
Bioraffineries de deuxième génération utilisant la voie biochimique

Note de synthèse (25 février 2013)

Jean-Luc WERTZ



Document ValBiom – Gembloux Agro-Bio Tech

Document FARR-Wal – Avec le soutien de la Région Wallonne – DGO3/4





ValBiom soutient le développement durable et harmonieux des filières de valorisation non-alimentaire de la biomasse:

- en structurant et diffusant des informations scientifiques, neutres et objectives auprès de différentes audiences privées et publiques;
- en favorisant/organisant la rencontre entre tous les acteurs des filières existantes, en cours de développement ou potentielles;
- en apportant un support direct aux porteurs de nouveaux projets et aux acteurs établis;
- en accompagnant la structuration des nouvelles filières;
- en répondant aux questions de l'administration ou du pouvoir politique et en les sensibilisant aux enjeux des filières;
- en exerçant le rôle de facilitateur pour les industriels et/ou les consommateurs de certaines filières;
- en entretenant des relations avec d'autres institutions belges ou internationales poursuivant les mêmes objectifs.

La valeur ajoutée, tant économique qu'environnementale, visée par ValBiom repose essentiellement sur son positionnement indépendant et sur son approche intégrée des filières, de la production à la valorisation non-alimentaire sous forme d'énergie ou de produits biobasés.

Date d'édition	25/02/13
Version	0.1
Auteur	Jean-Luc Wertz
Comité de relecture	25/02/13

ValBiom produit ses meilleurs efforts pour que les informations contenues dans ce document soient le plus actuelles, complètes et correctes possible. Cependant, ValBiom ne peut en aucun cas être tenu responsable des conséquences qui découleraient de toute utilisation des informations contenues dans ce document et les inexactitudes éventuelles ne peuvent en aucun cas donner lieu à un quelconque engagement de sa responsabilité.

Table des matières

- 1. Introduction**
- 2. Procédés**
 - 2.1 Prétraitements de la biomasse lignocellulosique
 - 2.1.1 Introduction
 - 2.1.2 Traitement hydrothermique en phase liquide
 - 2.1.3 Fractionnement aux solvants organiques (organosolv)
 - 2.1.4 Explosion à la vapeur
 - 2.2. Hydrolyse et fermentation
- 3. Production d'éthanol cellulosique : études de cas**
 - 3.1 Abengoa
 - 3.2 DuPont
 - 3.3 Poet-DSM Advanced Biofuels
 - 3.4 Inbicon
 - 3.5 Mascoma
- 4. Production de produits biobasés : études de cas**
 - 4.1 Molécules dérivées des carbohydrates
 - 4.1.1 Introduction
 - 4.1.2 Zeachem
 - 4.1.3 Virent
 - 4.1.4 Gevo
 - 4.1.5 Avantium
 - 4.1.6 Amyris
 - 4.2 Lignine et dérivés de la lignine
 - 4.2.1 Introduction
 - 4.2.2 CIMV
 - 4.2.3 Lignol
 - 4.2.4 Borregaard
- 5. Conclusions et tendances**

1 Introduction

Le bioraffinage est le processus durable de transformation de la biomasse en produits biobasés (alimentation, produits chimiques et matériaux) et en bioénergie (biocarburants, électricité et chaleur). Il vise à optimiser la valorisation de tous les composants de la plante. On peut distinguer les bioraffineries axées sur la bioénergie et celles axées sur les produits biobasés.

Les bioraffineries de première génération sont celles qui emploient la biomasse alimentaire (sucre de canne, grains de maïs, huile végétale...) comme matière première tandis que celles de deuxième génération emploient la biomasse non alimentaire constituée principalement de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine comme matière première. Les bioraffineries de deuxième génération, encore appelées lignocellulosiques, partent d'une biomasse lignocellulosique qui inclut les résidus agricoles et forestiers, une fraction des déchets municipaux et les cultures énergétiques.

Deux voies principales existent pour convertir la biomasse lignocellulosique dans une bioraffinerie : la voie biochimique dans laquelle nous incluons la conversion catalytique directe comme les procédé d'Avantium et de Virent, et la voie thermochimique. Ce rapport est consacré à la voie biochimique. Cette voie comprend trois étapes principales

successives : le prétraitement de la biomasse, l'hydrolyse des polysaccharides et la fermentation des sucres obtenus de l'hydrolyse.

Ce rapport est divisé en quatre grandes parties :

1. Les procédés employés pour le prétraitement de la biomasse, l'hydrolyse et la fermentation.
2. Des études de cas pour la production d'éthanol.
3. Des études de cas pour la production de produits biobasés
4. Des conclusions et tendances

2 Procédés

2.1 Les prétraitements de la biomasse lignocellulosique

2.1.1 Introduction

De nombreux facteurs entravent la digestibilité enzymatique de la cellulose présente dans la biomasse.¹ Le but de tout prétraitement est d'altérer la structure du matériau lignocellulosique pour rendre la cellulose et les hémicelluloses plus accessibles aux enzymes qui convertissent les polysaccharides en sucres fermentescibles. Ce but est atteint (1) en dégradant les hémicelluloses et la lignine et en les éliminant partiellement, (2) en réduisant la cristallinité de la cellulose et (3) en augmentant la porosité du matériau lignocellulosique (**Figure 1**).²

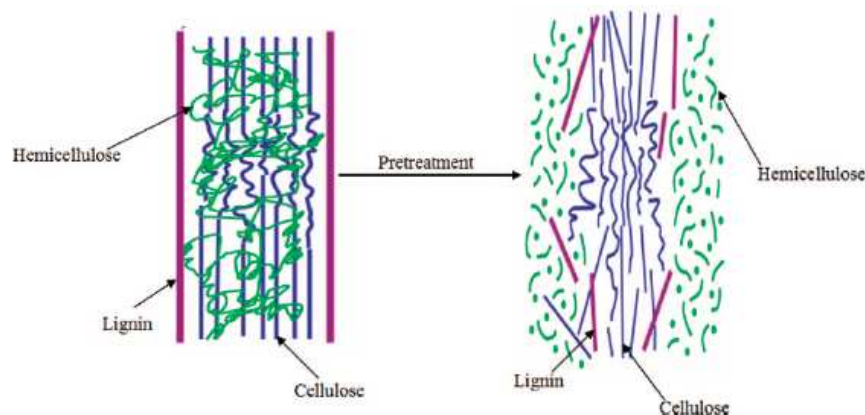


Figure 1 Illustration du rôle du prétraitement dans la conversion de la biomasse lignocellulosique en biocarburants et produits biobasés.³

Le prétraitement doit répondre aux exigences suivantes: (1) améliorer la formation de sucres ou l'aptitude à former des sucres ultérieurement par hydrolyse, (2) éviter la dégradation ou la perte de carbohydrates, (3) éviter la formation de coproduits qui sont des inhibiteurs à l'hydrolyse ultérieure, et (4) être économique.¹

On peut distinguer différentes catégories de prétraitement :

¹ N. MOSIER, C. WYMAN, B. DALE, R. ELANDER, Y.Y. LEE, M. HOLTZAPPLE and M. LADISCH, *Biores. Technol.* **96**, 673, 2005 in

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852404002536>

² P. HARMSSEN, W. HUIJGEN, L. BERMUDEZ and R. BAKKER, *Literature Review of Physical and Chemical Pretreatment Processes for Lignocellulosic Biomass*, Wageningen UR Food & Biobased T-Research, 2010 in

http://www.biomassandbioenergy.nl/filesdwnld/Literature%20review_FBR.pdf

³ P. KUMAR, D.M. BARRETT, M.J. DELWICHE and P. STROEVE, *Ind. Eng. Chem. Res.* **48**, 3713, 2009 in <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie801542g>

- les prétraitements physiques impliquant un broyage ou une radiation haute énergie ;
- les méthodes chimiques faisant intervenir l'eau chaude (traitements hydrothermiques), les acides dilués ou concentrés, les bases, les solvants organiques (procédés organosolv), les agents oxydants et les liquides ioniques ;
- les méthodes physico-chimiques telles que l'explosion à la vapeur, les traitements à l'ammoniac et la torréfaction ;
- les méthodes biologiques.^{2,4}

Parmi toutes ces méthodes de prétraitement, le traitement hydrothermique, les solvants organiques, l'explosion à la vapeur offrent un intérêt particulier et feront l'objet d'une présentation plus détaillée dans la suite de ce chapitre.

