### a. Les Terpènes et Acide résinique [5]

Les terpènes (monoterpène) constituent une très grande famille de composés dérivés des isoprènes contenant un noyau aromatique, plus de quatre mille produits ont déjà été identifiés. Les plus petites molécules possédant moins de dix carbones sont volatiles est ce retrouve emporté par la vapeur durant le procédé Kraft. Ces molécules sont à l'origine des odeurs du bois et sont principalement présentes dans les bois résineux. Elles peuvent être utilisées comme telles dans la parfumerie mais sont très difficiles à synthétiser. Les principaux terpènes dans les résineux sont l'alpha-Pinène et le Camphène (Figure 6).



Figure 6 : A gauche l'alpha-Pinène ; à droite le Camphène

Les acides résiniques sont des diterpènes (ils possèdent environ vingt carbones), ils sont difficilement solubles dans l'eau et sont toxiques dans la plupart des cas. Ils sont eux aussi principalement présents dans les bois résineux et sont solubles dans les milieux alcalins.

## b. Les Tanins [5]

Les tanins peuvent se trouver aussi bien dans les bois de résineux que les bois de feuillus mais il est présent en quantité différente selon l'essence du bois. Il existe deux principaux types de tanins : Les tanins hydrolysables et les tanins condensés.

### ➤ Les tanins hydrolysables.

Les tanins hydrolysables sont composés d'ester d'acide gallique (Figure 7) et de monomère de sucre (Figure 8); ils sont solubles dans l'eau. En milieu alcalin ils se dégradent en consommant la soude présente dans le milieu.

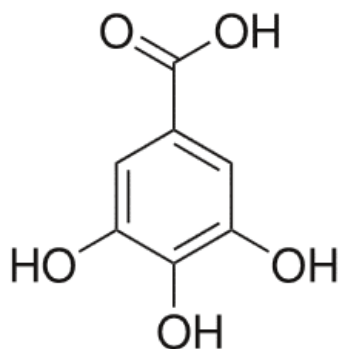


Figure 7 : Acide gallique

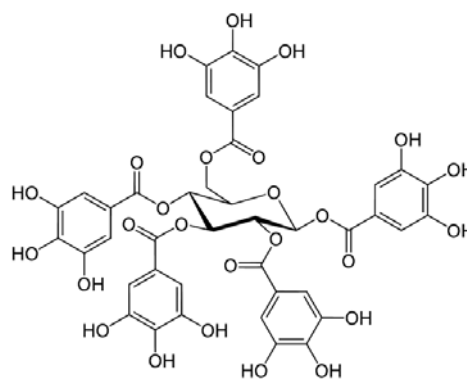


Figure 8 : Exemple de Tanins hydrolysable

### ➤ Les tanins condensés.

Les tanins condensés (Figure 10) sont des composés colorés insoluble dans l'eau, ce sont des dérivé de flavone (figure 9). Comme les tanins hydrolysables ils consomment

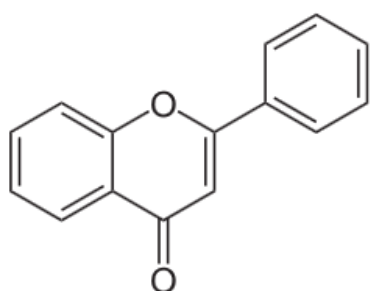


Figure 9 : Flavone

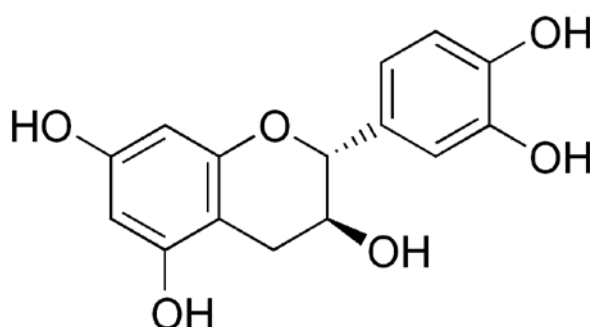


Figure 10 : Exemple de tanin condensé (Catechine)

de la soude lors de la cuisson Kraft des copeaux de bois.

### c. Acides gras (cire et graisse) [5]

Les acides gras sont des extractibles non volatils et non soluble dans l'eau. On les retrouve aussi bien dans le bois de résineux que le bois de feuillu. Ils sont composés d'une longue chaîne d'hydrocarbure et au bout de la chaîne se trouve un acide carboxylique (Figure 11). Dans les conditions de la cuisson kraft qui se déroule en milieu basique l'acide gras est saponifié en consommant de la soude.

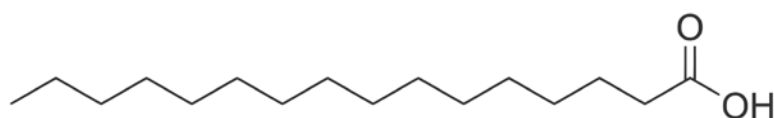


Figure 11 : Acide Hexadécanoïque

## 2) Remplacer la pétrochimie

De nombreuses recherches sont effectuées dans le monde afin de trouver des substituts au pétrole. Les regards se portent de plus en plus sur la biomasse végétale qui est une ressource renouvelable et abondante. Les extractibles du bois étant de petite molécules comportant des cycles aromatique qui sont très pénible à obtenir par la pétrochimie, il est probable qu'ils soient au cœur de la création d'une nouvelle chimie moins polluante et plus verte.

La plus grande différence entre les molécules organiques de la biomasse et les composants issues de la pétrochimie sont la présence d'atome d'oxygène dans leur formule chimique. En effet, leur formule chimique générale est  $C_xH_yO_z$  pour les molécules extraites de la biomasse végétale et  $C_xH_y$  pour les dérivés pétroliers.

