

ADS DE CHIMIE

THÈME : CHIMIE DU BOIS

- Temps de préparation : 2 h
- Temps de présentation devant le jury : 15 min
- Entretien avec le jury : 25 min

DOCUMENTS FOURNIS

Article n°1 : « La pyrolyse rapide du bois et la conversion catalytique de ses vapeurs », p 73 à 77, l'Actualité Chimique n°484-485, mai-juin 2023.

Article n°1 : « Le blanchiment de la pâte à papier a toujours la fibre de l'innovation... », p 45 à 52, l'Actualité Chimique n°484-485, mai-juin 2023.

ANNEXE

Une classification périodique des éléments est fournie.

TRAVAIL À EFFECTUER

Présenter un exposé d'une quinzaine de minutes sur « les innovations de la chimie sur l'utilisation du bois » en utilisant les textes fournis et en faisant appel à votre culture personnelle.

La pyrolyse rapide du bois et la conversion catalytique de ses vapeurs

Résumé Cet article résume les grandes lignes de la conversion rapide du bois par la pyrolyse et l'apport de la catalyse hétérogène dans ce domaine. En effet, ce procédé ancestral qui peut être appliqué à de multiples charges, y compris les déchets, nécessite d'être repensé afin de trouver de nouvelles applications durables pour la valorisation de la biomasse lignocellulosique. Du fait de la complexité des charges obtenues après pyrolyse, la mise en œuvre de techniques analytiques diverses et complémentaires est indispensable pour parvenir à les caractériser. La stabilisation de ces huiles peut être réalisée grâce à l'implémentation d'une étape catalytique *ex situ*. Selon le catalyseur utilisé, la conversion catalytique des vapeurs de pyrolyse peut conduire à des produits aromatiques désoxygénés en une étape.

Mots-clés Bois, lignocellulose, pyrolyse rapide, caractérisation de mélanges complexes, catalyse hétérogène.

Abstract Fast pyrolysis of wood and catalytic conversion of its vapors

This article summarizes the main features of wood conversion by fast pyrolysis and the contribution of heterogeneous catalysis in this field. Indeed, this ancestral process which can be applied to multiple feedstocks, including wastes, needs to be rethought in order to find new sustainable applications for the valorization of lignocellulosic biomass. Due to the complexity of the liquids obtained after pyrolysis, the implementation of various and complementary analytical techniques is essential to achieve their characterization. The bio-oils contain hundreds of oxygenated compounds which give them acidic and corrosive properties. The stabilization of these oils can be achieved through the implementation of an *ex-situ* catalytic step. By selecting the appropriate catalyst, the catalytic conversion of pyrolysis vapors can lead to deoxygenated aromatic products in one step.

Keywords Wood, lignocellulose, fast pyrolysis, characterization of complex mixtures, heterogeneous catalysis.

La pyrolyse du bois

La pyrolyse du bois est un procédé mature qui consiste à chauffer le bois sous une atmosphère inerte de façon à le décomposer thermiquement en gaz, liquide et solide (biochar). La composition des différentes fractions varie bien entendu selon le type de bois, mais aussi selon la température et la durée de chauffe appliquées. Il faut notamment distinguer la pyrolyse lente, flash ou rapide, et la pyrogazéification qui favorisent respectivement la formation de solide (biochar), de liquide (bio-huile) ou de biogaz [1]. La pyrolyse lente, ou carbonisation, était autrefois utilisée pour faire le charbon et conduit à de fortes quantités de biochar. Elle se déroule à une température assez modérée d'environ 300-400 °C et sur plusieurs heures ou jours. La pyrogazéification est un procédé qui permet d'optimiser la production de gaz à haute température (750-950 °C). La pyrolyse rapide ou flash permet d'accéder à une plus grande quantité de liquide avec un temps de résidence de 1 s et des températures autour de 500-550 °C. La pyrolyse flash est optimale pour obtenir un bon rendement en liquide, qui peut atteindre 75 % en poids selon la biomasse utilisée. Cette huile est composée de multiples produits chimiques tels que des acides carboxyliques, hydroxycétones, hydroxyaldéhydes, dérivés de sucres et phénoliques et de l'eau, issus de la décomposition thermique des trois composantes principales du bois : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine [2].

Les mécanismes de décomposition lors de la pyrolyse du bois

Mécanismes primaires et secondaires

La décomposition de ces polymères peut se réaliser via deux types de mécanismes : primaires et secondaires. Dans le

premier cas, il y a trois voies principales : la dépolymérisation, la fragmentation et la formation de charbon, dont les proportions dépendent du type de liaisons chimiques présentes. La dépolymérisation consiste à briser les liaisons entre les monomères dans les biopolymères, conduisant à la formation de molécules volatiles, dont la plupart sont condensables à température ambiante et présentes dans la fraction liquide. La fragmentation, d'autre part, implique la rupture des liaisons au sein des unités monomères elles-mêmes, formant de petits hydrocarbures condensables et des gaz non condensables. La formation de charbon se produit en raison de réactions intra- et intermoléculaires qui augmentent la réticulation, formant un résidu thermiquement stable (char). Les mécanismes secondaires impliquent les substances produites au cours du mécanisme primaire qui peuvent subir des réactions telles que le craquage et la recombinaison, conduisant à la formation de composés de poids moléculaire inférieur et supérieur, respectivement [3].

Mécanismes de décomposition des composantes du bois

Chaque biopolymère réagira différemment, conduisant à des produits différents. Dans le but d'identifier le comportement de chaque composant de la biomasse, certains auteurs ont évalué la dégradation thermique d'échantillons individuels de cellulose, d'hémicellulose et de lignine. Ils rapportent que l'hémicellulose est le composant le moins stable thermiquement, commençant à se dégrader à 220 °C en atteignant une activité maximale à 260 °C. La dégradation de la cellulose commence à 315 °C avec une intensité plus élevée à 355 °C. Contrairement à la cellulose et à l'hémicellulose qui sont des polysaccharides (sucres), la structure de la lignine est basée sur des monomères aromatiques et de ce fait, sa dégradation thermique est différente de celle des deux premiers biopolymères. La lignine commence à se décomposer à basse

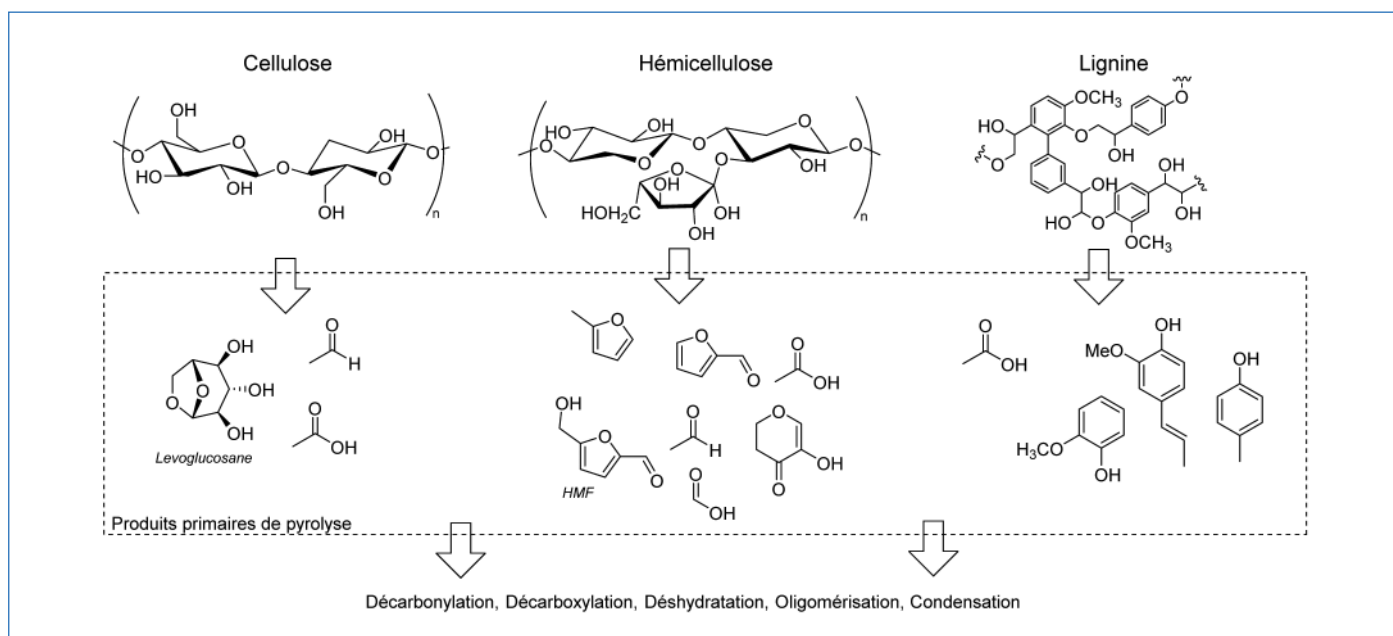


Figure 1 - Principaux produits primaires de la dégradation des trois composantes de la biomasse lignocellulosique lors de la pyrolyse (d'après [7]).

température à un rythme lent et présente une perte de masse progressive jusqu'à 900 °C. La lignine est donc plus stable thermiquement et contribue principalement à la formation de charbon en raison de sa structure aromatique complexe et des liaisons transversales entre les unités. La présence de métaux ou autres contaminants dans la biomasse initiale peut être source d'empoisonnement et d'effet catalytique, et peut largement influencer sur la dégradation de chaque composante et varier les compositions [4].

Les produits de la pyrolyse de chaque composante

En ce qui concerne la distribution des produits, le levoglucosan (1,6-anhydro- β -D-glucopyranose) est le principal produit de la pyrolyse de la cellulose [5] (figure 1). D'autres réactions secondaires telles que la déshydratation, l'isomérisation, la fragmentation, la décarbonylation et la décarboxylation sont responsables de la conversion du levoglucosane en composés oxygénés plus petits, par exemple l'hydroxyméthylfurfural (HMF), le furfural, le méthylglyoxal, l'hydroxyacétaldéhyde et l'acide acétique. Enfin, le levoglucosane peut également contribuer à la formation de charbon et de coke par des réactions de repolymérisation [6].

L'hémicellulose a une structure plus complexe ; ainsi, trois groupes de produits peuvent être obtenus à partir de sa décomposition [8]. Le premier groupe rassemble des composés de faible masse moléculaire, contenant principalement jusqu'à trois carbones, comme le CO, le CO₂, l'acide formique, l'acétaldéhyde et l'acide acétique. Le deuxième groupe rassemble les dérivés du cycle furane/pyrane tels que le 2-méthyl furane, le 2-furaldéhyde, et les composés dérivés du xylose. Le dernier groupe est constitué d'anhydrosucres. Enfin, la dégradation de la structure de l'hémicellulose génère des produits qui subissent éventuellement des réactions de déshydratation/repolymérisation, contribuant également à la formation de coke, de la même manière que les produits dérivés de la cellulose.

La dégradation de la lignine pourrait se produire par deux voies compétitives [9]. La première est le clivage thermique des liaisons inter-unités et alkyles, formant principalement des composés phénoliques monomères, y compris des phénols,

des alkylphénols et des méthoxyphénols tels que le guaiacol. La seconde voie est la formation de charbon. Au début de la dégradation de la lignine (environ 200 °C), on observe la déshydratation suivie de la rupture de la liaison β -O-4, conduisant à la formation de guaiacol, diméthoxyphénol, diméthoxyacétophénone (DMAP) et triméthoxyacétophénone (TMAP) [10]. Lorsque la température atteint 300 °C, les chaînes latérales aliphatiques commencent également à se détacher du cycle aromatique. En général, il y a trois types de clivage de liaison, deux ruptures de liaisons C-O et une rupture C-C. Le clivage des liaisons impliquant l'oxygène et le carbone commence à des températures comprises entre 320 et 370 °C. Grâce à leur plus grande stabilité, les liaisons C-C présentes dans la lignine ne commencent à se rompre qu'à des températures comprises entre 370 et 400 °C. La rupture de la chaîne latérale C-C se produit principalement entre le cycle aromatique et un atome de carbone α . Enfin, la lignine est connue pour produire des résidus solides dans une proportion plus élevée que la cellulose et l'hémicellulose [11].

La réactivité de la lignine dépend de sa composition en termes d'unités p-hydroxyphényle (H), guaiacyle (G) et syringyle (S) (figure 2). La présence de groupes méthoxyles (guaiacyle et syringyle) défavorise les réactions de condensation. Ainsi, la biomasse contenant des concentrations plus élevées d'unités S est moins susceptible de former du charbon. De plus, de petits radicaux moléculaires peuvent être formés à partir des groupes méthoxyles, ces espèces radicalaires interagissent avec des fragments oligomériques issus de la dégradation de la lignine, les stabilisant et empêchant leur polymérisation pour former du charbon [12]. De plus, des composés légers (par exemple, CH₄, CO₂ et CO) sont formés par la décomposition de ces groupes méthoxyles, ainsi que d'autres groupes fonctionnels contenant de l'oxygène, tels que les groupes éthers et carbonyles [13]. Un autre paramètre important lié à la réactivité de la lignine est la présence de groupes hydroxyles. Tout d'abord, à basse température, ils sont responsables de la formation d'eau par des réactions de déshydratation. Ensuite, ces groupes hydroxyles lorsqu'ils sont présents au niveau des C α ou C γ peuvent agir comme donneur d'hydrogène lors de la pyrolyse [14].