2.1.2 Traitement hydrothermique en phase liquide

Les traitements hydrothermiques en phase liquide se réfèrent à l'utilisation de l'eau sous son état liquide, et de la chaleur pour traiter la biomasse lignocellulosique.⁵ Ces traitements sont désignés par les termes suivants : autohydrolyse, hydrothermolyse, et fractionnement ou solvolysse ou aquasolv à l'eau ou à l'eau/vapeur.⁶

La solvolysse par de l'eau chaude liquide compressée met en contact l'eau avec la biomasse pendant maximum 15 minutes à des températures de 200-230°C.^{1,2} Entre 40 et 60 % de la biomasse est dissoute dans ce procédé, avec élimination de 4-22 % de la cellulose, de 35-60 % de la lignine et de toutes les hémicelluloses.

Les prétraitements à l'eau chaude liquide sont à la fois favorisés et défavorisés par la scission des substitutions *O*-acétyle et acide uronique des hémicelluloses à l'origine d'acide acétique et d'autres acides organiques.¹ La libération de ces acides favorise la catalyse de la formation et l'élimination d'oligosaccharides. Cependant, les polysaccharides et spécialement les hémicelluloses peuvent être hydrolysés jusqu'à la formation de sucres monomériques qui sont ensuite partiellement dégradés en aldéhydes en présence d'acide. Ces aldéhydes, principalement le furfural en provenance des pentoses et le 5-hydroxyméthylfurfural en provenance des hexoses, sont des inhibiteurs dans la fermentation microbienne (**Figure 2**).

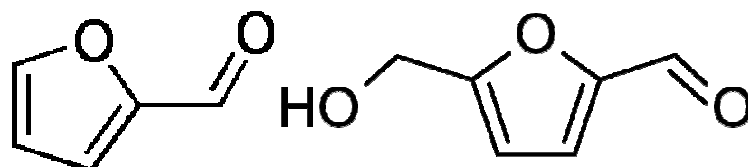


Figure 2 Furfural (à gauche) et 5-hydroxyméthylfurfural (à droite)

Il existe trois configurations de réacteurs pour un traitement en phase liquide : co-courant, contre-courant et en écoulement continu. Dans les prétraitements en co-courant, la boue de biomasse/eau est chauffée à une température de 140-180°C et le temps de séjour est de 15-20 min. La configuration contre-courant est conçue pour faire

⁴ N. KAUSHIK, S. BISWAS and P.R. BASAK, New Generation Biofuels-Technology and Economic Perspectives, 2010 in

http://www.tifac.org.in/index.php?view=article&catid=120%3Apublication-bioprocess-a-biorproducts&id=773%3Anew-generation-biofuels-technology-a-economic-perspectives&tmpl=component&print=1&page=&option=com_content&Itemid=1380

⁵ H. BOUSSARSAR, Thèse dans <http://ebureau.univ-reims.fr/slide/files/quotas/SCD/theses/exl-doc/GED00000958.pdf>

⁶ H.H. YOON, Korean J. Chem. Eng. **15**, 631, 1998 in <http://www.springerlink.com/content/800662041m04q366>

circuler l'eau et la biomasse en sens opposé tout au long du réacteur. Dans le réacteur en écoulement continu, l'eau chaude liquide (température de 180-220°C et pression de 24-28 bar) traverse un lit fixe de matériau lignocellulosique pour hydrolyser et dissoudre des composants lignocellulosiques et les transporter en dehors du réacteur.

La société danoise Inbicon, filiale du groupe Dong Energy, qui détient le plus grand pilote de démonstration d'éthanol cellulosique en Europe, a développé un prétraitement hydrothermique breveté qui est intégré dans un procédé comportant trois stades : le conditionnement mécanique de la biomasse, le prétraitement hydrothermique et l'hydrolyse enzymatique.⁷ Durant le prétraitement, la biomasse est mélangée en continu avec de l'eau liquide et chauffée à 180-200°C pour 5-15 min afin de détruire la lignine et rendre la cellulose accessible aux enzymes. Le procédé fonctionne à haute teneur en matière sèche (30-40 %) de manière à minimiser la consommation en eau et en énergie.

En résumé, les prétraitements hydrothermiques en phase liquide ont pour effet de fortement diminuer la teneur en hémicelluloses, d'altérer la structure de la lignine mais peuvent favoriser la formation d'inhibiteurs de fermentation.

2.1.3 Fractionnement aux solvants organiques (organosolv)

Les procédés de prétraitement organosolv utilisent un solvant organique ou des mélanges de solvants organiques avec de l'eau pour éliminer la lignine avant l'hydrolyse enzymatique de la fraction cellulosique.² Outre l'élimination de la lignine, l'hydrolyse des hémicelluloses se produit avec comme conséquence une meilleure digestibilité de la cellulose. Des solvants habituels pour ces procédés incluent l'éthanol, le méthanol, l'acétone, l'éthylène glycol et des acides organiques. Les températures employées peuvent atteindre 200°C, mais des températures inférieures peuvent être suffisantes en fonction notamment du type de biomasse et de l'usage d'un catalyseur.

Développés originellement dans les années 1980-1990 comme une alternative respectueuse de l'environnement aux procédés Kraft et sulfite, ces procédés ont connu récemment un regain d'intérêt suite au développement des bioraffineries.

Les principales réactions durant les procédés organosolv sont l'hydrolyse des liaisons éther dans la lignine et des liaisons hémicelluloses-lignine.⁸ Les liaisons α -aryl éther facilement hydrolysables sont plus facilement rompues, mais il est vraisemblable que les liaisons β -aryl éther soient scindées dans les conditions de nombreux procédés. Des composés modèles ont montré que les scissions des liaisons α -aryl éther sont favorisées en particulier lorsqu'elles se produisent dans une unité de lignine contenant un groupe hydroxyle libre en position para. Dans ce cas, la formation d'une méthylène quinone comme intermédiaire est possible (**Figure 3**). Autrement, une réaction de substitution nucléophile se produit à la position benzilique (**Figure 4**). En présence d'un acide, l'hydrolyse des liaisons benzyl éther est facilitée par catalyse acide comme le montre la **Figure 4**.