### ➤ Les avantages des extractibles pour la chimie organique

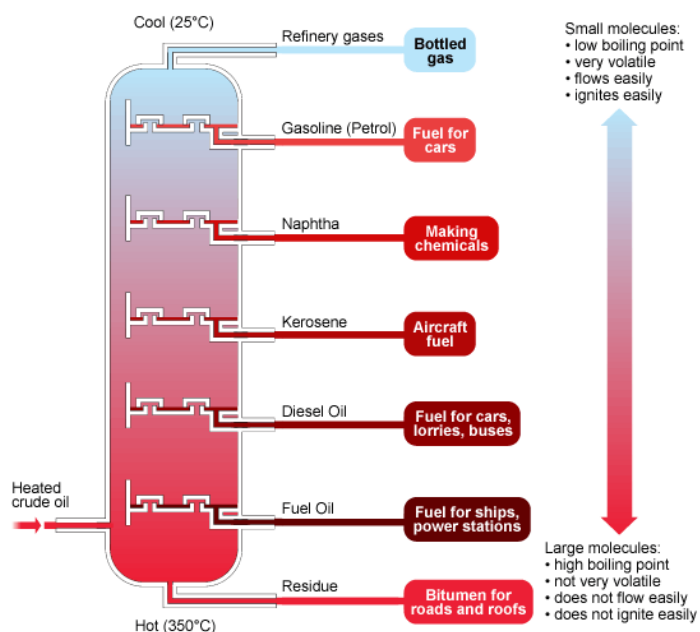
Le premier avantage de l'utilisation des extractibles pour la chimie organique est dans la provenance des carbones des molécules utilisées. Ils sont issus du  $CO_2$  contenu dans l'atmosphère, naturellement capté par la biomasse végétale par photosynthèse pour former des molécules organiques. Ce carbone est un carbone dit "jeune" en effet il n'est pas issue de l'utilisation de ressources fossiles et ne constitue donc pas un gain net de gaz à effet de serre pour l'atmosphère.

Le second avantage est la présence de cycles aromatiques dans ces molécules. Créer des cycles aromatiques à partir de molécules provenant de sources fossiles n'est pas aisé. En effet, après avoir récupéré les naphtas de la distillation du pétrole (figure 12) il faut leur faire subir un vapo-cracking avec un catalyseur PT. La réaction n'est pas totale et demande beaucoup d'énergie. L'utilisation de cycles déjà formés serait un avantage non négligeable.

Pour finir les extractibles possèdent, greffées à leur noyau aromatique, des fonctions chimiques comme des alcools, des acides carboxylique et même des éthers,

utilisables tels quels par les chimistes pour créer une grande variété de molécules différentes sans devoir en rajouter.

Figure 12 : Distillation du pétrole



### ➤ Les inconvénients des extractibles pour la chimie organique

Il existe cependant certains inconvénients à l'utilisation de la biomasse végétale pour remplacer la chimie organique qui est aujourd'hui issue de pétrochimie.

Le principal inconvénient est la diversité des extraits dans la biomasse végétale. En effet, chaque plante possède des extractibles différents car ceux sont eux qui lui donnent ses caractéristiques particulières (couleur, odeur, propriété mécanique). Après leur extraction on obtient donc un mélange de molécules de masse moléculaire proche et difficile à séparer.

Un avantage qui se trouve aussi être un inconvénient est la présence d'atome tel que l'oxygène ou l'azote sur ces extraits. Car il faudra les éliminer pour reproduire la synthèse de produits fabriqués à base de dérivés pétroliers. Bien que cette étape soit facile elle est cependant énergivore et n'est pas forcément écologique.

En outre, la présence négligeable des extractibles sur le marché rendent leur synthèse et leur valorisation difficiles à étudier à grande échelle. Cependant ces composants qui sont justement différents du pétrole ouvrent la porte à la découverte de nouvelles molécules et de nouveaux procédés de synthèse plus verts.

## III. La cuisson Kraft

75% des pâtes à papier fabriquées dans le monde sont des pâtes chimiques. Et parmi elles 95% sont des pâtes kraft blanchies ou non blanchies. C'est pour cette raison que nous avons décidé d'étudier l'ajout d'une étape dans son procédé afin de récupérer les extraits du bois et ainsi les revaloriser.

## 1) Présentation du procédé Kraft actuel

### ➤ Description du procédé [6]

En moyenne une usine Kraft en Europe produit 600 000 tonnes de pâte par an alors qu'une nouvelle usine peut fabriquer 1 million de tonnes par an. Le procédé Kraft produit ce qu'on appelle une pâte chimique, à la fin de la cuisson les fibres de bois sont essentiellement composées de cellulose et il ne reste que très peu de lignines, hémicelluloses et extraits.

La cuisson kraft se fait en milieu basique: les copeaux de bois sont cuits dans un cuiseur (1. Figure 13) en présence de liqueur blanche. Cette liqueur est composée de NaOH et de Na<sub>2</sub>S qui dans l'eau se décompose en NaOH et NaSH.

Le seul but de cette cuisson est de délignifier le bois cependant de nombreuses réactions secondaires ont lieu. Le peeling et l'hydrolyse alcaline dégradent la fibre cellulosique ce qui peut vite devenir catastrophique pour la qualité de la pâte, heureusement ces réactions ne consomment pas de réactifs chimiques.

Cependant il existe d'autres réactions qui elles consomment des produits chimiques: ce sont les réactions de dégradation des extraits du bois par la liqueur blanche. Le principal inconvénient de ces réactions est la consommation de produits chimiques. En effet afin de maintenir une délignification efficace tout en compensant ce manque de réactif il faut augmenter la concentration de soude dans la liqueur blanche ce qui augmente la dégradation de la cellulose et donc fragilise les fibres de la pâte à papier.

A la fin de la cuisson, nous récupérons une pâte blanchie et une liqueur noire contenant la lignine dépolymérisée, les produits chimiques en excès, ceux ayant réagi et les hémicellulose et extraits dégradés. Cette liqueur est ensuite dirigée vers la chaudière. (2. Figure 13).