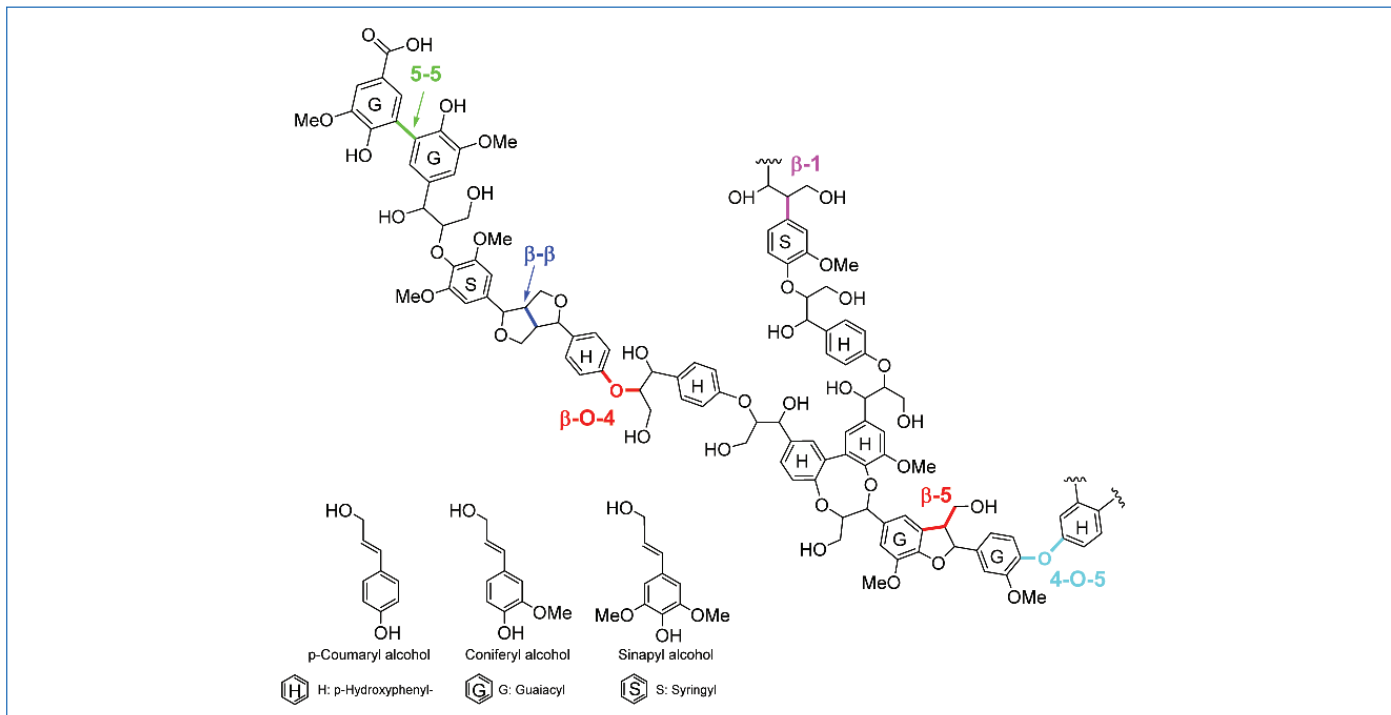


Figure 2 - Représentation d'une lignine avec les liaisons inter-unités β -O-4, β - β , 5-5, 4-O-5, β -1, β -5.

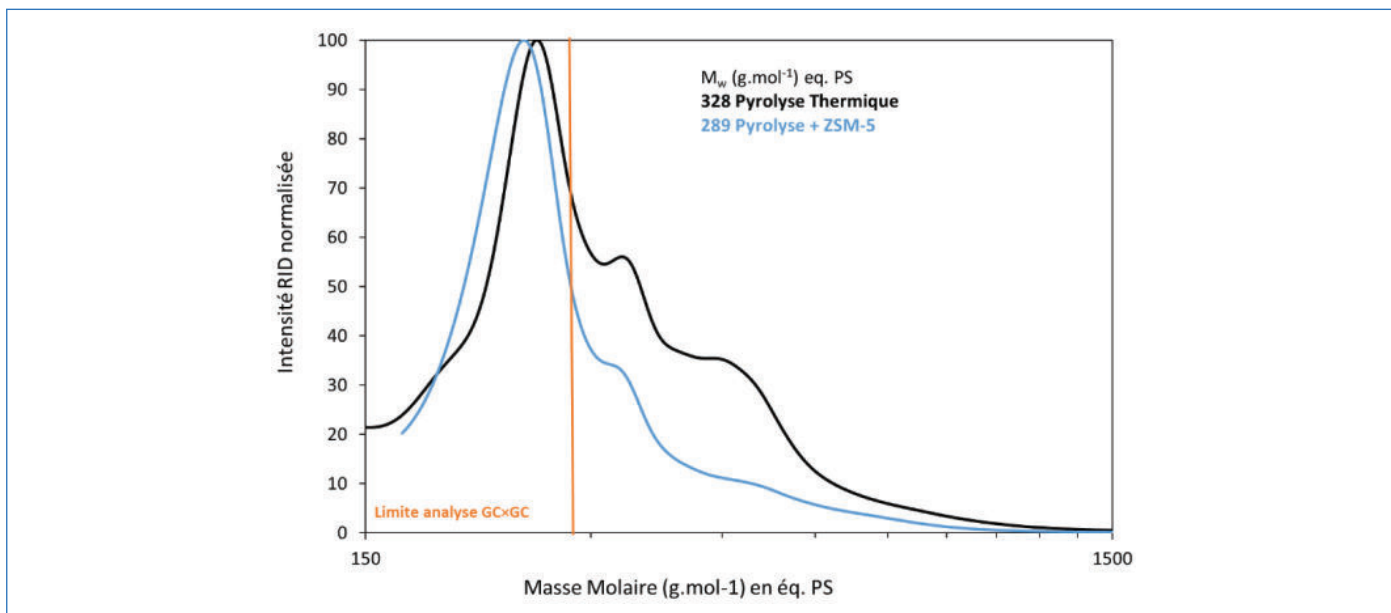


Figure 3 - Chromatographie à perméation de gel (CPG) donnant la distribution des masses molaires dans les huiles de pyrolyse obtenues thermiquement et avec un catalyseur zéolithe HZMS-5 *ex situ*. L'analyse GCxGC ne permet d'analyser que les masses les plus faibles (limite approximative indiquée sur la figure).

Caractérisation des huiles de pyrolyse du bois

La caractérisation des mélanges complexes que sont les huiles de pyrolyse est une tâche périlleuse. En effet, ces huiles contiennent des molécules polaires extrêmement variées, de l'eau, ainsi que des macromolécules issues des biopolymères comme la lignine ou la cellulose. Il n'existe pas de technique analytique simple et unique permettant de suivre l'évolution de ces huiles. Il est donc indispensable de mettre en œuvre, en parallèle, un ensemble de techniques analytiques complémentaires, pour avoir une idée assez précise de sa composition à l'échelle macroscopique et moléculaire [15].

Techniques d'analyse globales (macroscopiques)

Technique de choix pour la caractérisation des polymères, la chromatographie d'exclusion stérique (CES) ou à perméation

de gel (CPG) permet d'évaluer la distribution des tailles des macromolécules présentes dans la bio-huile. Cette technique requiert la solubilité de l'huile dans le solvant vecteur utilisé. Pour les bio-huiles de pyrolyse, le tétrahydrofurane (THF) est souvent utilisé et permet en général une bonne solubilisation de l'ensemble des monomères et oligomères. La distribution des masses est donnée en équivalent par rapport à des standards, en général polystyrène (PS) ou polyéthylène (PE), utilisés comme références. On peut observer la diminution de masse se produisant par exemple lors de l'emploi d'un catalyseur HZSM-5 (figure 3).

Le détecteur à indice de réfraction (RI) habituellement utilisé en GPC peut être secondé par des détecteurs de type UV, par exemple à barrette de diode (DAD) pour avoir des informations spectroscopiques des fragments analysés, ou encore un

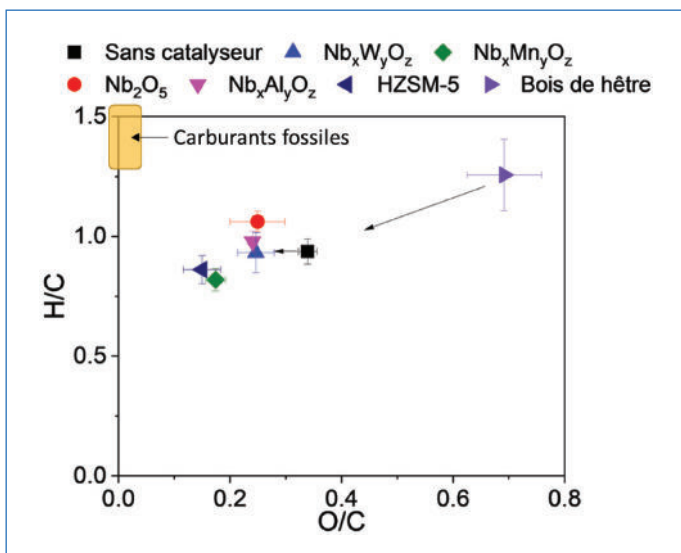


Figure 4 - Représentation de Van Krevelen (O/C versus H/C) pour le bois de hêtre et les huiles de pyrolyse obtenues avec et sans catalyseurs oxyde et zéolithes *ex situ* [17].

détecteur à diffusion de lumière multi-angle (MALS) [16] pour obtenir la masse absolue des huiles.

Les analyses élémentaires C, H, O, N et S peuvent être également réalisées sur la totalité des huiles pour identifier et suivre l'évolution de la teneur de ces éléments. C'est l'une des rares techniques qui puisse également être réalisée sur la biomasse de départ, permettant ainsi une comparaison avant et après pyrolyse. Il est d'usage de tracer les diagrammes de Van Krevelen qui représentent les rapports O/C (ou N/C) en fonction de H/C pour vérifier le positionnement des biomasses et produits issus de leur transformation, car historiquement cela permettait de voir où étaient positionnées ces charges, par rapport aux carburants traditionnels (figure 4).

La RMN du carbone ^{13}C , réalisée de façon quantitative, est également une technique globale, qui peut être utile pour identifier les différentes fonctions chimiques présentes dans l'ensemble des molécules composant les bio-huiles. Les spectres sont complexes mais permettent de donner une excellente distribution des fonctions telles que les carbonyles,

cycles aromatiques, les sucres, alcools et éthers, les méthoxyles aromatiques et les chaînes aliphatiques (figure 5). On peut également utiliser la RMN du phosphore (^{31}P) après phosphorylation des groupes OH qui permet de qualifier et quantifier les fonctions OH présentes dans les bio-huiles, notamment de différencier les OH aliphatiques ou aromatiques et les guaiacyles des phénoliques et syringyles. Cela requiert toutefois de sécher les fractions car l'agent phosphorylant, en général le 2-chloro-4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaphospholane (CTMDP) réagit avec l'eau.

Techniques de caractérisation à l'échelle moléculaire

Certaines techniques sont plus ciblées pour caractériser directement les molécules qui composent les huiles de pyrolyse. La chromatographie en phase gazeuse (CPG) couplée avec un détecteur de masse est la technique classique présente dans de nombreux laboratoires pour identifier les composés des bio-huiles. C'est toutefois une technique qui a des limites évidentes ; en effet, seuls les composés vaporisables peuvent être élués et identifiés et les colonnes et détecteurs doivent être adaptés. En général, on identifie seulement les dimères, monomères et petites molécules. Les oligomères ayant une masse molaire supérieure à 350 g/mol environ ne sont pas vaporisés et restent dans l'injecteur. On observe des chromatogrammes très denses, comportant des centaines de pics dont beaucoup se superposent, ce qui empêche, dans la plupart des cas, une identification efficace. On peut toutefois avoir une bonne idée de la composition sur la plupart des composés avec un détecteur de masse (MS).