⁷ Inbicon, *Hydrothermal Pretreatment*
http://www.inbicon.com/Technologies/Hydrothermal_pretreatment/Pages/Hydrothermal%20pretreatment.aspx

⁸ T.J. MCDONOUGH, *The chemistry of organosolv delignification*, IPST Technical Paper Series Number 455, 1992 in <http://smartech.gatech.edu/bitstream/handle/1853/2069/tps-455.pdf?sequence=1>

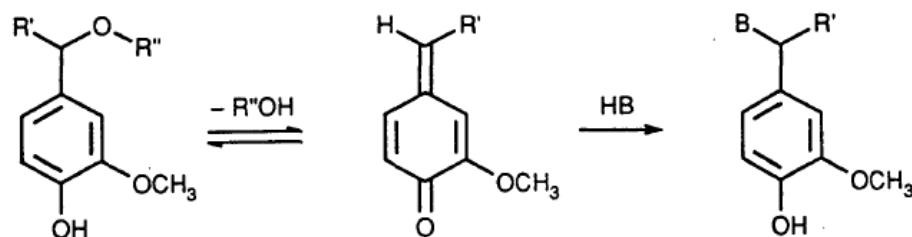


Figure 3 Rupture solvolytique d'une liaison phénolique α -aryl éther via une méthylène quinone comme intermédiaire. B = OH, OCH₃⁸

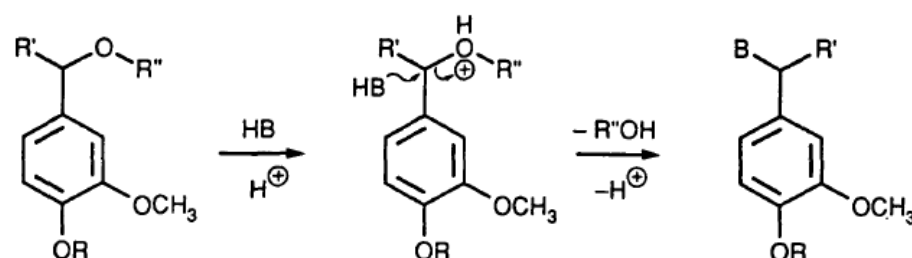


Figure 4 Rupture solvolytique d'une liaison α -aryl éther par substitution nucléophile. R = H or CH₃; B = OH, OCH₃, etc.⁸

Quelques procédés organosolv importants sont résumés au **Tableau 1**.

Tableau 1 Quelques procédés organosolv rencontrés

Nom du procédé	Système solvant
Asam	Eau + sulfure alcalin
Organocell	Eau + hydroxyde de sodium + méthanol
Alcell (APR)	Eau + éthanol
Milox	Eau + acide formique + peroxyde d'hydrogène
Acetosolv	Eau + acide acétique + acide chlorhydrique
Acetocell	Eau + acide acétique
Formacell	Eau + acide acétique + acide formique
Formasolv	Eau + acide formique + acide chlorhydrique

La société canadienne Lignol utilise l'ancien procédé organosolv Alcell (eau + éthanol) modifié en « Alcell Plus » pour produire, à partir de biomasse lignocellulosique, de l'éthanol et des produits chimiques incluant de la lignine.⁹

La société française CIMV utilise l'ancien procédé organosolv Formacell (eau + acide acétique + acide formique) pour le fractionnement de la biomasse lignocellulosique.¹⁰ Le procédé CIMV permet d'obtenir de la lignine, de la cellulose et du sirop de sucres C5 (à 5 atomes de carbone). Le cœur du concept de bioraffinerie développée par le projet européen Biocore est le procédé organosolv de CIMV. Pour tester et valider son procédé, CIMV dispose d'un pilote à Pomacle dans la Marne depuis 2006 (**Figure 5**).

⁹ <http://www.lignol.ca>

¹⁰ <http://www.cimv.fr/cimv/mot-des-fondateurs.html>



Figure 5 Pilote CIMV à Pomacle près de Reims. ©CIMV

En résumé, les traitements organosolv permettent d'éliminer la lignine majoritairement et les hémicelluloses dans une moindre mesure, sans former de produits inhibiteurs.

2.1.4 Explosion à la vapeur

L'explosion à la vapeur est un procédé thermo-chimique qui permet de briser la structure des matériaux lignocellulosiques par les actions combinées de la chaleur apportée par la vapeur et du cisaillement appliqué au matériau lors du retour à la pression atmosphérique.¹¹

L'explosion à la vapeur comprend deux phases successives : le vapocraquage et la décompression explosive. La première phase consiste à faire pénétrer de la vapeur sous haute pression à l'intérieur de la structure du matériau. Ainsi, la vapeur se condense et mouille la surface du matériau. La décompression explosive, quant à elle, est provoquée par une chute brutale de pression entraînant la revaporisation d'une partie de l'eau de condensation présente dans le matériau. L'explosion à la vapeur est typiquement initiée à une température de 160-260 °C pendant quelques secondes à quelques minutes avant que le matériau ne soit exposé à la pression atmosphérique.⁴ Les deux paramètres contrôlant l'explosion à la vapeur sont la température de réaction et le temps de séjour.

Dans la phase de vapocraquage, l'eau condensée initie l'hydrolyse des groupements acétyles et méthylglucuroniques présents dans les hémicelluloses. Les acides acétique et glucuronique ainsi libérés diminuent le pH du milieu et catalysent la dépolymérisation des hémicelluloses. L'application de conditions plus drastiques permet la formation de monosaccharides tout en augmentant la concentration en furfural et hydroxyméthylfurfural, qui sont des inhibiteurs de fermentation. Dans le second stade, la décompression explosive entraîne l'évaporation instantanée de l'eau condensée à l'intérieur de la structure. Cette expansion de la vapeur d'eau exerce une force de cisaillement sur la structure avoisinante. Si la force de cisaillement est suffisamment grande, la vapeur causera la rupture mécanique des structures lignocellulosiques. Les effets combinés des deux stades incluent la modification des propriétés physiques du matériau, l'hydrolyse des hémicelluloses, et la modification de la structure chimique de la lignine, facilitant ainsi leur extraction.

¹¹ N. JACQUET, *Impact de la steam explosion et de l'homogénéisation sur les propriétés physicochimiques et l'hydrolyse enzymatique de la cellulose*, Thèse de doctorat, Gembloux, 2012

Un exemple d'un pilote d'explosion à la vapeur a été développé par Gembloux Agro-Bio Tech (**Figure 6**).¹² Durant l'étape de décompression, la matière est éjectée du réacteur et est récupérée au niveau d'un éclateur.

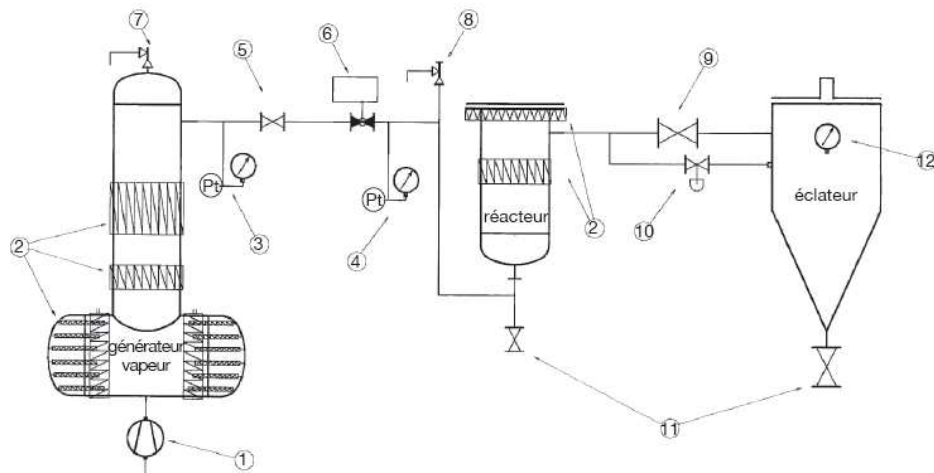


Figure 6 DESSUS Schéma général d'une installation d'explosion à la vapeur comprenant un générateur de vapeur, un réacteur et un éclateur telle qu'elle a été développée à Gembloux Agro-Bio Tech. 1. Pompe haute pression. 2. Colliers chauffants. 3. Mesures de pression et de température du générateur. 4. Mesures de pression et de température du réacteur. 5. Vanne d'isolement. 6. Vanne de mise en charge. 7. Soupape de sécurité du générateur. 8. Soupape de sécurité du réacteur. 9. Vanne d'éclatement. 10. Vanne de purge lente; 11. Vannes de récupération des produits. 12. Manomètre éclateur.¹² **DESSOUS** Photographie de l'équipement d'explosion à la vapeur à Gembloux Agro-Bio Tech (Reproduced by courtesy of Nicolas JACQUET, GxABT)

En résumé, l'explosion à la vapeur permet principalement de dégrader les hémicelluloses, d'altérer la structure de la lignine, mais peut favoriser la formation d'inhibiteurs de fermentation.