Figure 13 : Usine de Saint Gaudens

➤ Régénération des produits chimiques [6]

Après la cuisson kraft la liqueur noire est récupérée et concentré afin d'obtenir un sorte de boue contenant principalement de la lignine et des réactifs chimique. Cette liqueur noire est ensuite brûlée dans une chaudière à biomasse. On récupère alors les cendre contenant les sels appelé la liqueur verte ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ;  $\text{Na}_2\text{S}$ ). En utilisant de la chaux vive et inerte il est ensuite possible de récupérer les réactifs initiaux de la cuisson Kraft ( $\text{Na}_2\text{S}$  ;  $\text{NaOH}$ ). (Figure 14)

La cuisson Kraft est pratiquement autonome en produits chimique. En effet très peu de réactif sont ajoutés et seulement par appoint.

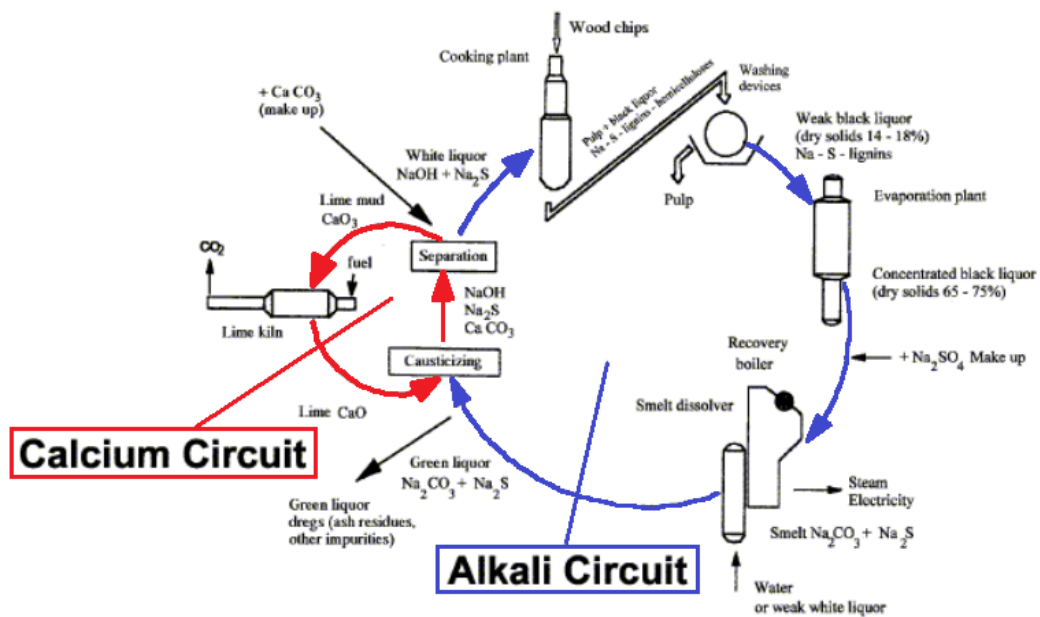


Figure 14 : Cycle des produits chimiques [7]

➤ La chaudière : récupération d'énergie

En fin de cuisson la liqueur noire est condensée puis brûlée dans une chaudière biomasse et crée une énorme quantité de vapeur. Cette vapeur est récupérée pour chauffer les circuits et la pâte (lors du steaming par exemple). Mais la majeure partie passe dans des turbines hautes pression afin de créer de l'énergie électrique. L'usine Kraft génère tellement d'énergie par cette étape qu'elle revend la majorité de celle-ci à EDF. [6]

Lors de la combustion des gaz sont aussi émis et parmi eux se trouve le CO<sub>2</sub>. Nous pourrions alors utiliser ce CO<sub>2</sub> comme matière première afin de l'injecter dans notre étape d'extraction au CO<sub>2</sub>. Ceci rentrera alors dans la politique d'autonomie des usines Kraft car il n'y aura pas besoin de l'acheter à un fournisseur.

## 2) Ajout d'une tour pour l'extraction au sCO<sub>2</sub>

Avant la tour pour la cuisson, il est possible d'utiliser une tour d'extraction au sCO<sub>2</sub> pour extraire les extractible du bois. Elle, et la tuyauterie environnante, doit être capable de supporter des pressions de l'ordre de 74 bars pour pouvoir contenir du CO<sub>2</sub> à l'état supercritique. Cette technologie est une adaptation de technologie d'extraction existante utilisant des solvants plus classiques. C'est notamment la technologie utilisé pour l'extraction de la caféine avec du sCO<sub>2</sub>. (Figure 15)



Figure 15 : Extraction au CO<sub>2</sub> supercritique en colonne

L'avantage de cette technologie serait l'extraction de molécules à haute valeur ajoutée tout en réduisant la consommation de produit consommé lors de la cuisson Kraft. Il serait donc possible de diminuer la quantité de produit chimique dans la liqueur blanche et donc de diminuer la dégradation de la cellulose.



L'inconvénient principal sera le coût d'un tel équipement et la difficulté à le mettre en place, en effet, l'industrie de la pâte à papier n'a pas l'habitude de travailler avec de si grande pression. De plus très peu d'équipement de cette taille sont vendus sur le marché et l'intégrer à un procédé en continue comme la fabrication de pâte à papier sera compliquée.