Avec les mêmes limitations, la chromatographie gazeuse bidimensionnelle (GCxGC) est une technique beaucoup plus puissante pour séparer les composantes de mélanges complexes que sont les bio-huiles. En effet, la GCxGC comporte deux colonnes ; les composés sont élués dans la première colonne puis réinjectés dans la deuxième pour une deuxième séparation. À l'issue, des chromatogrammes 2D et 3D sont obtenus et présentent des pics mieux isolés (figure 6). On peut alors identifier les pics grâce à un détecteur MS et les quantifier grâce à un détecteur FID. Il est possible de jouer sur la nature des colonnes (polaire/apolaire, longueur) afin de

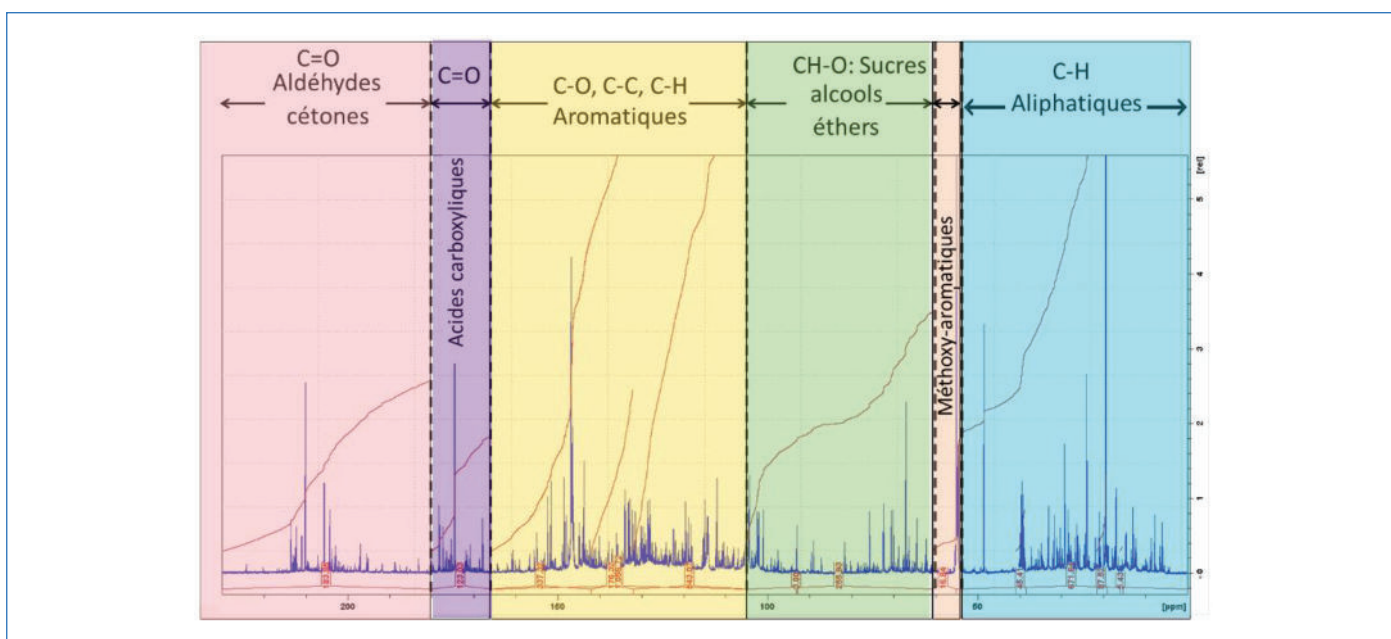


Figure 5 - Spectres de RMN ^{13}C montrant les différentes fonctions chimiques carbonées observables dans une bio-huile de pyrolyse [18].

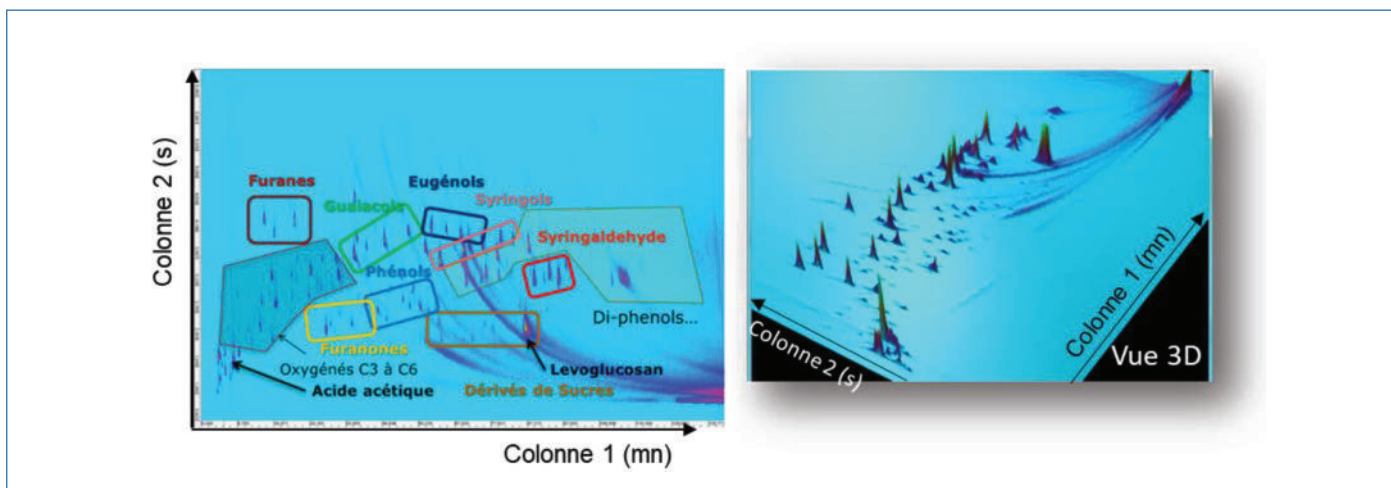


Figure 6 - Chromatogrammes GCxGC (projection 2D et vue 3D) d'une huile de pyrolyse de bois de hêtre avec les familles de produits identifiées.

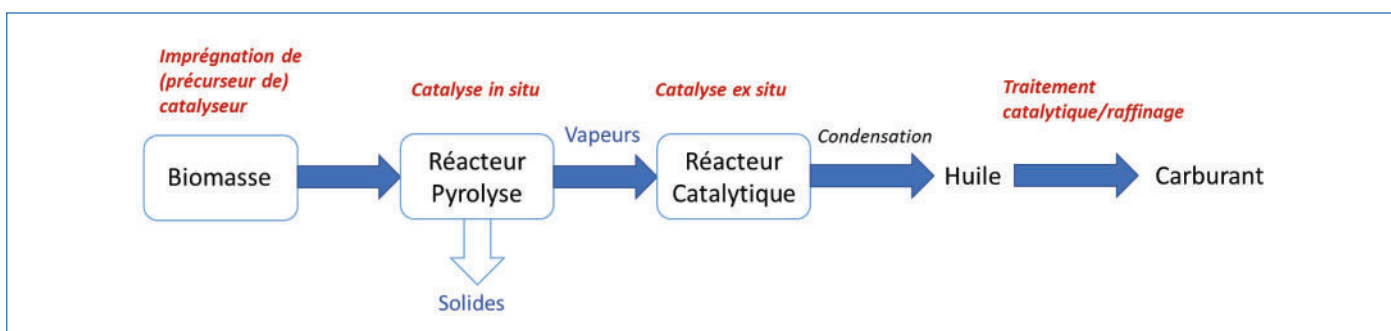


Figure 7 - Différentes possibilités d'introduire un processus catalytique dans un procédé de pyrolyse.

séparer tous les composés ; notamment, le système consistant à placer une colonne polaire avant la colonne apolaire plus courte est très utilisé pour les bio-huiles [19]. Cette technique est indispensable pour suivre l'évolution des molécules d'intérêt lors de la pyrolyse. Elle permet de détecter en général 40 à 70 %_{pdS} de la bio-huile après pyrolyse rapide.

Enfin, la chromatographie en phase liquide (HPLC) est une technique de choix pour les fractions composées de molécules polaires comme les sucres, acides carboxyliques, notamment les phases aqueuses, et les composés instables thermiquement [20]. Ainsi la HPLC-MS et plus récemment la LCXLC-MS [21-22], chromatographie liquide bidimensionnelle, ont été utilisées avec succès pour identifier les compositions de différents types de fractions.

Complémentarité des techniques

L'objectif est donc de connaître les compositions exactes, de quantifier les produits et notamment les oligomères, pour suivre les processus réactionnels et mieux appréhender la transformation des biomasses lignocellulosiques lors de la pyrolyse pour la valorisation des huiles obtenues.

On voit clairement que différentes méthodes analytiques complémentaires sont nécessaires pour parvenir à caractériser ces matrices complexes que sont les huiles de pyrolyse. Les techniques les plus utilisées ont été listées non exhaustivement dans la partie précédente mais ce domaine est en fort développement et l'on voit de nouveaux couplages de techniques et de détecteurs émerger. Le verrou principal qu'il reste à franchir est la caractérisation plus fine des oligomères. Pour aller plus loin dans la détermination de la composition des bio-huiles de pyrolyse, il est possible d'utiliser la spectrométrie de masse à temps de vol (TOF), à ionisation monophotonique (SPI-MS),

à trappe orbitale (Orbitrap), ou encore la spectrométrie de masse à transformée de Fourier (FT-ICR-MS), qui permettent d'identifier des milliers de composés, dont les oligomères, dans des fractions complexes sous réserve de leur bonne ionisation [23-24]. De plus, des techniques analytiques séparatives moins habituelles telles que la SFC (chromatographie en fluide supercritique) et la CPC (chromatographie de partage) sont désormais étudiées dans ce domaine, souvent combinées à des détecteurs de masse performants.

L'apport de la catalyse pour la pyrolyse du bois

L'huile obtenue par pyrolyse rapide est instable en raison de la présence de ces nombreux composés oxygénés très réactifs, acides et corrosifs, et pour cette raison, elle ne peut être stockée ni utilisée directement comme source de carburant. Afin de la stabiliser, il faut procéder à un traitement catalytique d'hydrogénation douce, puis d'hydrotraitement ou de craquage dans des conditions plus sévères. Une alternative intéressante pour optimiser ce procédé, sans le modifier grandement, est d'insérer une étape catalytique après la pyrolyse pour convertir directement les molécules oxygénées les plus réactives dans la fraction gazeuse, et de ce fait, stabiliser la bio-huile [25].

Les différentes approches

Il y a plusieurs façons de procéder [26] (figure 7). Le catalyseur peut être placé en contact direct avec la biomasse (mélangé à celle-ci de façon mécanique) ou directement imprégné sur la biomasse initiale [27], en général en utilisant des sels métalliques précurseurs de catalyseurs, c'est ce que l'on nomme catalyse « *in situ* ». Le catalyseur peut être également placé après la zone de pyrolyse pour convertir les vapeurs avant

qu'elle ne se condense en huile, ce qui constitue la catalyse « *ex situ* ».

Un des gros avantages du procédé de pyrolyse est qu'il peut être utilisé avec toutes sortes de ressources et notamment des bois recyclés, c'est-à-dire contaminés par exemple par des vernis, peintures ou des plastiques [28], ce qui permet d'envisager la valorisation de différents déchets en produits chimiques ou carburants. De multiples réacteurs, dont certains à l'échelle industrielle, ont été développés et sont disponibles pour parvenir à traiter de grosses quantités de matières [29].

Outre ses constituants principaux déjà mentionnés, le bois et les bois de récupération peuvent contenir de nombreux contaminants organiques et inorganiques provenant de ses traitements (vernis, peintures) ou association de matériaux (polymères, métaux).

La conversion catalytique des vapeurs de pyrolyse (catalyse *ex situ*) est une approche intéressante car elle permet que le catalyseur soit seulement en contact avec les vapeurs composées d'oligomères et de monomères de la lignocellulose ; en effet dans cette configuration, les solides (chars et cendres) qui contiennent généralement les impuretés inorganiques sont retenus et ne contaminent pas le catalyseur.

Le choix d'un catalyseur et des paramètres opérationnels doit permettre une stabilisation des produits liquides en contrôlant la distribution de la taille moléculaire, l'élimination partielle de l'oxygène des produits liquides, la minimisation de la formation de coke sur le catalyseur, l'optimisation du rendement énergétique, la production d'(iso-)alcane et d'aromatiques. Les principales réactions de la pyrolyse catalytique sont la désoxygénation, le craquage, l'aromatization, la cétonisation et la condensation aldolique [30]. Ces réactions peuvent se produire simultanément, mais avec une sélectivité différente selon la composition de la biomasse, le catalyseur et les conditions de réaction [7]. Les catalyseurs qui ont été testés jusque-là sont majoritairement des zéolites ou des oxydes ayant un caractère acide. Parmi les zéolites testées, la HZSM-5 (ou HMFI) s'est révélée la plus performante.

Il semble que la porosité de cette zéolite couplée à une acidité moyenne (ratio Si/Al autour de 40) soit la clef pour obtenir une plus grande désoxygénation. On observe effectivement l'apparition de produits de type benzène, toluène, xylène (BTX) lorsque ce type de catalyseur est utilisé. Une série de catalyseurs composés de métaux (Ni, Pt) ou d'oxydes métalliques (ZnO, CeO₂) supportés sur H-MFI ont conduit à une plus forte désoxygénation des huiles de pyrolyse, démontrant que l'on pouvait améliorer la qualité de la bio-huile [31] (figure 8). L'utilisation de zéolithe HZSM-5 hiérarchisée, c'est-à-dire modifiée par désilication, de façon à créer de la mésoporosité en plus de la microporosité [32], a permis d'améliorer la sélectivité vers les mono-aromatiques et de diminuer la désactivation du catalyseur par dépôt de coke. Plus récemment, nous avons montré que des catalyseurs de types oxydes bimétalliques Nb_xM_yO_z (avec M = Mn, Al, W) ayant des propriétés acides [16] pouvaient permettre de stabiliser les huiles de façon similaire à la zéolithe HZSM-5. L'inconvénient de ce type de catalyse basé sur les propriétés acides est que les catalyseurs se désactivent assez rapidement et doivent être régénérés par oxydation.