¹² N. JACQUET, C. VANDERGHEM, C. BLECKER et M. PAQUOT, *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* **14**, 561, 2010 in <http://popups.ulg.ac.be/Base/document.php?id=6226>

2.2. Hydrolyse et fermentation

La biomasse lignocellulosique peut être convertie en biocarburants et en produits biobasés par de multiples procédés qui tombent dans deux catégories principales : la conversion biochimique (incluant ici la conversion catalytique directe) et la conversion thermochimique. La conversion thermochimique, qui fait appel notamment à la gazéification et la pyrolyse, fera l'objet d'un autre rapport.

La conversion biochimique se produit à des températures plus basses et des vitesses de réaction plus basses que la conversion thermochimique.¹³ Elle commence généralement par un prétraitement de la biomasse pour décomposer le matériau lignocellulosique et améliorer l'accessibilité enzymatique et chimique. Le prétraitement est suivi classiquement par l'hydrolyse de la cellulose en sucres fermentescibles. Il y a deux types principaux d'hydrolyse : enzymatique/ microbien (le plus courant) et acide (dilué ou concentré). Les sucres fermentables obtenus par hydrolyse peuvent alors être fermentés en éthanol ou en produits biobasés en employant des microorganismes natifs ou modifiés génétiquement. Les hexoses (sucres à 6 carbones), tels que le glucose, le galactose et le mannose, peuvent être facilement fermentés par de nombreux microorganismes d'origine naturelle, mais les pentoses (sucres à 5 carbones), tels que le xylose et l'arabinose, sont fermentés par peu d'espèces natives, et habituellement à faible rendements. Le développement d'espèces recombinantes a résulté dans des bactéries et des levures capables de co-fermenter les hexoses et les pentoses en éthanol et autres produits biobasés avec des rendements élevés. Les schémas de conversion de la biomasse impliquant une hydrolyse enzymatique ou microbienne comprennent des quatre transformations à caractère biologique : la production de cellulases, l'hydrolyse de la cellulose, la fermentation des hexoses et la fermentation des pentoses. Quatre configurations de procédé proposées pour les transformations biologiques diffèrent par leur degré d'intégration : hydrolyse et fermentation séparées (SHF), saccharification et fermentation simultanée (SSF), saccharification et co-fermentation simultanées et bioprocessing consolidé (CBP)- ce dernier représentant la production de cellulases, l'hydrolyse et la fermentation des hexoses et pentoses en une seule étape (**Figure 7**).

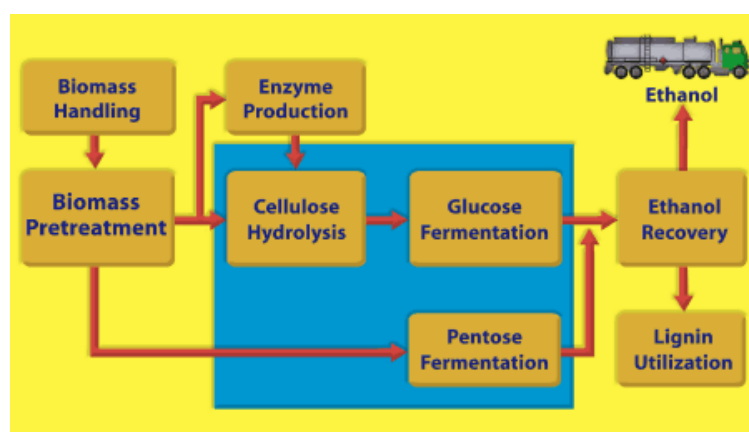


Figure 7 Diagramme de fabrication de bioéthanol utilisant une hydrolyse enzymatique et une fermentation séparées (SHF)¹⁴

¹³ A. DEMIRBAS, Biorefineries, Springer, 2010 dans <http://www.springerlink.com/content/xl21819684u15714>

¹⁴ US Department of Energy, Energy Efficiency and Renewable Energy, *ABC's of Biofuels*, 2011 dans http://www1.eere.energy.gov/biomass/m/abc_biofuels.html

Dans la configuration SHF, les étapes d'hydrolyse et de fermentation des hexoses et des pentoses sont réalisées séparément ce qui offre au procédé une certaine flexibilité. Dans la configuration SSF, l'hydrolyse enzymatique et la fermentation des hexoses sont réalisées simultanément dans un même réacteur tandis que dans la configuration SSCF, l'hydrolyse enzymatique et la fermentation des hexoses et des pentoses sont réalisées simultanément dans un même réacteur. Le CBP intègre en plus la production de cellulase dans une seule étape.

3 Production d'éthanol cellulosique : étude de cas

3.1 Abengoa

Cette société espagnole multidisciplinaire (secteurs de l'énergie et de l'environnement) joue un rôle important dans le développement d'énergies alternatives (alternatives bio et solaire) depuis plusieurs années.¹⁵

Abengoa possède deux unités pilote de production d'éthanol à partir de biomasse lignocellulosique par un procédé d'**hydrolyse enzymatique** : l'une au Nebraska, USA et l'autre à Salamanque, Espagne.^{16, 17}

Sur la base de son expérience avec ses pilotes, Abengoa a comme projet la construction d'une bioraffinerie commerciale produisant de l'éthanol à partir de biomasse à Hugoton, Kansas, USA. La bioraffinerie d'une capacité annuelle de 95 millions de litres (1 gallon=3,785 litres) et de 75 megawatts (MW) d'électricité par cogénération devrait être en mesure de produire fin 2013 ou début 2014.^{18, 19, 20, 21} Les 25 millions de gallons seront produits à partir d'environ 350.000 tonnes de biomasse annuellement. L'installation d'un coût de 450 millions de dollars, utilisera un procédé d'hydrolyse enzymatique pour produire, outre de l'éthanol, de la lignine et de l'alimentation pour animaux.