### 3) Ajout d'une extraction au $sCO_2$ dans une extrudeuse bivis.

#### a. L'extrudeuse.

#### b.

L'extrudeuse bivis est une technologie comportant deux vis co-rotatives et interpénétrantes (Figure 16). Elles tournent dans un fourreau fermé qui peut être chauffé ou refroidi en continu. On peut monter sur les arbres rotatifs différents modules d'éléments (Figure 17) de vis et profils de vis. Ainsi de nombreux modes de fonctionnement peuvent être mis en place en fonction des exigences du procédé. Dans notre cas l'extrudeuse servira pour le transport de la pâte à papier, son mélange avec le  $CO_2$  et à la mise en place des conditions de pression et température nécessaire à l'obtention du  $sCO_2$ . [8]



Figure 16 : Extrudeuse bivis



Figure 17 : Modules de la Bivis

## b. Ajout du CO<sub>2</sub> dans l'extrudeuse

Dans une extrudeuse des ouvertures sont prévues pour ajouter dans la masse des réactifs liquides ou gazeux. Nous pouvons ainsi insérer le CO<sub>2</sub> sous forme gazeuse par ces injecteurs et de l'eau en phase liquide. Localement dans la bivis la pression peut monter au-delà de 74 bars dans les interstices entre les modules de la bivis et le fourreau, le CO<sub>2</sub> passe alors sous forme supercritique et l'extraction peut se faire presque instantanément.

A la fin de l'extrudeuse de l'eau liquide est ajoutée afin de faire passer les extraits sous forme dans la phase liquide. Par filtration nous obtenons alors un substrat contenant nos extractibles. La pâte quant à elle continue dans le circuit pour aller subir la cuisson Kraft. (Figure 18)

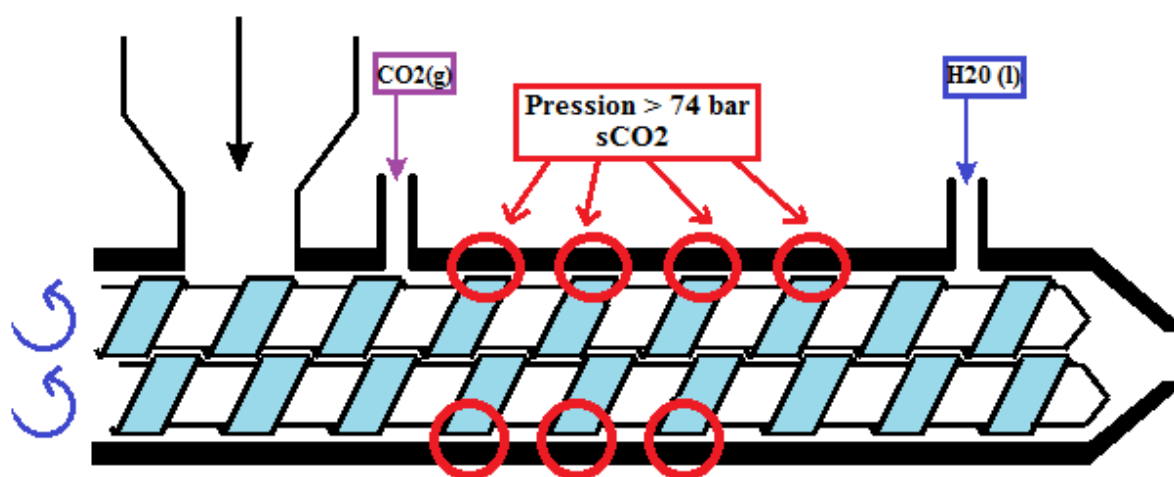


Figure 18 : Schémas de l'extrudeuse pour l'extraction des extraits du bois

## c. Avantages et inconvénients

La technologie de l'extrudeuse bivis semble être une meilleure solution que l'ajout d'une tour pour l'extraction des extraits du bois à coût modéré.

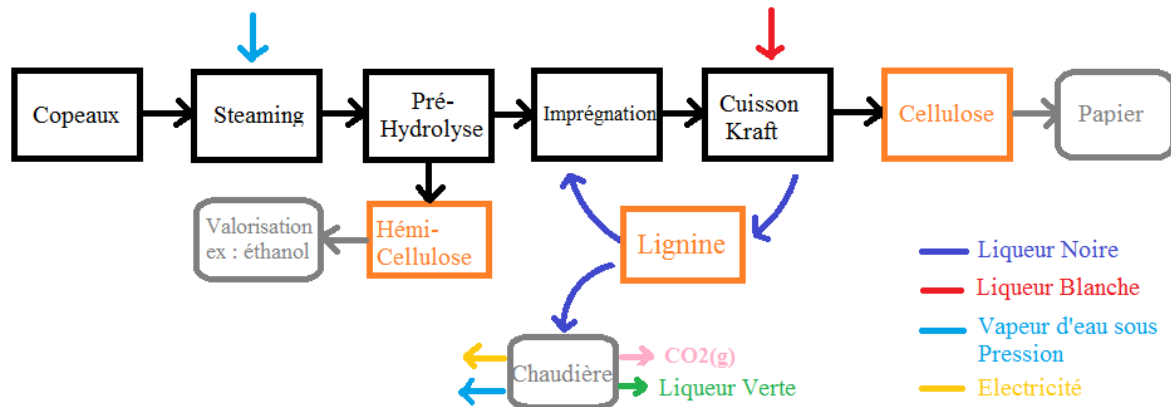
En effet grâce aux résistantes chauffantes entourant le fourreau on peut maintenir une température constante à l'intérieur de la bivis et la haute pression est local, ce qui est moins coûteux que de créer une pression homogène dans toute la bivis. De plus, elle peut se mettre à la place d'un conduit et ne demande pas de surface supplémentaire.

Cependant ce procédé reste quand même plus coûteux en énergie qu'une simple conduite, ainsi l'énergie électrique produit par les turbines devra être redirigé vers cette étape. Et rien ne garantit que le rendement de l'extraction soit de 100%.

#### 4) Modification de la chaîne de valeur du procédé Kraft

Afin d'avoir une vue global du procédé kraft avant et après l'ajout de l'étape d'extraction nous avons conçu les chaînes de valeur des procédés.

La [figure 19](#) nous montre la chaîne de valeur du procédé Kraft avant la modification et la [figure 20](#) celle du procédé après l'ajout d'une étape d'extraction des



extraits du bois.