Pyrolyse catalytique en présence d'hydrogène

Une approche intéressante, parfois appelée hydropyrolyse, est l'ajout d'hydrogène à pression atmosphérique lors de la

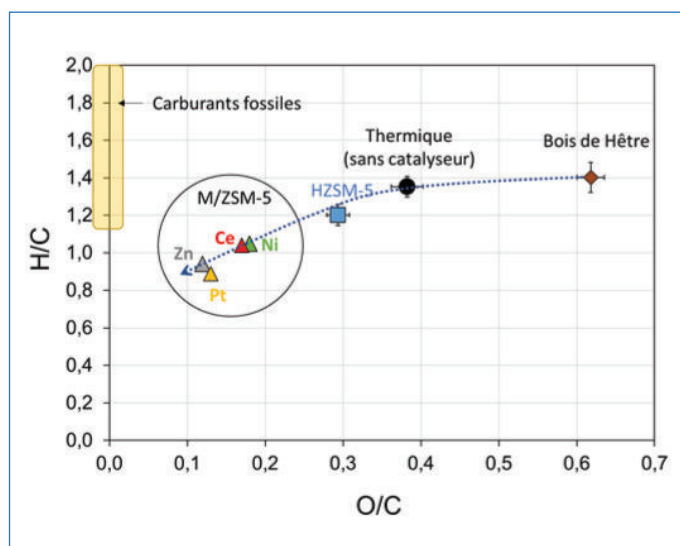


Figure 8 - Diagramme de Van Krevelen (O/C versus H/C) pour les bio-huiles obtenues avec et sans catalyseurs (HZSM-5 et métaux/oxydes de métaux supportés sur HZSM-5) [29].

pyrolyse, dans la partie catalyse. Cela permet d'améliorer l'hydrodésoxygénation (HDO) des vapeurs de pyrolyse avec certains catalyseurs métalliques [33] et de stabiliser les huiles de pyrolyse en agissant efficacement sur la conversion des petits composés oxygénés instables. Toutefois, excepté si l'on modifie profondément le procédé de pyrolyse pour pouvoir appliquer une forte pression d'hydrogène, à l'instar des procédés d'hydrodésoxygénation classiques, cette approche ne permet pas de désoxygéner totalement les vapeurs de pyrolyse. Cet apport d'H₂ peut être toutefois suffisant, si l'on ne souhaite pas produire des carburants, mais plutôt aller vers des molécules ou des familles de composés pouvant être valorisés dans l'industrie chimique (phénols, cyclohexanols, BTX, furanes...).

Des voies prometteuses

Ainsi le bois et plus généralement la biomasse lignocellulosique peuvent être convertis par pyrolyse avec ou sans l'assistance d'un catalyseur, en produits liquides, gazeux et solides. Les processus de conversion sont nombreux et complexes et aboutissent à des huiles avec des centaines de composés chimiques, qui ne sont pas stables car très oxygénées, acides et corrosives. Afin de pouvoir valoriser ces liquides, il est primordial de les traiter et d'éliminer ou de séparer les molécules instables. Il n'existe pas de méthode unique permettant de caractériser ces charges et de ce fait, l'utilisation de méthodes analytiques complémentaires est nécessaire pour suivre leur conversion. Notamment, la caractérisation des oligomères présents dans ces fractions reste un défi ! Une approche prometteuse est la conversion des vapeurs de pyrolyse, en plaçant un lit catalytique juste après la pyrolyse, de façon à transformer les vapeurs formées avant leur condensation. Cette configuration a beaucoup d'avantages, notamment elle est plus sobre sur le plan énergétique, mais elle requiert des systèmes catalytiques performants dans des conditions proches de la pyrolyse et qui ont une désactivation limitée ou une régénération facile. Les recherches se dirigent vers les zéolites ZSM-5 modifiées soit par des métaux, soit par désilication, et vers de nouvelles formulations d'oxydes mixtes ayant des propriétés acides. L'apport de H₂ pendant l'étape catalytique est une alternative encourageante qui

peut permettre d'atteindre plus facilement des familles de molécules facilement valorisables.

- [1] A.V. Bridgwater, Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading, *Biomass Bioenergy*, **2012**, 38, p. 68-94.
- [2] K. Sipilä, E. Kuoppala, L. Fagernäs, A. Oasmaa, Characterization of biomass-based flash pyrolysis oils, *Biomass Bioenergy*, **1998**, 14 (2), p. 103-113.
- [3] F.-X. Collard, J. Blin, A review on pyrolysis of biomass constituents: mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2014**, 38, p. 594-608.
- [4] A. Nzihou, B. Stanmore, N. Lyczko, D. Pham Minh, The catalytic effect of inherent and adsorbed metals on the fast/flash pyrolysis of biomass: a review, *Energy*, **2019**, 170, p. 326-337.
- [5] P.R. Patwardhan, J.A. Satrio, R.C. Brown, B.H. Shanks, Product distribution from fast pyrolysis of glucose-based carbohydrates, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2009**, 86(2), p. 323-330.
- [6] H. Kawamoto, M. Murayama, S. Saka, Pyrolysis behavior of levoglucosan as an intermediate in cellulose pyrolysis: polymerization into polysaccharide as a key reaction to carbonized product formation, *J. Wood Sci.*, **2003**, 49(5), p. 469-473.
- [7] K. Wang, K.H. Kim, R.C. Brown, Catalytic pyrolysis of individual components of lignocellulosic biomass, *Green Chem.*, **2014**, 16(2), p. 727-735.
- [8] P.R. Patwardhan, R.C. Brown, B.H. Shanks, Product distribution from the fast pyrolysis of hemicellulose, *Chem. Sus. Chem.*, **2011**, 4(5), p. 636-643.
- [9] M. Carrier *et al.*, Quantitative insights into the fast pyrolysis of extracted cellulose, hemicelluloses, and lignin, *Chem. Sus. Chem.*, **2017**, 10(16), p. 3212-24.
- [10] C. Liu, H. Wang, A.M., Karim, J. Sun, Y. Wang, Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43(22), p. 7594-7623.
- [11] M. Staš, M. Auersvald, L. Kejla, D. Vrtiška, J. Kroufek, D. Kubička, Quantitative analysis of pyrolysis bio-oils: a review, *Trends Analyt. Chem.*, **2020**, 126, 115857.
- [12] S. Wang, G. Dai, H. Yang, Z. Luo, Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: a state-of-the-art review, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **2017**, 62, p. 33-86.
- [13] J. Zhao *et al.*, Thermal degradation of softwood lignin and hardwood lignin by TG-FTIR and Py-GC/MS, *Polymer Degrad. Stab.*, **2014**, 108, p. 133-138.
- [14] H. Kawamoto, S. Saka, Role of side-chain hydroxyl groups in pyrolytic reaction of phenolic B-ether type of lignin dimer, *J. Wood Chem. Tech.*, **2007**, 27(2), p. 113-120.
- [15] N. Charon *et al.*, Multi-technique characterization of fast pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2015**, 116, p. 18-26.
- [16] M. Ruiz, J. Valette, F. Broust, F. Bonfils, Rapid quantification and characterization of the pyrolytic lignin fraction of bio-oils by size exclusion chromatography coupled with multi-angle laser light scattering detector (SEC-MALS), *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2019**, 142, 104662.
- [17] W. de Rezende Locatel, D. Laurenti, Y. Schuurman, N. Guilhaume, Ex-situ catalytic upgrading of pyrolysis vapors using mixed metal oxides, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2021**, 158, 105241.
- [18] W. de Rezende Locatel, Thèse, Université Lyon 1, **2022**.
- [19] B. Joffres *et al.*, Lignin hydroconversion on MoS₂-based supported catalyst: comprehensive analysis of products and reaction scheme, *Appl. Catal. B: Env.*, **2016**, 184, p. 153-162.

- [20] A. Undri *et al.*, A simple procedure for chromatographic analysis of bio-oils from pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2015**, 114, p. 208-221.
- [21] A. Le Masle *et al.*, Development of on-line comprehensive two-dimensional liquid chromatography method for the separation of biomass compounds, *J. Chrom. A*, **2014**, 1340, p. 90-98.
- [22] C. Reymond, A. Le Masle, C. Colas, N. Charon, On-line two-dimensional liquid chromatography hyphenated to mass spectrometry and ion mobility-mass spectrometry for the separation of carbohydrates from lignocellulosic biomass, *J. Chrom. A*, **2021**, 1636, 461716.
- [23] L. Jia *et al.*, Fast pyrolysis of heartwood, sapwood, and bark: a complementary application of online photoionization mass spectrometry and conventional pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry, *Energy Fuels*, **2017**, 31, p. 4078-89.
- [24] J. Hertzog, V. Carré, Y. Le Brech, A. Dufour, F. Aubriet, Toward controlled ionization conditions for ESI-FT-ICR-MS analysis of bio-oils from lignocellulosic material, *Energy Fuels*, **2016**, 30(7), p. 5729-39.
- [25] M.B. Griffin *et al.*, Driving towards cost-competitive biofuels through catalytic fast pyrolysis by rethinking catalyst selection and reactor configuration, *Energy Environ. Sci.*, **2018**, 11(10), p. 2904-18.
- [26] G. Yildiz, F. Ronse, R. van Duren, W. Prins, Challenges in the design and operation of processes for catalytic fast pyrolysis of woody biomass, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2016**, 57, p. 1596-1610.
- [27] K. Bru, J. Blin, A. Julbe, G. Volle, Pyrolysis of metal impregnated biomass: an innovative catalytic way to produce gas fuel, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2007**, 78, p. 291-300.
- [28] W. de Rezende Locatel, D. Laurenti, Y. Schuurman, N. Guilhaume, Can paints and varnish impair the physicochemical properties of wood pyrolysis oils?, *Energy Fuels*, **2021**, 35, p. 17739-754.
- [29] A.V. Bridgwater, G.V.C. Peacocke, Fast pyrolysis processes for biomass, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **1999**, 4(1), p. 1-73.
- [30] Md.M. Rahman, R. Liu, J. Cai, Catalytic fast pyrolysis of biomass over zeolites for high quality bio-oil - A review, *Fuel Processing Technology*, **2018**, 180, p. 32-46.
- [31] A. Margeriat, Thèse, Université Lyon 1, **2017**.
- [32] L.Y. Jia *et al.*, Catalytic fast pyrolysis of biomass: superior selectivity of hierarchical zeolites to aromatics, *Green Chem.*, **2017**, 19, p. 5442-59.
- [33] A. Margeriat *et al.*, Catalytic conversion of beech wood pyrolytic vapors, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2018**, 130, p. 149-158.

William DE REZENDE LOCATEL, postdoctorant, **Nolven GUILHAUME**, chargée de recherche, **Yves SCHUURMAN** directeur de recherche, et **Dorothee LAURENTI***, directrice de recherche CNRS, Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCÉLYON, UMR 5256), Université Lyon 1-CNRS.

* dorothee.laurenti@ircelyon.univ-lyon1.fr

GECat 2023
Dunkerque du 6 au 9 juin 2023

Thème 1 : Préparation et caractérisation de catalyseurs
Sébastien ROYER (UCCS, Lille)

Thème 2 : Catalyse hybride ou multifonctionnelle (enzymatique,...)
Claude JOLIVALT (LRS, Paris)

Thème 3 : Energies alternatives (H₂, CO₂,...)
Moritz SCHREIBER (TotalEnergies)

Société Chimique de France
Le réseau des chimistes.

<https://gecat2023.sciencesconf.org/>

Le blanchiment de la pâte à papier a toujours la fibre de l'innovation...

Résumé La production de pâte à papier consiste à extraire les fibres cellulosiques contenues dans le bois, par un procédé chimique, en éliminant la lignine, le « ciment » des fibres, tout en essayant de conserver les propriétés de résistance des fibres. Pour obtenir des fibres blanches, la lignine doit être totalement éliminée ; ceci est réalisé grâce au procédé de blanchiment. Le réactif de blanchiment le plus utilisé dans le monde est le dioxyde de chlore, employé en milieu acide. Dans ces conditions, c'est un oxydant très sélectif de la lignine qui n'endommage pas la cellulose ; en revanche, des composés organochlorés, très polluants, sont produits dans les effluents. Un nouveau stade de blanchiment utilisant le dioxyde de chlore dans des conditions réactionnelles revisitées a été mis au point récemment permettant de produire de la pâte à papier de qualité similaire avec une pollution des effluents très fortement réduite.

Mots-clés Bois, pâte à papier, fibres cellulosiques, lignine, blanchiment, procédé, dioxyde de chlore, AOX.

Abstract Paper pulp bleaching always has the fiber of innovation...

Pulp production is done by a chemical extraction of the cellulosic fibers contained in wood, by removing lignin, the "cement" of the fibers, while trying to maintain the strength properties of the fibers. To obtain white fibers, lignin must be completely removed; this is achieved through the bleaching process. The most widely used bleaching reagent worldwide is chlorine dioxide, applied in acidic conditions. Under these conditions, it is a highly selective oxidant of lignin that does not damage cellulose; on the other hand, highly polluting organochlorinated compounds are produced in effluents. A new bleaching stage, using chlorine dioxide under revisited conditions, has recently been developed to produce pulp of similar quality with a reduced pollution in the bleaching effluent.

Keywords Wood, pulp, cellulosic fibers, lignin, bleaching, process, chlorine dioxide, AOX.

Comment fait-on de la pâte à papier à partir de bois ?

La matière première bois

La biomasse lignocellulosique, en particulier le bois, est une ressource de choix pour l'industrie papetière puisqu'elle est naturelle, abondante et renouvelable. Les usines de pâte à papier transforment les déchets de scieries et les bois d'éclaircies en pâte de fibres cellulosiques ou pâte à papier. Le bois contient principalement trois macro-polymères étroitement imbriqués : la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. La lignine (20 à 35 % du bois en masse) assure la rigidité du bois et apporte de la couleur, alors que la cellulose (30 à 45 % du bois en masse) et les hémicelluloses (20 à 40 % du bois en masse) sont blanches. La lignine est un polymère tri-dimensionnel d'unités phényl-propane liées entre elles par des liaisons C-C ou éther. La cellulose est un homopolysaccharide linéaire, de haut degré de polymérisation (DP) dans le bois (DP environ 10 000), composé d'unités glucose liées par des liaisons 1-4- β glycosidique. Les hémicelluloses sont des hétéropolysaccharides ramifiés, de plus faible DP dans le bois (environ 200), et composés d'hexoses (glucose, mannose, galactose et rhamnose), de pentoses (xylose et arabinose) et d'acides uroniques (hexoses oxydés).