3.2 DuPont Cellulosic Ethanol

En 2011, DuPont a acheté la société danoise Danisco dont la filiale Genencor était le deuxième fournisseur mondial d'enzymes industrielles. DuPont devenait ainsi le numéro un mondial dans le marché des biotechnologies.²²

En novembre 2012, DuPont a lancé les travaux de sa bioraffinerie d'éthanol cellulosique située à Nevada dans l'Iowa (USA).²³ L'usine d'une capacité annuelle de 30 millions de gallons (100 millions de litres) d'éthanol cellulosique devrait être terminée pour la mi-2014. La biomasse utilisée comme matière première sera des résidus de maïs consistant de tiges et feuilles de maïs. Cette première installation commerciale nécessitera un investissement de 7 dollars par gallon de capacité annuelle (soit 210 millions de dollars

¹⁵ <http://www.abengoa.com/web/en/compania/index.html>

¹⁶ http://www.abengoa.com/web/en/noticias_y_publicaciones/noticias/historico/2011/02_febrero/bio_20110217.html

¹⁷ http://www.abengoa.com/web/en/innovacion/casos_exito/

¹⁸ http://www.abengoabioenergy.com/web/en/2g_hugoton_project/

¹⁹ <http://www.sustainablebusiness.com/index.cfm/go/news.display/id/19603>

²⁰ <http://news.usa.siemens.biz/press-release/abengoa/siemens-support-abengoas-hybrid-biorefinery-project-kansas>

²¹ http://www.epa.gov/region07/air/nsr/archives/2011/draftpermits/abengoa_draft_psd_permit.pdf

²² <http://www.lefigaro.fr/flash-eco/2011/05/16/97002-20110516FILWWW00690-dupont-met-la-main-sur-danisco.php>

²³ <http://www2.dupont.com/media/en-us/news-events/corporate-news-releases.html>

pour la capacité prévue). DuPont passera des contrats avec plus de 500 fermiers locaux pour réunir, stocker et fournir plus de 375.000 tonnes sèches de rafles de maïs par an à son usine du Nevada. Les résidus de maïs seront collectés dans un rayon d'environ 50 kilomètres de la bioraffinerie et cultivés sur une surface d'environ 75.000 hectares. Pour la conversion de la biomasse lignocellulosique, DuPont a développé une **solution enzymatique** efficace, l'Accellerase® TRIO (un complexe de cellulases, hémicellulases et β -glucosidases).^{24, 25} Outre les 60 emplois directs dans l'usine, plus de 150 personnes seront impliquées de manière saisonnière dans l'approvisionnement des rafles à chaque récolte.

Le groupe américain travaille également sur d'autres matières premières pour produire de l'éthanol cellulosique comme le switchgrass (panic érigé). Il développe actuellement un nouveau procédé sur son unité de démonstration de Knoxville (Tennessee), qu'il opère conjointement avec l'Université de Tennessee.²⁶

3.3 POET-DSM Advanced Biofuels

La société américaine POET est le plus grand producteur de bioéthanol aux Etats-Unis. DSM est une société néerlandaise d'envergure internationale axée sur la science et active dans les domaines de la santé, de la nutrition et des matières. DSM a une position de leader dans les technologies de conversion (**levure et enzymes**) de la biomasse lignocellulosique en éthanol, et peut co-fermenter tous les sucres C6 et C5 (xylose et arabinose).²⁷

En janvier 2012, POET et DSM ont annoncé la création d'une coentreprise, POET-DSM Advanced Biofuels, en vue de la production d'éthanol cellulosique.²⁸ Une bioraffinerie d'éthanol cellulosique, qui partira de déchets de plants de maïs comme matières premières, est en cours de construction à Emmetsburg, Iowa et devrait être terminée fin 2013. L'installation à l'échelle commerciale aura une capacité annuelle d'environ 80 millions de litres. Le procédé comprend un prétraitement avec explosion à la vapeur pour la libération des sucres, suivi de la conversion de ces sucres en éthanol via des technologies exclusives dans le domaine des enzymes et des levures.

3.4 Inbicon

La société danoise Inbicon, filiale du groupe danois Dong Energy, opère à Kalundborg, Danemark, une usine de démonstration d'éthanol cellulosique qui est la plus grande d'Europe. Le cœur de la technologie d'Inbicon est un procédé à trois stades : le conditionnement mécanique de la biomasse, le prétraitement hydrothermique et l'**hydrolyse enzymatique**.²⁹

L'usine de Kalundborg a la capacité de convertir 4 tonnes de paille par heure, l'équivalent de 30.000 tonnes par an.³⁰ La production annuelle est de 5,4 millions de litres d'éthanol par an (1,4 millions de gallons) auxquels s'ajoutent 11.400 tonnes de pellets de lignine

²⁴ <http://biosciences.dupont.com/global-challenges/energy/>

²⁵ http://www.accelerbase.com/fileadmin/user_upload/Documents/AccelleraseTrioProductLit01.pdf

²⁶ <http://formule-verte.com/dupont-produira-de-lethanol-cellulosique-dans-nevada/>

²⁷ <http://www.poetdsm.com/>

²⁸

[http://www.romandie.com/news/archives/DSM annonce une coentreprise pour la production de bioethanol cellulosique230120122001.asp?](http://www.romandie.com/news/archives/DSM_annonce_une_coentreprise_pour_la_production_de_bioethanol_cellulosique230120122001.asp?)

²⁹ <http://www.inbicon.com/Technologies/Pages/Technologies.aspx>

³⁰

[http://www.inbicon.com/Biomass%20Refinery/Pages/Inbicon Biomass Refinery at Kalundborg.aspx](http://www.inbicon.com/Biomass%20Refinery/Pages/Inbicon_Biomass_Refinery_at_Kalundborg.aspx)

pour la production d'énergie et 13.900 tonnes de mélasse constituée de sucres en C5 pour l'alimentation animale. Les enzymes sont fournies par Danisco Genencor (maintenant DuPont), Novozymes et DSM. Le coût total de la construction a été de 54 millions d'euros.

Dong Energy a conclu un contrat avec le pétrolier norvégien Statoil, qui achètera les 5 premiers millions de litres d'éthanol cellulosique d'Inbicon.^{31, 32}

3.5 Mascoma

En janvier 2011, le groupe pétrolier texan Valero investissait dans la jeune société américaine de biocarburants de deuxième génération Mascoma, qui utilise un procédé **consolidated bioprocessing** (CBP) apte à réaliser des économies de coût dans la production de carburants et produits chimiques renouvelables.^{33, 34} Mascoma développe des levures et des bactéries génétiquement modifiées qui convertissent la biomasse lignocellulosique en éthanol cellulosique.³⁵ En 2010, Mascoma avait acheté SunOpta BioProcess Inc. (SBI), une société active dans la préparation de fibres et le prétraitement par explosion à la vapeur.^{36, 37}

En 2009, la société avait commencé la production d'éthanol cellulosique à partir de copeaux de bois dans son usine de démonstration à Rome dans l'état de New York, USA, utilisant son procédé CBP.^{38, 39}

4 Production de produits biobasés : étude de cas

Le développement des bioraffineries poursuit deux buts stratégiques : le remplacement du pétrole par de la biomasse renouvelable et la mise en place d'une forte économie biobasée.⁴⁰ La production de biocarburants devrait permettre d'économiser des quantités importantes de pétrole. Mais malgré ses volumes élevés, le carburant est un produit à relativement basse valeur ajoutée. En conséquence, une bioraffinerie ne produisant que des biocarburants est difficilement économiquement viable. Les produits chimiques biobasés à haute valeur ajoutée et bas volume fournissent l'incitant financier nécessaire à l'expansion de l'industrie du bioraffinage.