Figure 19 : Chaîne de valeur du procédé Kraft classique

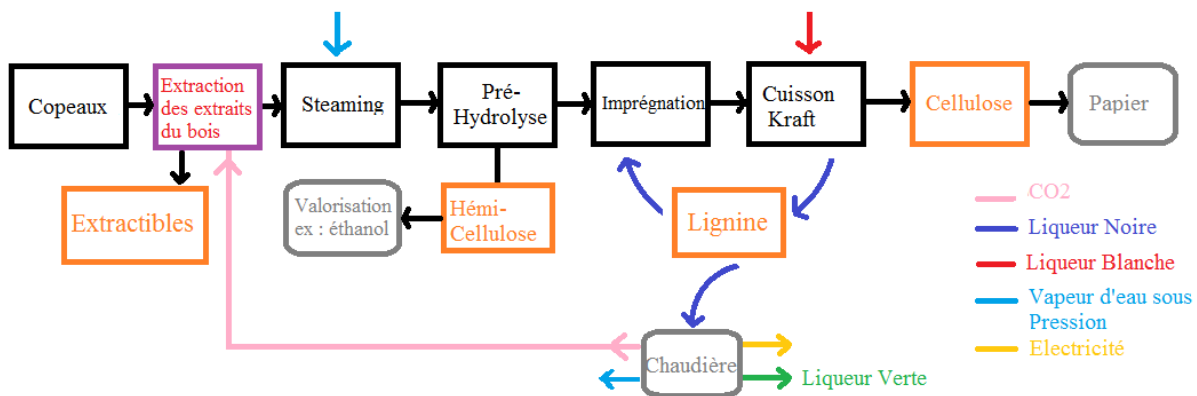


Figure 20 : Chaîne de valeur du procédé Kraft modifié

# Partie II: Analyse économique

## I. Environnement économique

### 1) Forces, Faiblesses, Opportunités et Menaces

De nombreux facteurs influencent l'intérêt de développer les procédés d'extraction au CO<sub>2</sub> supercritique dans le secteur papetiers et les différentes perspectives d'avenir possibles pour ces technologies. Il est nécessaire de les identifier et ainsi déterminer les scénarios possibles pour le futur.

#### ➤ Matrice SWOT

La matrice SWOT ci-dessous (figure 21) permet un diagnostic stratégique préliminaire qui met en rapport les forces, faiblesses, opportunités présentées par l'extraction au CO<sub>2</sub> ainsi que les menaces auxquelles elle est confrontée.

| Le Procédé au CO <sub>2</sub> Supercritique Vs Procédé Kraft Conventionnel   |  |
|--|--|
| <b>Forces</b> <ul style="list-style-type: none"><li>- Introduction de nouveaux extractibles sur le marché avec la technologie au CO<sub>2</sub> supercritique.</li><li>- Procédé non toxique et non polluant</li><li>- CO<sub>2</sub> abondant</li><li>- CO<sub>2</sub> non inflammable</li><li>- Très bonne sélectivités des extractibles avec la technologie au CO<sub>2</sub> supercritique</li></ul> | <b>Faiblesses</b> <ul style="list-style-type: none"><li>- Stade de recherche</li><li>- Lourd Investissement (achat d'équipements haute pression et compresseur pour rendre le CO<sub>2</sub> supercritique ou achat d'une bi-vis)</li></ul>  |
| <b>Opportunités</b> <ul style="list-style-type: none"><li>- Meilleur valorisation des extractibles</li><li>- Législation sur les effluents actuels</li><li>- Politique environnementale européenne</li><li>- Tendance au développement des produits verts</li><li>- Augmentation du prix du pétrole</li></ul>  | <b>Menaces</b> <ul style="list-style-type: none"><li>- Taxe carbone</li><li>- Baisse du prix du pétrole et donc baisse du prix de ses matériaux dérivés</li><li>- Amélioration des technologies produisant des tanins et terpènes autre que celle utilisant le CO<sub>2</sub> supercritique.</li></ul> |

Figure 21: Matrice SWOT

➤ *Taxe Carbone*

La taxe carbone constitue une menace potentielle car le CO<sub>2</sub> utilisé comme solvant va être rejeté dans la nature en grande quantité, menant potentiellement à des amendes élevées. Toutefois, dans le cas où le CO<sub>2</sub> utilisé provient de l'atmosphère, ces amendes seraient, en principe, injustifiées puisque le rejet de ce carbone ne constituerait pas un gain net pour l'atmosphère, mais simplement un déplacement sans conséquences pour l'environnement.

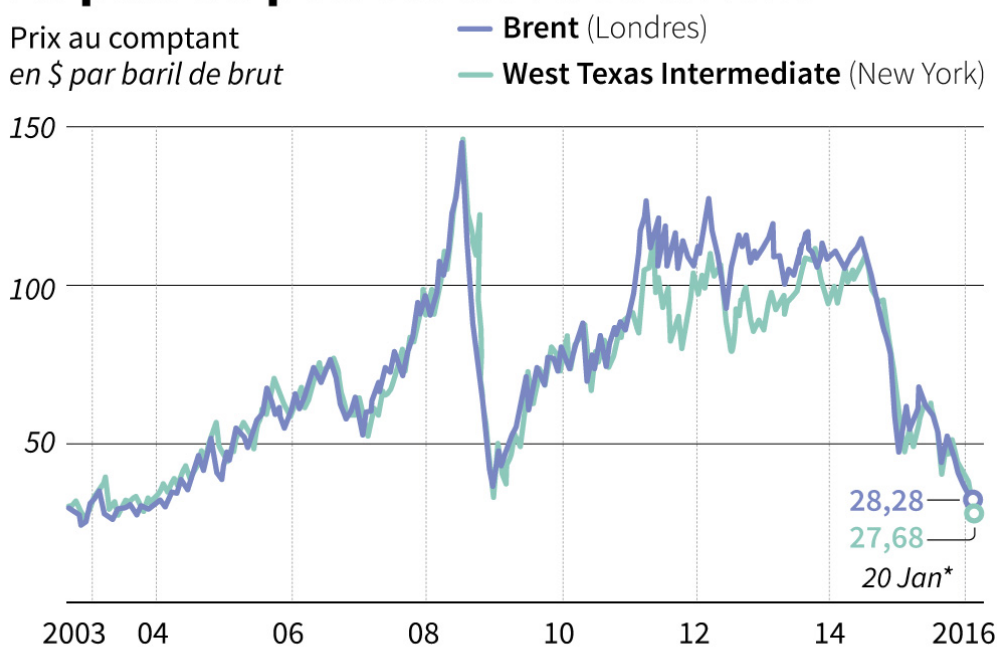
Cette menace peut être minimisée, voire supprimée si la réglementation concernant la taxe carbone venait à être modifiée pour prendre ce fait en compte.