Le procédé kraft

Les pâtes cellulosiques sont obtenues par séparation des fibres de cellulose des autres constituants du bois, par procédé chimique ou mécanique, mais les pâtes chimiques sont les plus représentées. Par ailleurs, plus de 90 % des pâtes chimiques produites dans le monde sont issues du procédé kraft [1], ce qui représente environ 130 millions de tonnes

de pâtes produites par an. Par rapport aux autres procédés, il permet l'obtention de fibres cellulosiques très résistantes et flexibles. L'avantage majeur de ce procédé est la récupération des effluents ; en effet, l'effluent de cuisson, aussi appelé liqueur noire, est brûlé dans une chaudière de régénération après concentration de la matière organique qu'il contient. Cette combustion permet d'une part de produire l'énergie nécessaire à l'usine (l'excédent est revendu sur le réseau), et d'autre part de régénérer la quasi-totalité des réactifs de la cuisson kraft, l'hydroxyde de sodium (NaOH) et le sulfure de sodium (Na_2S). Lors de la combustion, du carbonate de calcium et du sulfure de sodium sont obtenus et après caustification par ajout de chaux, l'hydroxyde de sodium est régénéré. La chaux est elle-même générée à partir du carbonate de calcium, produit intermédiaire de la chaîne de régénération. En revanche, le rendement en matière fibreuse de la cuisson kraft est faible (maximum 55 %) et la pâte cellulosique obtenue est brune et doit donc être blanchie pour des applications de haute blancheur.

La cuisson kraft est un procédé alcalin dans lequel des copeaux de bois sont « cuits » en milieu aqueux, en présence d'un mélange d'hydroxyde de sodium et de sulfure de sodium (les réactifs sont les ions hydroxydes HO^- et les ions hydrosulfures HS^-) avec un ratio liqueur/bois compris entre 3,5 et 5 à 130-170 °C pendant 2 à 6 heures. Les conditions opératoires de la cuisson varient selon l'espèce (le bois de résineux contient plus de lignine que le bois de feuillus et la lignine est cinétiquement moins réactive dans les résineux que dans les feuillus), mais également l'application finale de la pâte : une pâte destinée à être blanchie nécessitera une cuisson plus sévère. Le but du procédé est de délignifier, c'est-à-dire dépolymériser et solubiliser la lignine en la séparant de la

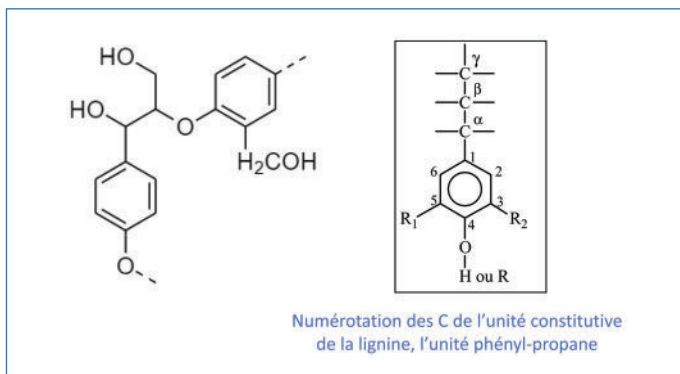


Figure 1 - Deux unités phényl propane de lignine, liées par une liaison β -O-4 (formule de gauche).

cellulose et des hémicelluloses constitutives de la matrice fibreuse.

• La délignification pendant le procédé kraft

Parmi les différentes liaisons présentes dans la lignine, les liaisons éther β -O-4 sont les plus abondantes (figure 1). Ce sont principalement ces liaisons qui sont détruites au cours de la cuisson kraft, même si d'autres réactions secondaires ont lieu, notamment la libération de mercaptans (composés soufrés à l'odeur nauséabonde, typique des usines kraft) et de méthanol, par déméthoxylation des noyaux aromatiques.

La première étape de la délignification est l'ionisation du groupement hydroxyle porté par le carbone C en α de la chaîne propane ; l'alcoolate formé est un nucléophile fort qui attaque le C en position β . S'en suit la rupture de la liaison β -O-4, et donc la dépolymérisation et la solubilisation de la lignine en milieu alcalin (figure 2).

En plus des réactions de délignification, des réactions de condensation entre les unités de la lignine peuvent également avoir lieu (figure 3). Dans l'exemple donné, il s'agit d'une réaction d'addition entre le C α d'une quinone (formule de gauche) et le C5 d'une quinone en équilibre avec sa forme énolate (formule de droite), ce qui conduit à une liaison α -5 entre deux unités phénoliques de lignine (produit de réaction). Ces réactions forment des liaisons résistantes à l'action de l'alcali et la lignine est alors recondensée, rendant sa solubilisation et donc son élimination plus difficile. La lignine restante après la cuisson kraft a donc une structure différente de la lignine native et est appelée lignine résiduelle. Elle présente une plus grande proportion de groupements phénoliques que la lignine native, et une plus grande quantité de structures oxydées et conjuguées (C=O, COOH, phénols conjugués), d'où la couleur sombre (marron foncé) des pâtes obtenues.

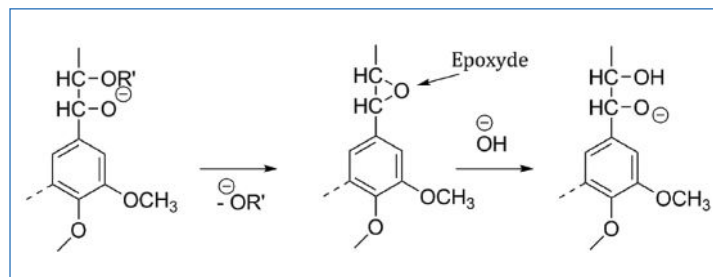


Figure 2 - Rupture des liaisons β -O-4 des unités non phénoliques de la lignine (R' = une unité phényl propane) [2].

Après le procédé kraft, les fibres sont donc brunes car en plus de la cellulose et des hémicelluloses, elles contiennent de la lignine résiduelle fortement colorée ; on parle de pâte écrue. La teneur en lignine résiduelle est d'environ 5 %.

• Réactivité de la cellulose pendant le procédé kraft

La cellulose et les hémicelluloses sont également dégradées lors de la cuisson kraft. Plusieurs réactions sont à l'origine de la chute du degré de polymérisation de la cellulose : la réaction dite « de peeling » et l'hydrolyse alcaline de la cellulose. Le peeling (figure 4) est initié sur l'unité terminale réductrice de la chaîne des polysaccharides à partir de 100 °C. La première étape est l'isomérisation de l'aldose en cétose ; puis les ions hydroxydes arrachent le proton situé en α du groupement carbonyle et par β -élimination, une unité de la chaîne de cellulose ou d'hémicellulose est éliminée. L'unité éliminée est en général convertie en acide carboxylique, tandis que le nouveau groupement terminal réducteur est à son tour soumis à la même réaction. Le peeling peut donc théoriquement totalement dépolymériser la cellulose et les hémicelluloses en éliminant une à une les unités qui la composent [3]. Cependant, lorsqu'environ 50 à 60 unités de glucose sont éliminées, une réaction concurrente à la réaction de peeling permet de stopper la dépolymérisation de la cellulose : la terminaison. Cette réaction commence également à l'extrémité réductrice : le groupement hydroxyle porté par le carbone situé en position β de l'aldéhyde est éliminé. Cette élimination conduit à la formation d'un acide métaglycolique, stable et résistant à l'action de l'alcali. Avec l'augmentation de la température, le peeling devient de moins en moins important. Le peeling dégrade surtout les hémicelluloses, des polysaccharides de faible degré de polymérisation dans la matière végétale (environ 200). La cellulose de haut DP dans le bois (environ 10 000) est quant à elle peu affectée, car moins accessible que les hémicelluloses et moins sensible en termes de réduction de DP qui passe de 10 000 à 9 950 environ après le peeling.

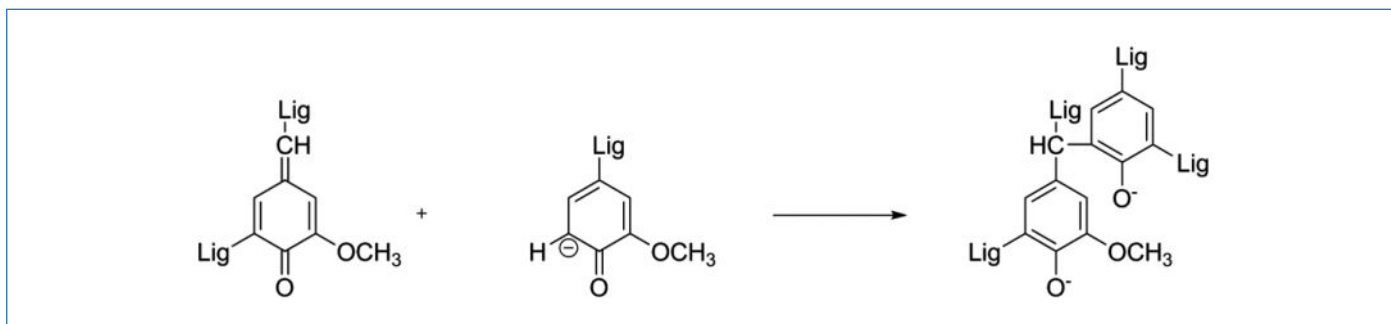


Figure 3 - Exemple de réaction de re-condensation de la lignine pendant le procédé kraft (Lig : reste de la molécule de lignine).

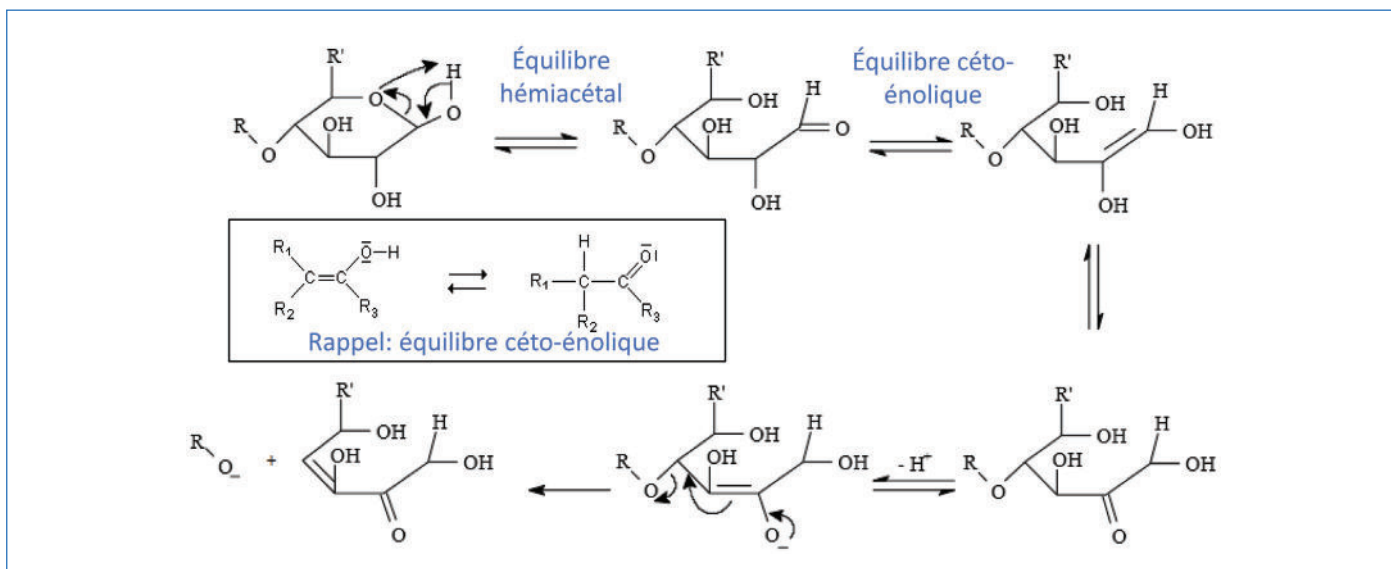


Figure 4 - Mécanisme du peeling alcalin sur les polysaccharides du bois [4].