4.1 Molécules issues de sucres

4.1.1 Introduction

En 2004, le Département américain de l'Energie (DOE) identifia douze molécules plateformes particulièrement prometteuses qui peuvent être produites à partir de sucres

³¹ http://www.biofuelstp.eu/cell_ethanol.html#inbicon

³² http://www.inbicon.com/sitecollectiondocuments/pdf/kacelle/kacelle_brochure.pdf

³³ <http://www.greentechmedia.com/articles/read/valero-invests-in-mascoma-have-biofuels-hit-the-tipping-point/>

³⁴ <http://www.greenunivers.com/2011/09/de-laudace-mascoma-biocarburants-va-tenter-la-bourse-63393/>

³⁵ http://www.mascoma.com/pages/sub_business02.php

³⁶ <http://investor.sunopta.com/releasedetail.cfm?ReleaseID=503966>

³⁷ <http://www.proactiveinvestors.com/companies/news/8055/sunopta-sells-sunopta-bioprocess-to-mascoma-for-51m--8055.html>

³⁸ <http://nextbigfuture.com/2009/05/major-breakthroughs-towards-cellulostic.html>

³⁹ http://mascoma.com/pages/sub_cellethanol04.php

⁴⁰ J.J. BOZELL and G.R. PETERSON, Green Chem. **12**, 539, 2010 in <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chin.201028264/full>

issus de la biomasse via des conversions biologiques ou chimiques.⁴¹ Les douze molécules plateformes peuvent être ultérieurement transformées en produits chimiques et matériaux biobasés à haute valeur ajoutée. Les douze molécules plateformes issues de sucres sont :

- Des 1,4-diacides (acides succinique, fumarique et malique) (C4)

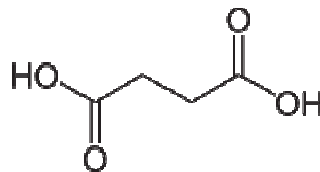


Figure 8 Acide 1,4 succinique

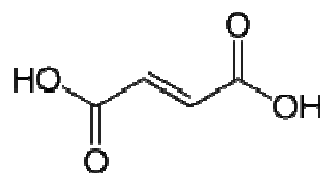


Figure 9 Acide fumarique

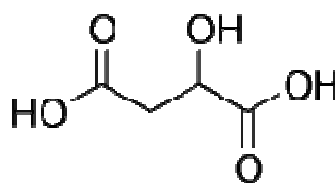


Figure 10 Acide malique

- L'acide 2,5-furane dicarboxylique (C6)

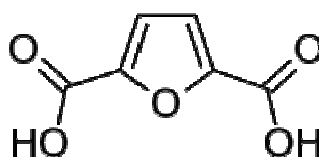


Figure 11 Acide 2,5 furane dicarboxylique

- L'acide 3-hydroxypropionique (C3)

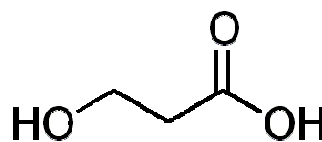


Figure 12 Acide 3-hydroxypropionique

- L'acide aspartique

⁴¹ US Department of Energy, *Top Value Added Chemicals from Biomass*, 2004 in <http://www1.eere.energy.gov/biomass/pdfs/35523.pdf>

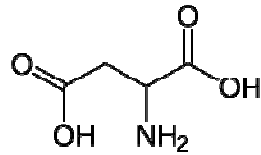


Figure 13 Acide aspartique

- L'acide glucarique ou saccharique (C6)

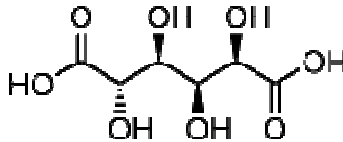


Figure 14 Acide glucarique

- L'acide glutamique

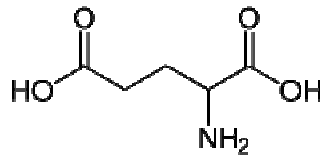


Figure 14 Acide glutamique

- L'acide itaconique ou méthylène-2-succinique (C5)

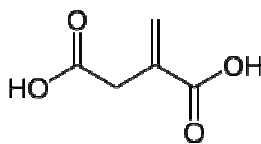


Figure 15 Acide itaconique

- L'acide lévulinique (C5)

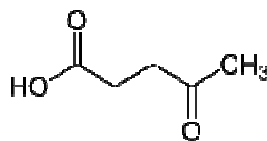


Figure 16 Acide lévulinique

- Le 3-hydroxybutyrolactone ou 3-hydroxy-γ-butyrolactone (C4)

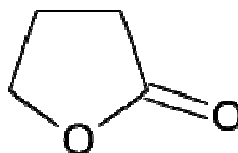


Figure 17 Structure de la γ-butyrolactone, hétérocycle à 4 atomes de carbone

- Le glycérol (C3)

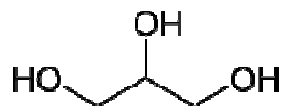


Figure 18 Glycérol

- Le sorbitol (C6)

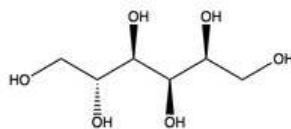


Figure 19 Sorbitol

- Le xylitol (C5) /arabinitol ou arabitol (C5)

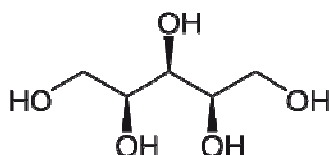


Figure 20 Xylitol

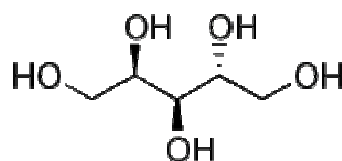


Figure 21 Arabinitol

Depuis le rapport du DOE, des progrès considérables ont été réalisés dans l'utilisation des carbohydrates pour la production de produits biobasés. En 2010, Bozell et al.⁴² ont présenté une remise à jour des molécules plateformes les plus prometteuses obtenues à partir de carbohydrates. La liste revisitée incluait :

- L'éthanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)
- Les furanes (furfural, hydroxyméthylfurfural et acide 2,5-furane dicarboxylique)

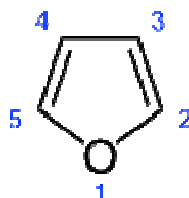


Figure 22 Furane et numérotation des atomes du cycle

- Le glycérol et ses dérivés (Figure 18)
- Les hydrocarbures dont l'isoprène

⁴² J.J. BOZELL and G.R. PETERSON, Green Chem. **12**, 539, 2010 in <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chin.201028264/full>

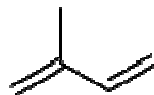


Figure 23 Isoprène

- L'acide lactique

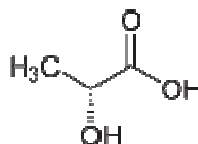


Figure 24 Acide lactique

- L'acide succinique (Figure 8)
- L'acide/aldéhyde hydroxypropionique (Figure 12)
- L'acide lévulinique (figure 16)
- Le sorbitol (Figure 19)
- Le xylitol (Figure 20)

4.1.2 Zeachem

La société américaine Zeachem a développé une plateforme de bioraffinerie lignocellulosique capable de produire de l'éthanol, des carburants et des produits chimiques. La société utilise une combinaison hybride de procédés biochimiques et thermochimiques.

Après le fractionnement de la biomasse, les sucres en C5 et C6 sont envoyés à la fermentation où une bactérie acétogène est utilisée pour fermenter les sucres en **acide acétique** sans production de CO₂. L'acide acétique est converti en ester qui peut ensuite être transformé en éthanol avec de l'hydrogène. Pour obtenir l'hydrogène nécessaire à la transformation de l'ester en éthanol, Zeachem prend la lignine issue du prétraitement et la gazéifie pour obtenir un syngas riche en hydrogène. L'hydrogène est ensuite séparé du syngas pour l'hydrogénation de l'ester.