➤ *Variation du prix du pétrole*

Les variations du prix du pétrole sont à surveiller de très près car ils ont une influence directe sur l'intérêt commercial qui peut être porté aux technologies

## Le prix du pétrole de 2003 à 2016

Prix au comptant  
en \$ par baril de brut



Source : AIE

\*Marché asiatique (0500 GMT)

AFP

d'extraction par le CO<sub>2</sub> supercritique. (Figure 22)

Figure 22: Variation du prix du pétrole [9]

En effet, l'intérêt principal de ces technologies étant dans la possibilité de les utiliser pour produire des composés chimiques permettant de s'affranchir de la pétrochimie, le prix du pétrole peut soit détruire soit encourager tous les efforts déployés pour les développer.

Une augmentation du prix du pétrole entraînerait une augmentation des produits de la pétrochimie, poussant les investisseurs vers des procédés alternatifs pour la remplacer, ce qui ne pourrait que bénéficier à l'extraction au sCO<sub>2</sub>. Dans le cas contraire, une diminution du prix du pétrole encouragerait les investisseurs à se concentrer sur la pétrochimie et les détournerait des technologies alternatives, moins profitables.

➤ *Bilan de la matrice SWOT*

Cette technologie, à travers le filtre de la matrice, nous apparaît comme une très bonne opportunité de développement économique et écologique pouvant servir d'alternative aux techniques actuelles et aidant, par la même occasion, au développement des technologies du secteur de la chimie verte en fournissant une source de molécules valorisables.

Toutefois, il faut remarquer qu'elle n'est qu'en stade de recherche très préliminaires et qu'aucune étude n'a encore montré la possibilité de sa réalisation, de son efficacité ou de sa viabilité économique. De plus, les efforts fournis sur cette technologie pourraient être réduits par une baisse du prix du pétrole, qui diminuerait son attrait en rendant la chimie verte moins rentable que la chimie pétrolière.

## 2) *L'environnement économique*

L'extraction au CO<sub>2</sub> supercritique concerne surtout les usines de pâte kraft, l'industrie chimique dans son ensemble et l'industrie alimentaire. Elle ouvre un tout nouveau marché pour les papetiers avec la possibilité de vendre des terpènes et des tanins extraits du bois. Il n'est pas possible d'estimer la valeur de ce marché potentiel car il dépend beaucoup de l'efficacité du procédé, qui est encore inconnue.

L'industrie alimentaire serait impactée par un approvisionnement de molécules aromatiques naturelles potentiellement moins chères que leurs homologues issues de l'industrie pétrolière. Sachant que l'industrie alimentaire utilise ce type de molécules dans la création de presque tous leurs produits et qu'elle constitue à elle seule un chiffre d'affaire de plusieurs centaines de milliards de dollars, il est possible que les molécules issues de l'extraction au CO<sub>2</sub> supplantent celles créées à partir du pétrole dans cette industrie.

La production à grande échelle des extractibles des matériaux lignocellulosiques permettrait également leur utilisation en tant qu'additifs et réactifs dans l'industrie chimique alors que leur coût élevé empêche cela de nos jours. En effet, le prix des terpènes et des tanins varie de 20€/kg à plus de 10000€/kg [10], [11] en fonction des types de molécules et de mélanges choisis. L'extraction au CO<sub>2</sub> supercritique pourrait baisser leur prix de façon significative et les rendrais viables à l'utilisation en grande

quantité. Ils pourraient également être utilisés pour créer de nouveaux polymères biosourcés de spécialité.

Les secteurs de la parfumerie et de la pharmacie pourraient être impactés également mais compte tenu du caractère restreint des utilisations des terpènes et des tanins dans la pharmaceutique et du statut d'industrie de luxe de la parfumerie (limitant l'efficacité de la réduction du prix des matières premières), l'intensité de cet impact resterait relativement faible par rapport aux deux industries citées ci-dessus.

Enfin, les fournisseurs d'équipement spécialisés profiteront de cette technologie en la fournissant les moyens de l'appliquer aux usines de production de pâte kraft désireuses de se la procurer.

Le diagramme de Porter suivant (Figure 23) permet de visualiser les relations entre les différents acteurs (anciens et nouveaux) en présence dans le marché impacté par l'extraction au CO<sub>2</sub> supercritique ainsi que plusieurs exemples de ces acteurs.