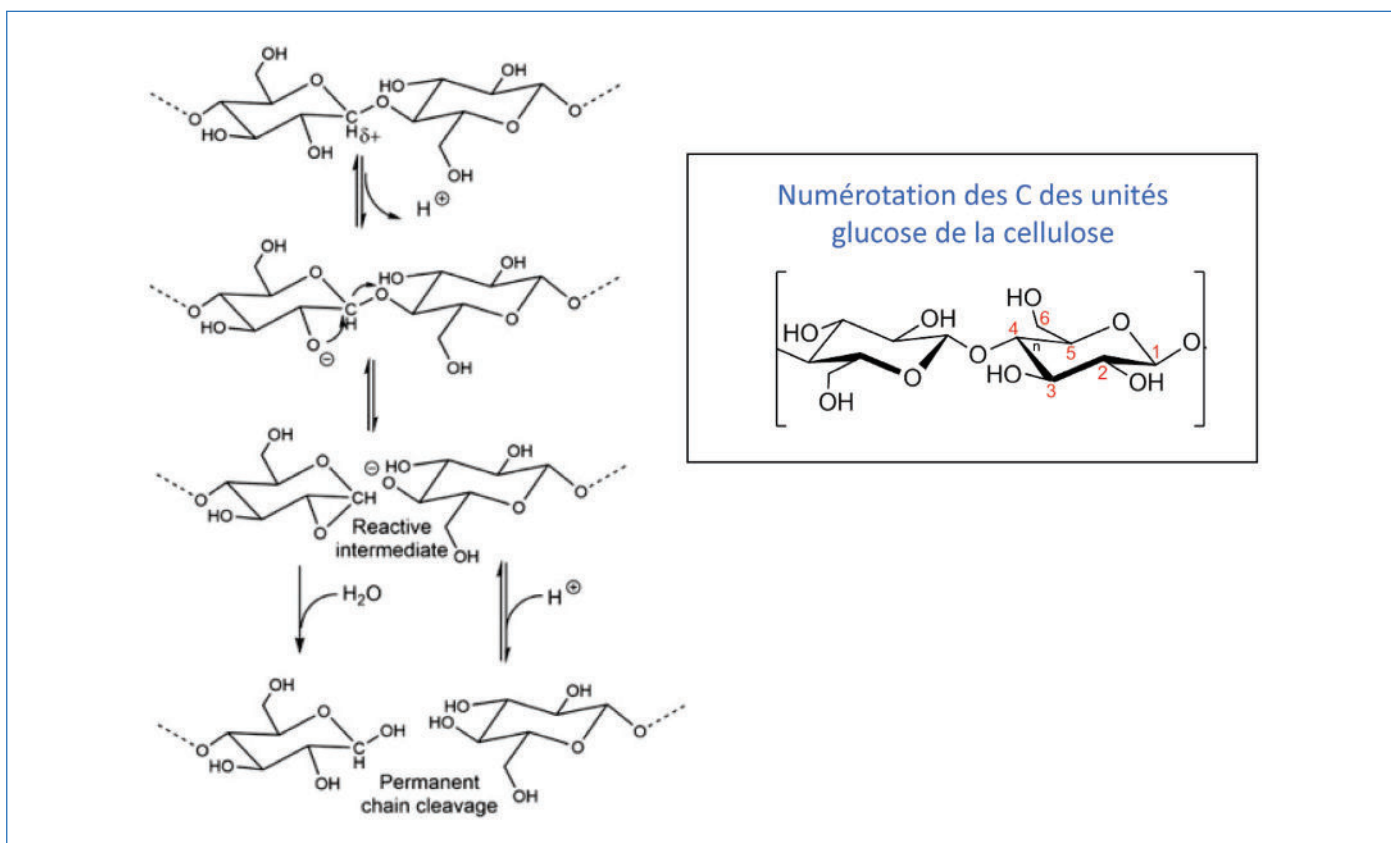


Figure 5 - Hydrolyse alcaline de la cellulose lors d'une cuisson kraft.

L'hydrolyse alcaline (figure 5) affecte en revanche beaucoup la cellulose. Cette réaction débute à partir de 140 °C de manière aléatoire sur la chaîne de cellulose. Les ions hydroxydes viennent arracher le proton porté par la fonction hydroxyle du carbone C2. Un époxyde est alors formé entre les carbones C1 et C2, et par β -élimination rompt la liaison glycosidique. Cette hydrolyse forme alors deux nouvelles extrémités réductrices qui pourront elles aussi subir la réaction de peeling. Contrairement au peeling, c'est l'hydrolyse alcaline qui est principalement à l'origine de la chute du degré de polymérisation de la cellulose au cours de la cuisson kraft, du fait des attaques non localisées sur la chaîne.

• Les limites de la cuisson kraft

Afin d'éviter une trop grande dépolymérisation de la cellulose, la délignification doit être limitée. Dans le cas des pâtes servant à produire des papiers et cartons de haute blancheur, les bois de résineux seront cuits jusqu'à un indice kappa (indice proportionnel à la quantité de lignine présente dans la pâte) de 25-30, tandis que l'indice kappa cible est aux alentours de 15-20 pour les feuillus [5]. Des pâtes contenant de la cellulose de DP moyen 1 000 à 1 500 sont ainsi obtenues. Les groupements chimiques composant la lignine résiduelle sont responsables de la couleur brune des pâtes kraft (quinones, phénols doubles liaisons et noyaux aromatiques

conjugués, carbonyles conjugués). La pâte produite après cuisson kraft est ainsi appelée « pâte écrue ». Afin d'atteindre des degrés de blancheur de l'ordre de 90 %, la pâte doit être blanchie. Pour cela, la lignine résiduelle est éliminée ultérieurement par une séquence de blanchiment des fibres.

Comment blanchit-on la pâte à papier ?

Le blanchiment consiste à éliminer et/ou décolorer la lignine résiduelle des pâtes lignocellulosiques par différentes opérations d'oxydation, organisées dans une séquence de blanchiment, sans dégrader la matière cellulosique (cellulose et hémicelluloses).

Les séquences de blanchiment industrielles

Les séquences de blanchiment sont constituées de stades oxydants, entrecoupées d'étapes d'extraction de la lignine oxydée, faisant appel principalement à l'oxygène moléculaire, au dioxyde de chlore et au peroxyde d'hydrogène à des températures supérieures à 60-70 °C. Chaque étape, appelée « stade », est caractérisée par un réactif et des conditions opératoires différentes. Un stade est identifié par une lettre de l'alphabet (exemple : P, O, E, D, etc.).

Le tout premier agent de blanchiment utilisé était l'hypochlorite de sodium (stade H), appliqué à basse température (inférieure à 45 °C). À partir des années 1950, d'autres agents de blanchiment émergèrent tels que le dioxyde de chlore qui nécessitait toutefois une température plus élevée. L'hypochlorite de sodium disparaît presque totalement à partir des années 1980, sauf pour le blanchiment du coton ou de certaines plantes annuelles. Le chlore moléculaire (stade C) a également été très largement utilisé en début de séquence comme stade de délignification complémentaire après la cuisson, mais sans effet de blanchiment. La découverte de dioxines et de composés organiques chloro-substitués, regroupés sous le terme AOX (« adsorbable organic halogens », adsorbables sur charbon actif) dans les effluents de blanchiment [6] au début des années 1990 a provoqué l'évolution des lignes de blanchiment. De nombreuses usines ont choisi de remplacer totalement le chlore moléculaire par le dioxyde de chlore, donnant naissance à des séquences appelées ECF (« elemental chlorine free »). Le dioxyde de chlore utilisé en milieu acide (stade D) peut également être responsable de la production d'AOX mais en quantité moindre (2 % de conversion en chlore organique contre 10 % pour le Cl₂) et de toxicité plus faible [7].

Le dioxyde de chlore et le dioxygène sont aujourd'hui les deux oxydants les plus employés, le peroxyde d'hydrogène étant utilisé en complément. Le dioxygène employé en milieu alcalin (stade O) est un agent délignifiant vert, à faible impact environnemental, peu onéreux, et qui permet le recyclage des effluents aqueux dans la ligne des effluents de la cuisson kraft, lesquels sont ensuite brûlés car ne contenant pas de molécules chlorées (ce n'est pas le cas avec le dioxyde de chlore). En revanche, il souffre d'un manque de sélectivité puisqu'il est impossible d'éliminer plus de 50 % de la lignine résiduelle sans fortement dépolymériser la cellulose. Son utilisation s'est toutefois généralisée depuis le début des années 1980. Dans les séquences ECF, son usage permet de réduire les coûts de production des pâtes papetières blanchies ainsi que les pollutions engendrées, en diminuant notamment les quantités de dioxyde de chlore utilisées en complément. Enfin le peroxyde d'hydrogène (stade P) peut être utilisé à la fois comme agent délignifiant en début de séquence, seul ou

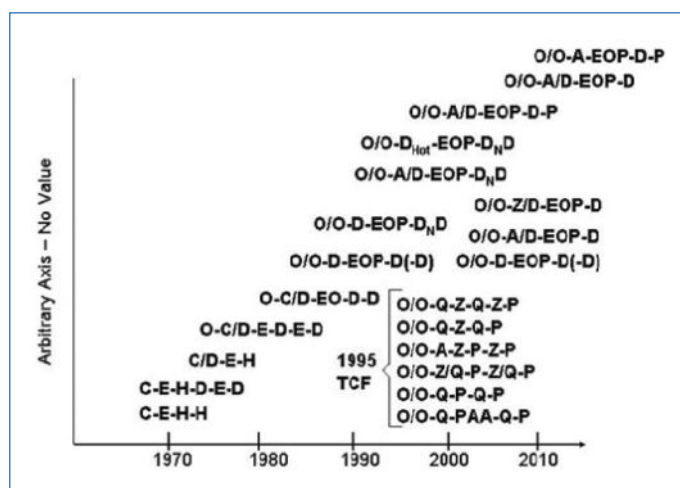


Figure 6 - Évolution des séquences de blanchiment au cours des quarante dernières années [8].



Figure 7 - Formules mésomères du radical ClO₂ : la formule A est importante, ce qui justifie la formation des intermédiaires présentés dans la figure 8.

souvent avec de l'oxygène, ou comme agent blanchissant, en renforcement d'une extraction alcaline ou en fin de séquence. Comme l'oxygène, c'est un oxydant « vert » ; les effluents de blanchiment sont recyclables dans la ligne de fibres mais sa sélectivité est faible, et donc la cellulose est partiellement dépolymérisée. Dans les années 1990, ce sont les séquences TCF (« totally chlorine free »), sans agent chloré donc sans production d'AOX, qui voient le jour, avec notamment l'introduction d'ozone gazeux (stade Z) dans les lignes de blanchiment. Bien que cet oxydant présente une plus forte réactivité avec la lignine qu'avec la cellulose, il manque encore de sélectivité : les pâtes TCF présentent de moins bonnes propriétés de résistance mécanique que les pâtes ECF, de sorte qu'aujourd'hui ce sont les séquences ECF qui dominent (figure 6).

Bien que les séquences TCF se soient développées et semblaient très prometteuses au cours des années 1990, un plafonnement est rapidement apparu et aujourd'hui, elles ne représentent que 5 % des séquences appliquées mondialement.

Le blanchiment au dioxyde de chlore en milieu acide

Utilisé dans des conditions classiques, c'est-à-dire en milieu acide, ClO₂ a une action délignifiante ou blanchissante selon les conditions opératoires appliquées. Il est également très sélectif, la cellulose n'étant que faiblement dépolymérisée lors d'un stade D [9]. Le dioxyde de chlore est un radical électrophile (figure 7), fortement oxydant, qui réagit préférentiellement sur les groupements de la lignine riches en électrons. Les unités phénoliques, les unités non phénoliques et les doubles liaisons carbone-carbone sont, dans cet ordre, les sites d'attaque privilégiés du dioxyde de chlore. Les réactions du dioxyde de chlore avec la lignine phénolique sont présentées dans la figure 8.

La réaction débute par la formation d'un radical phénoxy et de ses formules mésomères via une oxydation à un électron. À la suite de différentes réactions d'oxydation, la lignine est

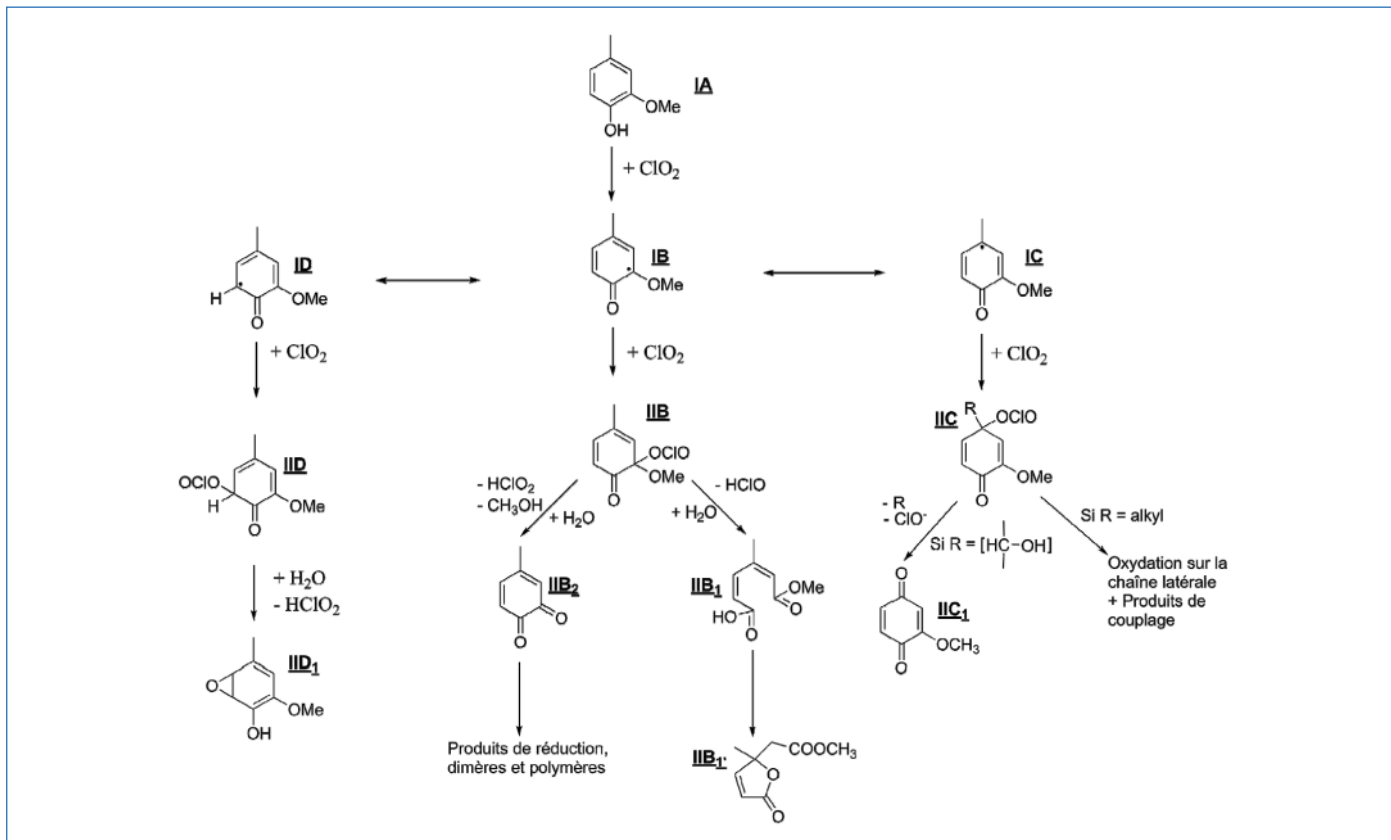
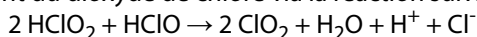


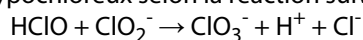
Figure 8 - Réaction du dioxyde de chlore avec la lignine phénolique (R : lignine).

principalement oxydée en acides muconiques, solubles en milieu alcalin. On remarque également que parmi les voies possibles, on peut aboutir à la formation de quinones (para ou ortho). Les mécanismes sont considérés comme minoritaires en milieu acide. Pratiquement, dans les lignes de blanchiment, le stade D est suivi d'une extraction alcaline des produits de dégradation de la lignine : c'est le stade E.