La technologie de Zeachem permet de produire de multiples produits chimiques et carburants à chaînes carbonées différentes :

- Chaîne C2 : acide acétique produit par son organisme C2 actuel, acétate d'éthyle, éthanol, éthylène, éthylène glycol.
- Chaîne C3 : acide lactique produit par son organisme C3, propylène glycol, acide acrylique et esters, acide propionique, propylène, acide méthacrylique et esters, diluant.
- Chaîne C4 : butanol.
- Chaîne C6 : hexanol et hexène.

En juin 2011, Zeachem a annoncé un accord de développement commun sur plusieurs années avec Procter & Gamble.⁴³ L'accord permettra d'accélérer le développement de la plateforme de produits de Zeachem au-delà de C2.

⁴³ Zeachem, 2011 in <http://www.zeachem.com/press/pressrelease060111.php>

4.1.3 Virent

Virent commercialise une technologie innovante qui transforme catalytiquement un grand nombre de sucres issus de la biomasse en molécules d'**hydrocarbures** (C_nH_m) telles que celles produites dans une raffinerie de pétrole.⁴⁴ Le procédé peut convertir aussi bien des matières premières conventionnelles de la première génération (amidon de maïs, canne à sucre, betterave sucrière) que des matières premières lignocellulosiques de la deuxième génération.

Le procédé **BioForming**[®] développé par Virent est basé sur la combinaison du reformage en phase aqueuse (APR pour aqueous phase reforming), au cœur du procédé, avec des procédés catalytiques conventionnels modifiés.

L'étape de reformage en phase aqueuse utilise des catalyseurs hétérogènes pour réduire le contenu en oxygène des sucres. Les réactions dans l'étape d'APR incluent : le reformage pour générer de l'hydrogène, la déshydrogénation des alcools/l'hydrogénation des carbonyles, des réactions de désoxygénation, l'hydrogénolyse et la cyclisation.

Le produit de l'étape APR est un mélange d'intermédiaires chimiques comprenant des alcools, des cétones, des acides, des furanes, des paraffines et autres hydrocarbures oxygénés.

Les intermédiaires chimiques de l'étape APR peuvent être convertis sur un catalyseur ZSM-5 (une zéolithe) modifié en une essence à haut octane qui a une teneur élevée en aromatiques. Ils peuvent aussi être convertis en certains hydrocarbures (distillats) via une étape de condensation suivie par un hydrotraitement conventionnel.

En juin 2011, Virent a annoncé qu'elle avait produit avec succès du paraxylène (PX, un précurseur direct de l'acide téréphtalique) à partir de sucres d'origine végétale.⁴⁵ Cette molécule de paraxylène, associée à l'éthylène glycol biobasé déjà disponible, devrait permettre la fabrication de PET 100 % biobasé et notamment de bouteilles en PET 100 % biobasé.

En décembre 2011, Coca-Cola a annoncé des partenariats avec Virent, Gevo et Avantium en vue du développement de solutions commerciales pour les bouteilles en plastique PET produites uniquement à partir de plantes.⁴⁶ En juin 2012, Coca-Cola, Ford Motor, Heinz, Nike et Procter & Gamble ont décidé de collaborer pour accélérer le développement et l'emploi de matériaux en PET 100 % biobasés dans leurs produits.

4.1.4 Gevo

La société américaine Gevo est spécialisée dans les produits chimiques et carburants renouvelables. L'entreprise développe des alternatives biobasées aux produits dérivés du pétrole en employant une combinaison de biologie synthétique et de chimie. Elle envisage de produire de l'**isobutanol**, une molécule plateforme pour les carburants liquides et le marché pétrochimique. L'isobutanol a de nombreuses applications comme solvant et comme essence de base. Il peut aussi être transformé en kérosène et en matières premières pour la production de caoutchouc synthétique, plastiques et polyesters. La technologie de Gevo a été conçue pour convertir des usines existantes d'éthanol.

Gevo a développé une technologie basée sur une méthode de **fermentation** exclusive qui repose sur un biocatalyseur innovant (levure génétiquement modifiée⁴⁷), et la séparation efficace de l'isobutanol. La technologie est conçue pour permettre la production

⁴⁴ <http://www.virent.com/technology/bioforming/>

⁴⁵ Virent, Press release, 2011 in http://www.virent.com/News/press/06-06-11_Virent_Makes_Paraxylene.pdf

⁴⁶ Coca-Cola, 2011 in http://www.thecoca-colacompany.com/dynamic/press_center/2011/12/plantbottle-partnerships.html

⁴⁷ <http://ir.gevo.com/phoenix.zhtml?c=238618&p=irol-newsArticle&id=1743375>

d'isobutanol à partir de multiples types de biomasse, incluant les grains (tels que maïs, blé, sorgho et orge), la canne à sucre et la biomasse lignocellulosique.

Total est entré dans le capital de Gevo en 2009 au travers de sa filiale Total Energy Ventures.⁴⁹

En décembre 2011, Gevo et Coca-Cola ont annoncé un accord de partenariat pour développer et commercialiser des bouteilles en plastique 100 % renouvelable.⁴⁸

4.1.5 Avantium

La société néerlandaise Avantium a été créée en 2000 par un consortium d'entreprises (Shell, Eastman Chemical, Akzo-Nobel et Pfizer) pour réaliser des prestations de recherche et développement.⁴⁹ Avantium dispose d'un savoir-faire particulier en catalyse chimique et particulièrement le criblage à haut débit de catalyseurs.

En 2005, Avantium a initié des travaux portant sur la conversion de la biomasse en intermédiaires chimiques et en carburants. La société a focalisé ses efforts sur les furanes et a mis au point une technologie de conversion catalytique de différents sucres en furanes (hydroxyméthylfurfural) (voir **Figure 2**). La technologie a été nommée YXY.

Avantium a initié plusieurs collaborations visant à développer YXY pour des polyesters, des polyamides, des polyuréthanes et différentes applications chimiques. La collaboration avec NatureWorks concerne le développement de polyesters YXY. Ces polyesters ont des propriétés très similaires au PET, permettant de développer une version verte de ce polymère.

En décembre 2011, Avantium a annoncé la signature d'un partenariat avec Coca-Cola pour le développement conjoint d'une bouteille PEF (polyéthylène-furanoate) à partir de produits 100 % végétaux.⁵⁰ Le PEF résulte de la copolymérisation de l'éthylène glycol et de l'acide 2,5-furandicarboxylique (FDCA) (**Figure 25**)

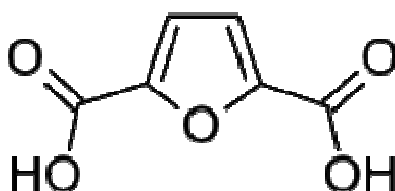


Figure 25 Acide 2,5-furandicarboxylique

4.1.6 Amyris

La société californienne Amyris, spécialisée en biotechnologie, développe des produits renouvelables fournissant des alternatives pour de nombreux produits issus traditionnellement du pétrole.⁵¹ Le portfolio de produits d'Amyris est basé sur le trans- β -farnésène, une molécule d'hydrocarbure en C15, appelée Biofene® (**Figure 26**).