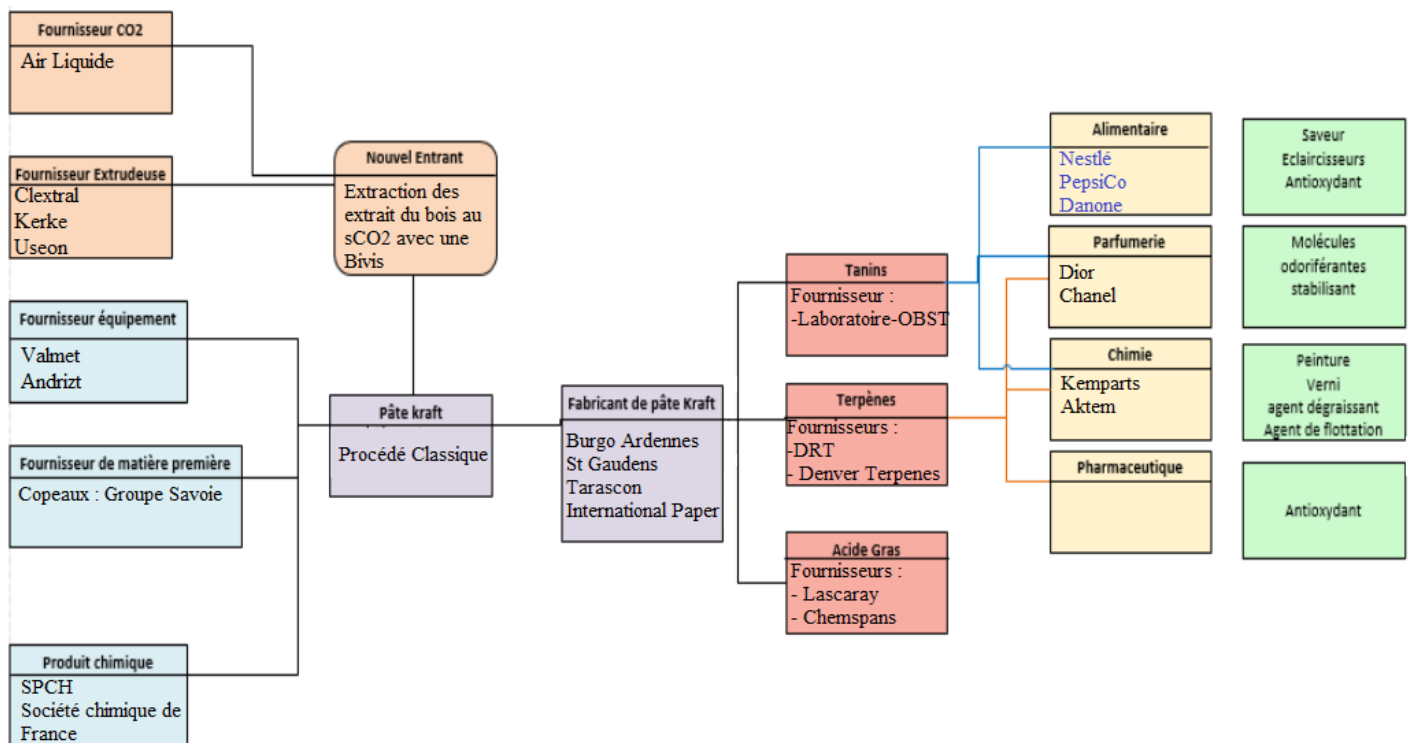


Figure 23 : Diagramme de Porter

### III. Scénarios prospectifs

#### *1) Scénario Optimiste : 2040 - Intégration rapide du procédé d'extraction au CO<sub>2</sub> supercritique dans les usines Kraft*

**Hypothèses :**

- Aucune difficultés d'adaptation de la technologie aux usines Kraft
- Procédé ayant un retour sur investissement rapide
- Augmentation de la demande en extractibles
- Pas de technologies concurrentes développées
- Réglementations en faveur du procédé et politique de mise au vert des usines

Après la fin de la période de développement en laboratoire des méthodes d'extraction au CO<sub>2</sub> supercritique appliqué au procédé Kraft vers 2025, les premiers pilotes industriels sont construits et mis en route grâce à des investissements d'entreprises de fabrication de pâte et de bioraffineries.

Après une dizaine d'années, les résultats des installations pilotes sont clairs : L'extraction au CO<sub>2</sub> supercritique intégrée au procédé Kraft permet l'extraction de l'huile de bois et des tanins et des terpènes avec un rendement supérieur aux technologies utilisées jusqu'à ce jour et ainsi que l'introduction de nouvelles molécules valorisables. La technologie est considérée bénéfique pour l'environnement et les usines bénéficient de subventions visant à les aider à intégrer le CO<sub>2</sub> supercritique dans leur process. La taxe carbone est modifiée pour prendre en compte le CO<sub>2</sub> extrait de l'atmosphère pour la taxation des procédés industriels, ce qui bénéficie aux procédés utilisant des ressources renouvelables.

Au vu des divers avantages de la technologie et de son retour sur investissement rapide, la plupart des usines l'adoptent rapidement, ce qui provoque un boom de la chimie des molécules biosourcées qui remplace petit à petit la chimie du pétrole.

Probabilité de réalisation : 10%

#### *2) Scénario Pessimiste : 2040 - Abandon de la technologie d'extraction au CO<sub>2</sub> supercritique dans les usines Kraft.*

**Hypothèses :**

- Retour sur investissement de la technologie lent, voire très lent.
- Apparition de technologies concurrentes plus performantes

Après la fin de le développement en laboratoire des méthodes d'extraction au CO<sub>2</sub> supercritique intégrées dans le procédé Kraft vers 2030, les premiers pilotes industriels



sont construits et mis en route grâce à des investissements d'entreprises de fabrication de pâte et de bioraffineries.

Pendant les tests pilotes, la technologie se révèle plus difficile à intégrer au procédé Kraft que prévue. Les problèmes techniques se multiplient et les résultats attendus ne sont pas au rendez-vous. Les rendements d'extraction ne sont pas compétitifs par rapport aux autres techniques d'extraction et la diversité d'extractibles promise ne permet pas de compenser le retour sur investissement très lent de cette technologie coûteuse.

Vers 2040, à la fin des essais pilotes, la technologie est abandonnée au profit de techniques concurrentes plus polluantes mais plus performantes, ne risquant pas la faillite des usines dans lesquelles elles sont installées.