Lors de la réaction en milieu acide, le dioxyde de chlore est réduit par la lignine en acide chloreux, HClO_2 , et en acide hypochloreux, HClO . L'acide chloreux ou l'ion chlorite (selon le pH de la liqueur de blanchiment) réagit peu avec la lignine alors que l'acide hypochloreux (ou le chlore élémentaire, Cl_2 , selon le pH) est très réactif. Ce dernier conduit, en milieu acide, à la formation de composés organiques chloro-substitués très polluants appelés AOX. Cet acronyme regroupe des composés tels que les chlorophénols, les chlorogaiacols, chlorovanillines, etc., et les plus toxiques, les composés organiques tétrachlorés, incluant des dioxines. Par ailleurs, les espèces chlorées inorganiques formées pendant l'oxydation de la lignine par le dioxyde de chlore peuvent interagir entre elles ou se décomposer. Par exemple, l'acide chloreux et l'acide hypochloreux régénèrent du dioxyde de chlore via la réaction suivante :



Les réactions étant pH dépendantes, l'acide chloreux peut aussi être sous la forme d'ions chlorites, ClO_2^- , qui réagissent avec l'acide hypochloreux selon la réaction suivante :



Du chlorate, ClO_3^- , est formé ; or cette espèce est inactive sur la lignine, ce qui représente une perte du pouvoir oxydant de ClO_2 , et une pollution potentiellement toxique des effluents envoyés en station d'épuration, s'ajoutant à la pollution par les AOX.

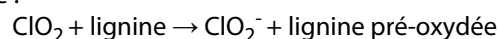
En résumé, le dioxyde de chlore est généralement utilisé en milieu acide suivi d'une extraction alcaline pour retirer la

lignine. Le blanchiment est alors efficace, sélectif vis-à-vis de la matière cellulosique et permet de produire des pâtes cellulose de blancheur élevée sans dépolymériser la cellulose. Cependant, il présente deux inconvénients majeurs : des ions chlorates inactifs sont formés, traduisant une perte du pouvoir oxydant du dioxyde de chlore, et des composés organochlorés (AOX) toxiques sont générés. En milieu alcalin, la quantité d'ions chlorate formés est moindre, les rejets d'AOX sont réduits et une grande quantité d'ions chlorites est produite [10]. Toutefois, la littérature rapporte que l'efficacité du blanchiment est grandement réduite, le dioxyde de chlore étant décomposé par les ions hydroxydes. De plus, la cellulose est dépolymérisée alors que le dioxyde de chlore utilisé en milieu acide est au contraire très sélectif vis-à-vis de la lignine [11].

Développement d'un nouveau stade de blanchiment au dioxyde de chlore en milieu alcalin

Les pressions environnementales se durcissant, le LGP2 (Laboratoire de Génie des Procédés pour la bioraffinerie, les matériaux biosourcés et l'impression fonctionnelle, Grenoble INP) et le CTP (Centre Technique du Papier, Grenoble) ont développé et breveté [12] récemment un nouveau stade de blanchiment combinant les avantages du milieu alcalin, c'est-à-dire une faible production d'ions chlorates et d'AOX, à ceux du milieu acide, à savoir une excellente aptitude à la délignification.

Ce nouveau stade de blanchiment a été imaginé sur les principes suivants. Une première étape conduite à un pH alcalin permet de délignifier le substrat lignocellulosique et de convertir le dioxyde de chlore en ions chlorites via la réaction suivante :



De plus, en milieu alcalin, le dioxyde de chlore ne produit pas d'AOX.

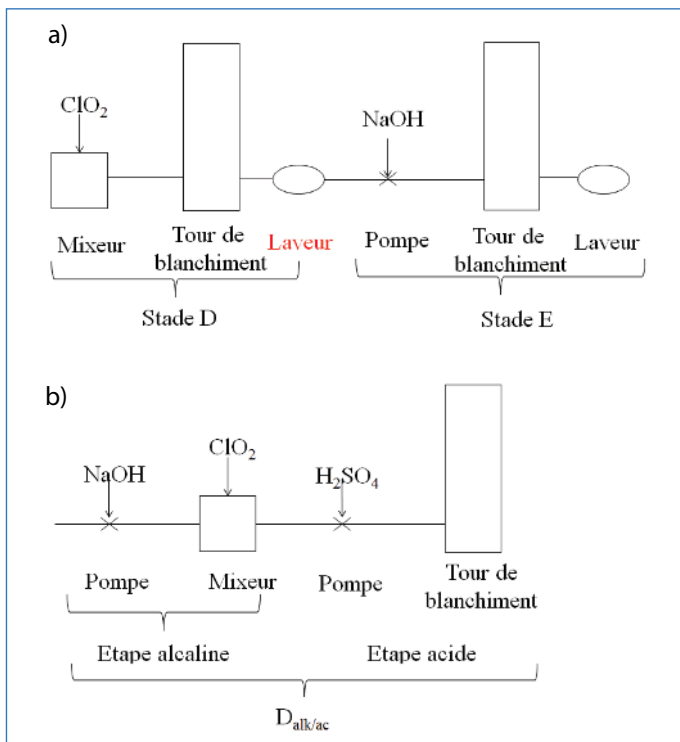
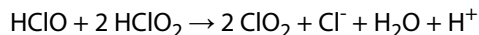


Figure 9 - « Flow sheet » simplifié a) du traitement DE et b) du stade D_{alk/ac}

Ensuite, par ajout d'acide, sans lavage intermédiaire, les ions chlorites sont protonés, et par dismutation en milieu acide peuvent former des chlorates et du dioxyde de chlore via les deux réactions suivantes :



$4 \text{ClO}_2^- + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}^- + 2 \text{ClO}_2 + \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ (équation bilan)
Le dioxyde de chlore formé peut encore réagir sur la matière organique à oxyder, former de l'acide hypochloreux, qui peut alors participer à la régénération de ClO₂ via la réaction suivante :



Le grand excès de chlorites permet de minimiser la formation d'ions chlorates. Ainsi, l'efficacité globale de la réaction peut augmenter et une économie substantielle de dioxyde de chlore est réalisée. Par ailleurs ce nouveau procédé de blanchiment peut être conduit en un seul stade combinant deux étapes (alcaline et acide) et remplace les deux stades D et E, le stade E étant ajouté classiquement pour extraire la lignine oxydée. Ainsi les nouvelles séquences avec le stade Dalk/ac

comprennent un stade de moins permettant de supprimer un lavage (entre D et E) et une tour de blanchiment dans la ligne. La figure 9 présente un « flow sheet » simplifié de la séquence DE classique et pour comparaison, le nouveau stade Dalk/ac tel qu'il pourrait être implanté en usine. Dans la séquence DE, le dioxyde de chlore est ajouté à l'aide d'un mixeur puis la suspension fibreuse est envoyée dans la tour de blanchiment du stade D. La pâte est ensuite lavée puis l'hydroxyde de sodium ajouté à l'aide d'une pompe et la suspension fibreuse repart dans une tour de rétention pour le stade E. La séquence de blanchiment se termine par un dernier lavage. En ce qui concerne le stade Dalk/ac, l'hydroxyde de sodium est mélangé dans un premier temps à la pâte à l'aide d'une pompe, puis le dioxyde de chlore est ajouté par le biais d'un mixeur dynamique (étape alcaline). Cette première étape ne dure que quelques minutes correspondant au temps de séjour de la suspension fibreuse dans le mixeur et la tuyauterie à proximité. Par la suite, une autre pompe injecte l'acide sulfurique au mélange et la suspension fibreuse est ensuite envoyée dans une tour de blanchiment (étape acide) pendant 2 à 3 heures.

Des essais en laboratoire ont permis de valider sur deux pâtes kraft industrielles pré-blanchies, que le stade D_{alk/ac} pouvait remplacer une partie de la séquence de blanchiment. Dans l'exemple ci-après, la séquence DnD (stade D suivi d'une extraction alcaline puis d'un autre stade D) a été remplacée par le stade D_{alk/ac}. Les pâtes A et B sont des pâtes de résineux de différente qualité, la pâte A ayant un indice kappa plus faible (moins de lignine résiduelle) et une blancheur et un DP plus élevés (cellulose de meilleure qualité) que la pâte B (tableau I).

Ainsi, pour des blancheurs finales similaires (environ 89 % pour la pâte A et environ 87,3 % pour la pâte B), la substitution de la séquence DnD par D_{alk/ac} permet de réduire la quantité de ClO₂ introduite et le temps de rétention : pour la pâte B, - 32 % de ClO₂ et 75 minutes de temps en moins, et pour la pâte A, - 38 % de ClO₂ pour une réduction du temps de 135 minutes (tableau II). Il est aussi important de noter que les pâtes présentent aussi des degrés de polymérisation similaires après DnD ou D_{alk/ac}. Seul l'indice kappa des pâtes après D_{alk/ac} reste élevé, sans nuire à la blancheur, ce qui montre que le stade D_{alk/ac} a une action délignifiante mais aussi blanchissante sur la lignine (éclaircissement de la lignine résiduelle non extraite). L'impact environnemental est mesuré via la DCO (demande chimique en oxygène) et la teneur en AOX des effluents de blanchiment (figures 10 et 11).

	Indice kappa	Blancheur, %ISO	DPv
Pâte A	4,3	82,0	1 028
Pâte B	5,2	78,6	812

Tableau I - Propriétés des pâtes kraft de résineux pré-blanchies avant blanchiment DnD ou D_{alk/ac}. Écart type : blancheur +/- 0,5 ; indice kappa +/- 0,5 et DPv +/- 50 ; (DPv : degré de polymérisation de la cellulose mesurée par une méthode viscosimétrique).

		Conditions opératoires appliquées		Propriétés de la pâte		
		ClO ₂ , %	Temps de rétention, min	Blancheur, % ISO	Indice kappa	DPv
Pâte A	D _{alk/ac}	2	95	89,4	3,4	828
	DnD	3,2	230	89,0	0,8	850
Pâte B	D _{alk/ac}	2,2	155	87,4	2,9	775
	DnD	3,2	230	87,3	1,0	789

Tableau II - Substitution de la séquence DnD par le stade D_{alk/ac}, effet sur la blancheur de la pâte, son indice kappa et le degré de polymérisation moyen viscosimétrique de la cellulose (DPv). Écart type : blancheur +/- 0,5 ; indice kappa +/- 0,5 et DPv +/- 50 ; (DPv : degré de polymérisation de la cellulose mesurée par une méthode viscosimétrique).

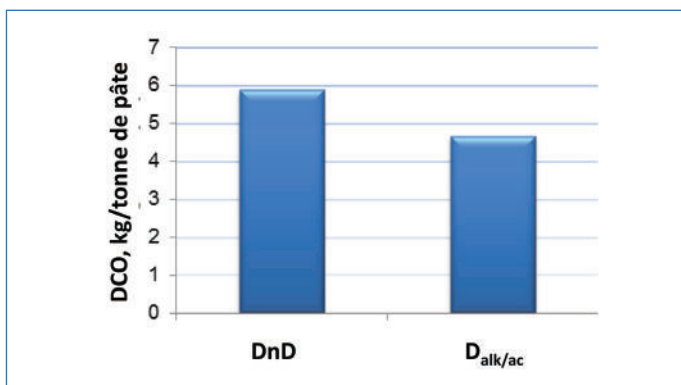


Figure 10 - DCO des effluents de blanchiment de DnD et D_{alk/ac} (pâte B).

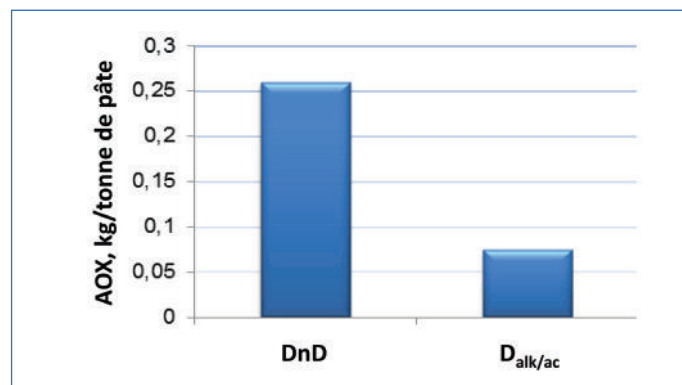


Figure 11 - AOX des effluents de blanchiment de DnD et D_{alk/ac} (pâte B).