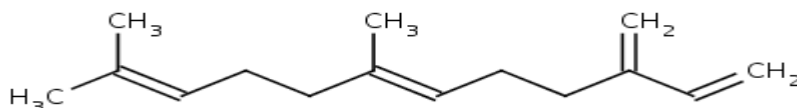


Figure 26 Le trans- β -farnésène

⁴⁸ <http://ir.gevo.com/phoenix.zhtml?c=238618&p=irol-newsArticle&id=1640177>

⁴⁹ ADEME, Panorama et potentiel de développement des bioraffineries, 2010

⁵⁰ <http://www.cleantechrepublic.com/2011/12/16/avantium-coca-cola-company-annoncent-le-developpement-dun-plastique-100-vegetal/>

⁵¹ <http://www.amyris.com>

Amyris emploie des microorganismes génétiquement modifiés pour fermenter des sucres issus de plantes en farnésène. En employant Biofene® comme une molécule plateforme, Amyris développe une gamme de produits différents pour les marchés des carburants et des produits chimiques de spécialité. Biofene® est la première de plusieurs molécules isoprénoides (composés dérivés de l'isoprène) rendues possibles par la plateforme microbienne d'Amyris.

En novembre 2011, Total et Amyris ont annoncé la signature d'accords afin de renforcer leur partenariat de R&D et de créer une joint-venture qui développera, produira et commercialisera une gamme de produits et de carburants issus de matières premières renouvelables.⁵² Le programme de R&D vise à accélérer le développement du Biofene® et de mettre au point un biodiesel grâce à cette molécule.

4.2 Lignine et molécules issues de la lignine

4.2.1 Introduction

La valorisation de la lignine, dans le cadre d'une bioraffinerie lignocellulosique utilisant la voie biochimique, est une thématique particulièrement prometteuse. En effet, la lignine est la seule matière première renouvelable composée de motifs aromatiques. Elle a donc le potentiel d'être à l'origine de toute la famille des composés aromatiques traditionnellement issus du pétrole.

La lignine peut être valorisée en tant que polymère extrait de la biomasse ou à travers ses monomères et oligomères obtenus après dégradation/conversion du polymère.

Les applications à haute valeur ajoutée de la lignine polymère incluent les fibres de carbone, des modificateurs de polymère, des adhésifs et des résines (dans des utilisations sans formaldéhyde).^{53, 54}

Sa valorisation sous forme de composés aromatiques monomères ou oligomères cycliques représente un enjeu majeur pour le développement de la chimie végétale. Ces composés incluent le benzène, toluène et xylènes (BTX) qui constituent des molécules de base de la pétrochimie. Ainsi, le paraxylène est un précurseur du PET utilisé notamment dans les bouteilles en plastique.

4.2.2 CIMV

Le concept de raffinerie végétale mis au point par la société française CIMV est une technologie qui permet de valoriser proprement les trois composantes des matières végétales.⁵⁵ Le procédé CIMV permet de valoriser les trois principaux composants de la plante en produits intermédiaires destinés à l'industrie chimique et biotechnologique : la Biolignine® (polymère linéaire de bas poids moléculaire), la cellulose et le glucose, et les sirops de sucres (monomères, dimères de xylose et autres sucres en C5).

La méthode de prétraitement de la biomasse utilisée par CIMV est un procédé organosolv dans lequel le solvant est un mélange d'acide acétique, d'acide formique et d'eau.

Le procédé de prétraitement CIMV est au cœur du projet européen Biocore qui rassemble 24 partenaires sur une durée de 4 ans.⁵⁶

4.2.3 Lignol

⁵² <http://www.total.com/fr/groupe/actualites/actualites-820005.html&idActu=2689>

⁵³ http://www.wageningenur.nl/upload/875a12e8-ec69-4932-84e2-7697bce1da79_ZakseksietalChemRev2011.pdf

⁵⁴ R.J.A. GOSSELINK *Lignin for binders and chemicals*, International Biomass Valorisation Congress, Food & Biobased Research, Wageningen, 2011

⁵⁵ <http://www.cimv.fr/cimv/mot-des-fondateurs.html>

⁵⁶ <http://www.biocore-europe.org/page.php?optim=The-partners>

La société canadienne Lignol développe des technologies de bioraffinage pour la production de carburants avancés, de produits chimiques et de matériaux à partir de biomasse lignocellulosique.⁵⁷ Le procédé de bioraffinage exclusif de Lignol consiste en une étape de prétraitement organosolv qui utilise une extraction basée sur un solvant pour fractionner la biomasse en ses principaux composants : cellulose, hémicelluloses et lignine. Le solvant employé par Lignol est un mélange d'éthanol et d'eau.

La cellulose et les hémicelluloses produites dans le procédé d'extraction peuvent être traitées avec des enzymes pour libérer les sucres qui peuvent, ensuite, être fermentés en éthanol.

La lignine de haute pureté obtenue dans le procédé d'extraction représente une nouvelle classe de produits chimiques aromatiques bien adaptés pour le remplacement de composés issus de la pétrochimie, ainsi que pour la production de dérivés de la lignine.

4.2.4 Borregaard

La société norvégienne Borregaard est active dans la production et commercialisation de produits dérivés de la biomasse lignocellulosique.⁵⁸ Borregaard vise à valoriser tous les composants de la biomasse pour en faire des produits utiles sur le marché. La société possède une des bioraffineries les plus avancées au monde.

A partir du bois qui est sa matière première historique, Borregaard produit dans son usine de Sarpsborg (Norvège) de la cellulose de spécialité, des lignosulfonates, de la vanilline et de l'éthanol cellulosique. La cellulose et les lignosulfonates sont obtenues par le procédé sulfite ; la vanilline par oxydation catalytique des lignosulfonates, et l'éthanol par séparation des sucres présents dans le procédé de fabrication de la pâte et fermentation.

4 Conclusions et tendances

Le **Tableau 1** fournit un récapitulatif des sociétés sélectionnées pour des études de cas qui sont actives dans le bioraffinage de deuxième génération utilisant la voie biochimique.

⁵⁷ <http://www.lignol.ca/>

⁵⁸ <http://www.borregaard.com/About-us/Organisation>

Tableau 1 Tableau récapitulatif des sociétés sélectionnées

Société	Produit(s) principal(aux)	Technologie
Abengoa	Ethanol	Enzymes
DuPont	Ethanol	Enzymes
POET-DSM	Ethanol	Enzymes
Inbicon	Ethanol	Enzymes
Mascoma	Ethanol	Consolidated bioprocessing ¹⁾
Zechem	Acide acétique	Fermentation (bactérie acétogène)
Virent	Hydrocarbures	BioForming ²⁾
Gevo	Isobutanol	Fermentation (levure génétiquement modifiée) et séparation
Avantium	Furanes	Catalyse
Amyris	Farnésène (C15)	Fermentation (microbes génétiquement modifiés)
CIMV	Lignine, cellulose, sirops de sucres C5	Organosolv
Lignol	Lignine, cellulose, éthanol	Organosolv
Borregaard	Cellulose, éthanol, lignosulfonates, vanilline	Procédé sulfite

1) Production d'enzymes, hydrolyse et fermentation en une seule étape 2) Reformage en phase aqueuse et catalyse

Parmi les sociétés produisant de l'éthanol cellulosique, Abengoa, DuPont et POET-DSM sont maintenant au stade de la construction d'une unité commerciale par la voie de l'hydrolyse enzymatique. Mascoma détient une technologie prometteuse de consolidated processing (production d'éthanol en une seule étape après le prétraitement de la biomasse).

De nombreuses molécules plateformes dont l'isobutanol, les furanes et le farnésène peuvent être produites par fermentation ou par catalyse chimique. Cette variété dans les produits et les technologies est synonyme de promesses pour le futur.

Les technologies de Virent, Gevo et Avantium ont été sélectionnées par Coca-Cola pour atteindre une échelle globale. Les trois sociétés visent la production commerciale de PET ou PEF dans les prochaines années.

Parmi toutes les sociétés reprises au **Tableau 1**, seul Borregaard a atteint actuellement l'échelle industrielle.