Probabilité de réalisation : 15-20%

### *3) Scénario Tendancier : 2080 - Intégration réduites du procédé d'extraction au CO<sub>2</sub> supercritique dans les usines Kraft*

#### **Hypothèses :**

- Procédé très complexe à intégrer dans les usines et nécessitant un investissement lourd
- Procédé ayant un retour sur investissement rapide
- Augmentation de la demande en extractibles
- Réglementations en faveur du procédé et politique de mise au vert des usines

Le développement en laboratoire de cette technologie se termine vers 2030, ce qui permet la construction et le lancement des premiers pilotes industriels grâce au support des industries de fabrication de pâte à papier et des bioraffineries.

La fabrication des pilotes autour des procédés d'extraction au CO<sub>2</sub> supercritique présente de nombreux problèmes et nécessite un investissement lourd et des compétences techniques importantes. Malgré ces difficultés, la technologie se révèle très performante pour l'extraction des tanins et des terpènes du bois, ce qui permet un retour sur investissement rapide très attirant pour les entreprises.

Vers 2040, les essais pilotes sont terminés et les usines de fabrication de pâte Kraft et les bioraffineries vont, pour la plupart, adopter progressivement et avec prudence cette nouvelle technologie. De 2040 à 2080 les usines s'équipent de technologie utilisant du CO<sub>2</sub> supercritique et obtiennent un avantage économique sur celles qui ne font pas la transition. La hausse de la production de molécules organiques biosourcées valorisables permet de développer la chimie verte qui remplace progressivement la chimie pétrolière.

## Conclusion

L'application du procédé d'extraction au CO<sub>2</sub> supercritique à la cuisson kraft possède beaucoup de potentiel. C'est une technologie qui, bien implémentée, pourrait propulser les usines de production de pâte à papier (et plus particulièrement de pâte kraft) au centre des problématiques du développement durable tout en leur donnant une source supplémentaire de chiffre d'affaire, leur permettant de se développer.

Cette technologie touche de nombreux domaines, de l'industrie agroalimentaire à la chimie des polymères et se trouve être un concurrent potentiel à la chimie pétrolière, qu'elle pourrait même supplanter dans certains secteurs, notamment ceux qui utilisent des molécules aromatiques, c'est à dire les secteurs de l'alimentation et de la parfumerie.

Cependant, cette technologie ne pourrait même pas encore être considérée comme étant au stade embryonnaire et aucun test n'a été mené pour déterminer si l'intérêt qu'elle peut avoir pour l'industrie est justifié ou non.

En d'autres termes, malgré le fait que l'extraction au CO<sub>2</sub> supercritique soit une technologie prometteuse, qui pourrait profiter énormément des efforts soulevés pour encourager le développement durable, elle ne risque pas d'apparaître avant plusieurs dizaines d'années.

L'extraction au sCO<sub>2</sub> n'est toutefois pas la seule façon d'implanter les fluides supercritiques dans le domaine papetier. Des techniques ont été envisagées [12] pour sécher du papier en chasser l'eau du matelas fibreux pour la remplacer par du sCO<sub>2</sub>, qu'il est ensuite possible de faire s'évaporer. Il serait également possible d'utiliser des fluides supercritiques pour désencrer et décontaminer du papier, permettant de l'utiliser pour faire de la pâte recyclée [13]. Ces technologies ne sont toutefois que des idées et n'ont reçu qu'une attention minimale. Elles risquent donc de ne voir le jour que dans un futur lointain.

## Références Bibliographiques

- [1] INNOVATION FLUIDE SUPERCRITIQUE. Leportail des fluides supercritiques. Disponible sur : <http://www.portail-fluides-supercritiques.com/index.php>
- [2] Hongyu Chen-Jolly. Conception d'un dispositif microfluidique de synthèse en continu du poly(acide acrylique) en milieu hétérogène eau/CO<sub>2</sub> supercritique. Polymère. Université de Bordeaux, 2014, 173p.
- [3] MCDANIEL L. ASHRAF-KHORASSANI M. TAYLOR L. Supercritical fluid extraction of wood pulp with analysis by capillary gas chromatography-mass spectrometry. The Journal of Supercritical Fluids, 2001, vol. 19, pp. 275-286.
- [4] Lee H. Peart T. Supercritical carbon dioxide extraction of resin and fatty acids from sediments at pulp mill sites. Journal of Chromatography 1992, vol. 594, pp. 309-315.
- [5] D'après le cours de Christine Chirat. Génie de la fabrication des pâtes : Le procédé Kraft (2016)
- [6] D'après le cours de Dominique Lachenal. Génie de la fabrication des pâtes : Le procédé Kraft (2016)
- [7] Description du procédé kraft avec schémas et figures  
[http://ied.ineris.fr/sites/default/interactive/brefpap/bref\\_pap/francais/bref\\_fr\\_kraft\\_processus.htm](http://ied.ineris.fr/sites/default/interactive/brefpap/bref_pap/francais/bref_fr_kraft_processus.htm)
- [8] Fabricant de bivis  
<http://www.clextral.com/fr/>
- [9] Antoine Izambard. Chute du prix du pétrole: pourquoi l'Opep peut exploser. Challenges. 20 janvier 2016.
- [10] Fournisseurs de terpènes à utilisation principalement aromatique  
[http://www.denverterpenes.com/store/c1/Featured\\_Products.html](http://www.denverterpenes.com/store/c1/Featured_Products.html)
- [11] Fournisseurs de tanins pour la production de vin  
<http://www.laboratoire-obst.com/produits-oenologiques/tanins-copeaux-staves/tanins.html>
- [12] Confederation of European Paper Industries 2050, unfold the future: The Two Team Project. November 2011. Disponible sur :  
[http://www.cepi.org/system/files/public/documents/publications/innovation/2013/finaltwoteamprojectreport\\_website.pdf](http://www.cepi.org/system/files/public/documents/publications/innovation/2013/finaltwoteamprojectreport_website.pdf)
- [13] Shafi U. Hossain, Carol A. Blaney. Method for removing stickies from secondary fibers using supercritical CO<sub>2</sub> solvent extraction. 1990.