La DCO est réduite de 21 % pour la pâte B (figure 10) et de 33 % pour la pâte A ; ceci s'explique par le fait que le stade D_{alk/ac} présente une action blanchissante plutôt que délignifiante ; il y a moins de lignine et donc de matière organique dans les effluents. La très forte réduction des AOX (figure 11) est due à la plus faible quantité de lignine dans les effluents, aux conditions de pH appliquées lors du blanchiment et à l'utilisation de moins de ClO₂. Un pH élevé pendant la réaction permet de limiter la présence d'espèces chlorées intermédiaires (HClO et Cl₂), connues pour être responsables de la formation d'AOX pendant le stade D conventionnel, réalisé en milieu acide.

Une première évaluation économique a pu être réalisée, en se basant sur les coûts des produits chimiques et le gain réalisé lors du traitement des AOX et de la DCO, présents en moindre quantité dans les effluents de D_{alk/ac}. Ce gain est estimé dans une fourchette de 0,78 à 2,8 euros/tonne de pâte. Cette réduction des coûts ne tient pas compte de l'augmentation de la productivité (temps de rétention réduit), ni de l'élimination d'une étape de lavage. Pour une usine produisant 1,5 million de tonne de pâte blanchie par an, le gain économique potentiel est estimé de 1,17 à 4,2 millions d'euros/an.

Ces développements conduits au laboratoire sont donc très prometteurs pour l'industrie des pâtes à papier.

La mutation amorcée des usines de pâtes : vers un modèle de bioraffinerie intégrée

L'industrie papetière est une industrie de procédé, mature, qui transforme la biomasse lignocellulosique depuis plus d'un siècle en pâte pour applications papier et carton. Elle produit des biens essentiels du quotidien et est un maillon incontournable pour de nombreux secteurs économiques (édition, presse, agroalimentaire, santé...). Si aujourd'hui les procédés sont maîtrisés, les attentes sociétales et environnementales contribuent à l'évolution de cette industrie. La recherche dans le domaine du blanchiment est toujours active et aujourd'hui, cette industrie se tourne vers la bioéconomie et la bioraffinerie. Le virage est déjà amorcé et demain les industriels de la pâte seront probablement les grands acteurs de la chimie verte, utilisant la biomasse végétale en remplacement des pétroressources pour produire des biocarburants, de l'énergie verte,



Usine de pâte à papier de Fibre Excellence située à Tarascon (© Fibre Excellence).

ainsi que des produits chimiques à valeur ajoutée et autres biomatériaux.

Le LGP2 et le CTP travaillent depuis de nombreuses années sur cette thématique en utilisant les connaissances acquises sur la chimie du bois pour développer de nouveaux procédés de déconstruction de la biomasse végétale, à partir des oxydants classiques du blanchiment. Plusieurs exemples : le LGP2 a breveté en collaboration avec le CERMAV (Centre de recherches sur les macromolécules végétales) un procédé utilisant le dioxyde de chlore en conditions non conventionnelles pour produire des celluloses oxydées de différents degrés de polymérisation pour applications chimiques, ainsi que des oligomères de cello-saccharides et des produits d'intérêt (acide acétique, acide formique, acide lactique) dans la phase aqueuse [13]; un autre procédé breveté [14], en cours de maturation, utilise ce même oxydant pour carboxyler la cellulose. La fonctionnalisation de la cellulose est aujourd'hui un moyen très utilisé pour modifier ses propriétés physico-chimiques ; par exemple, augmenter son hydrophilie ou bien les répulsions électrostatiques entre les chaînes par introduction de fonctions carboxyles. Ces modifications sont essentielles pour conférer aux matériaux biosourcés des propriétés de résistance et des propriétés barrières (oxygène, graisse) aussi performantes que les plastiques issus des pétroressources. D'autres oxydants verts, comme l'oxygène, l'ozone et le peroxyde d'hydrogène font aussi l'objet d'études pour concevoir de nouveaux procédés propres intégrés dans le domaine de la bioraffinerie.

[1] Confederation of European Paper Industries, Key statistics 2021, www.cepi.org/wp-content/uploads/2022/07/Key-Statistics-2021-Final.pdf

[2] R. Alén, Basic chemistry of wood delignification, Chap. 2 in *Forest Products Chemistry*, vol. 3, Fapet Oy, 2000, p. 59-104.

[3] J. Gustafsson, Pulping, Chap. 2 in *Chemical Pulping*, Part 1, *Fibre Chemistry and Technology*, 2nd ed., Paperi Ja Puu Oy, Helsinki, 2011, p. 187-381.

[4] H. Sixta, A. Potthast, A.W. Krottschek, *Handbook of Pulp*, H. Sixta (ed.), Chap. 4: Chemical pulping processing, Wiley-VCH, 2006, p. 109-510.

[5] H. Sixta, A. Potthast, A.W. Krottschek, Chemical pulping processes, in *Handbook of Pulp*, Part. I: Chemical pulping, H. Sixta (ed), Wiley-VCH, 2004.

[6] R. E. Clement, C. Tashiro, S. Suter, E. Reiner, D. Hollinger, Chlorinated dibenzo-p-dioxins (CDDs) and dibenzofurans (CDFs) in effluents and sludges from pulp and paper mills, *Chemosphere*, 1989, 18, p. 1189-97.

[7] U. Suess, *Pulp Bleaching Today*, De Gruyter, 2010.

[8] A.W. Rudie, P.W. Hart, Chap. 1: Introduction, in *The Bleaching of Pulp*, 5th ed., P.W. Hart, A.W. Rudie (eds), Tappi Press, Norcross, 2012, p. 1-7.

[9] S. Lemeune, H. Jameel, H.-M. Chang, J.F. Kadla, Effects of ozone and chlorine dioxide on the chemical properties of cellulose fibers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, 93, p. 1219-23.

[10] W.H. Rapson, C.B. Anderson, Improving the efficiency of chlorine dioxide bleaching, International Pulp Bleaching Conference, 1976, p. 91-94.

[11] D. Connell, S. Carmichael, Chap. 3: Chlorine dioxide as a delignifying agent, in *The Bleaching of Pulp*, 5th ed., P.W. Hart, A.W. Rudie (eds), Tappi Press, Norcross, 2012, p. 51-79.

[12] G. Mortha, J. Marcon, N. Marlin, A. Burnet, M. Petit-Conil, Method for bleaching paper pulp, FR 3062138 A1 20180727 and WO 2018134525 A1 20180726, 2018

[13] G. Mortha, C. Boisset-Helbert, L. Serrano Cantador, N. Marlin, Process for preparing cello-saccharides from via depolymerization of cellulose with chlorine dioxide, FR 3078971 A1 20190920, 2019; PCT Int. Appl., WO 2019175159 A1 20190919, 2019.

[14] L. Dolié, G. Mortha, N. Marlin-Dietemann, Procédé d'oxydation catalytique de pâte cellulosique, WO2021130102, PCT/EP2020086776, 2021.

Nathalie MARLIN^{1*}, maîtresse de conférences, **Jennifer MARCON**¹, docteure-ingénieure, **Gérard MORTHA**¹, professeur des universités, et **Auphélia BURNET**², chargée d'affaires.

¹Université Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP (Institute of Engineering), LGP2, Grenoble.

²Centre Technique du Papier (CTP), Grenoble.

* nathalie.marlin@grenoble-inp.fr



45 **Sc** Culture **iencesChimie**
21

Site de ressources en Chimie pour les enseignants

Thèmes en lien avec les **PROGRAMMES D'ENSEIGNEMENT**
Contenu validé par des **CHERCHEURS**

Articles, Vidéos, Diaporamas
AGENDA, ACTUALITÉS
événements, conférences, parutions scientifiques...

<http://culturesciences.chimie.ens.fr>

Classification Périodique

légende

masse atomique en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (1)

numéro atomique

nom

symbole (2)

notes : (1) basé sur le ^{12}C

(2) état physique du corps pur simple à 25°C et 1,013 bar :

Fe = solide ; O = gaz ; Br = liquide ; Te = préparé par synthèse

période	Classification Périodique																																														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																													
I	1 1,0 H Hydrogène			4 9,0 Be Béryllium														2 4,0 He Hélium																													
II	3 6,9 Li Lithium	4 9,0 Be Béryllium											5 10,8 B Bore	6 12,0 C Carbone	7 14,0 N Azote	8 16,0 O Oxygène	9 19,0 F Fluor	10 20,2 Ne Néon																													
III	11 23,0 Na Sodium	12 24,3 Mg Magnésium											13 27,0 Al Aluminium	14 28,1 Si Silicium	15 31,0 P Phosphore	16 32,1 S Soufre	17 35,5 Cl Chlore	18 39,9 Ar Argon																													
IV	19 39,1 K Potassium	20 40,1 Ca Calcium	21 45,0 Sc Scandium	22 47,9 Ti Titane	23 50,9 V Vanadium	24 52,0 Cr Chrome	25 54,9 Mn Manganèse	26 55,8 Fe Fer	27 58,9 Co Cobalt	28 58,7 Ni Nickel	29 63,5 Cu Cuivre	30 65,4 Zn Zinc	31 69,7 Ga Gallium	32 72,6 Ge Germanium	33 74,9 As Arsenic	34 79,0 Se Sélénium	35 79,9 Br Brome	36 83,8 Kr Krypton																													
V	37 85,5 Rb Rubidium	38 87,6 Sr Strontium	39 88,9 Y Yttrium	40 91,2 Zr Zirconium	41 92,9 Nb Niobium	42 95,9 Mo Molybdène	43 99 Tc Technétium	44 101,1 Ru Ruthénium	45 102,9 Rh Rhodium	46 106,4 Pd Palladium	47 107,9 Ag Argent	48 112,4 Cd Cadmium	49 114,8 In Indium	50 118,7 Sn Étain	51 121,8 Sb Antimoine	52 127,6 Te Tellure	53 126,9 I Iode	54 131,3 Xe Xénon																													
VI	55 132,9 Cs Césium	56 137,3 Ba Baryum	57 138,9 La Lanthane	72 178,5 Hf Hafnium	73 180,9 Ta Tantale	74 183,9 W Tungstène	75 186,2 Re Rhénium	76 190,2 Os Osmium	77 192,2 Ir Iridium	78 195,1 Pt Platine	79 197,0 Au Or	80 200,6 Hg Mercure	81 204,4 Tl Thallium	82 207,2 Pb Plomb	83 209,0 Bi Bismuth	84 210 Po Polonium	85 210 At Astat	86 222 Rn Radon																													
VII	87 223 Fr Francium	88 226 Ra Radium	89 227 Ac Actinium	<table border="1"> <tr> <td>58 140,1 Ce Cérium</td> <td>59 140,9 Pr Praséodyme</td> <td>60 144,2 Nd Néodyme</td> <td>61 145 Pm Prométhium</td> <td>62 150,4 Sm Samarium</td> <td>63 152,0 Eu Europium</td> <td>64 157,3 Gd Gadolinium</td> <td>65 158,9 Tb Terbium</td> <td>66 162,5 Dy Dysprosium</td> <td>67 164,9 Ho Holmium</td> <td>68 167,3 Er Erbium</td> <td>69 168,9 Tm Thulium</td> <td>70 173,0 Yb Ytterbium</td> <td>71 175,0 Lu Lutétium</td> </tr> <tr> <td>90 232,0 Th Thorium</td> <td>91 231,0 Pa Protactinium</td> <td>92 238,0 U Uranium</td> <td>93 237,0 Np Neptunium</td> <td>94 242 Pu Plutonium</td> <td>95 243 Am Américium</td> <td>96 247 Cm Curium</td> <td>97 247 Bk Berkélium</td> <td>98 251 Cf Californium</td> <td>99 254 Es Einsteinium</td> <td>100 253 Fm Fermium</td> <td>101 256 Md Mendélévium</td> <td>102 254 No Nobélium</td> <td>103 257 Lr Lawrencium</td> </tr> </table>																58 140,1 Ce Cérium	59 140,9 Pr Praséodyme	60 144,2 Nd Néodyme	61 145 Pm Prométhium	62 150,4 Sm Samarium	63 152,0 Eu Europium	64 157,3 Gd Gadolinium	65 158,9 Tb Terbium	66 162,5 Dy Dysprosium	67 164,9 Ho Holmium	68 167,3 Er Erbium	69 168,9 Tm Thulium	70 173,0 Yb Ytterbium	71 175,0 Lu Lutétium	90 232,0 Th Thorium	91 231,0 Pa Protactinium	92 238,0 U Uranium	93 237,0 Np Neptunium	94 242 Pu Plutonium	95 243 Am Américium	96 247 Cm Curium	97 247 Bk Berkélium	98 251 Cf Californium	99 254 Es Einsteinium	100 253 Fm Fermium	101 256 Md Mendélévium	102 254 No Nobélium	103 257 Lr Lawrencium
58 140,1 Ce Cérium	59 140,9 Pr Praséodyme	60 144,2 Nd Néodyme	61 145 Pm Prométhium	62 150,4 Sm Samarium	63 152,0 Eu Europium	64 157,3 Gd Gadolinium	65 158,9 Tb Terbium	66 162,5 Dy Dysprosium	67 164,9 Ho Holmium	68 167,3 Er Erbium	69 168,9 Tm Thulium	70 173,0 Yb Ytterbium	71 175,0 Lu Lutétium																																		
90 232,0 Th Thorium	91 231,0 Pa Protactinium	92 238,0 U Uranium	93 237,0 Np Neptunium	94 242 Pu Plutonium	95 243 Am Américium	96 247 Cm Curium	97 247 Bk Berkélium	98 251 Cf Californium	99 254 Es Einsteinium	100 253 Fm Fermium	101 256 Md Mendélévium	102 254 No Nobélium	103 257 Lr Lawrencium																																		

(H Bépa, chimie PCSI)