
Obtention de lignine et/ou de composés aromatiques dans les bioraffineries lignocellulosiques

Note de synthèse (16 janvier 2012)

Jean-Luc WERTZ



Document ValBiom – Gembloux Agro-Bio Tech

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



Table des matières

1. Introduction

2. Structure de la lignine

3. Conversion biochimique et conversion thermochimique de la biomasse

4. Obtention de la lignine et/ou de composés aromatiques à partir d'une conversion biochimique de la biomasse

4.1 CIMV

4.2 Lignol

4.3 Mascoma

4.4 Wageningen

4.5 Département de l'Energie des Etats-Unis

4.6 Borregaard

4.7 Virent

4.8 Résumé

5. Obtention de la lignine et/ou de composés aromatiques à partir d'une conversion thermochimique de la biomasse

5.1 Avello

5.2 Dynamotive

5.3 Annelotech

5.4 Résumé

1. Introduction

Les bioraffineries du futur devront valoriser la plante dans son ensemble, en limitant au maximum les déchets et l'empreinte écologique, pour produire des molécules jusqu'à présent fabriquées à partir du pétrole.¹

Les bioraffineries de première génération prennent traditionnellement des parties de la plante, telles que le sucre, l'amidon ou l'huile, pour en faire des biocarburants et des produits chimiques. L'objectif maintenant est de donner à travers différentes transformations une valeur ajoutée à la plante entière. Il s'agit de fractionner la plante en ses constituants majeurs et ensuite de transformer ceux-ci en molécules utiles sur le marché.

Les plantes forment l'essentiel de la biomasse, définie comme tout matériau d'origine biologique à l'exception des matériaux enfouis dans des formations géologiques ou fossilisés. La biomasse terrestre, majoritairement de nature lignocellulosique, contient en moyenne 40-60 % de cellulose, 20-40 % d'hémicelluloses et 10-25 % de lignine.² La lignine est présente principalement

¹

http://www.romandie.com/news/n/Chimie_du_vegetal_les_bioraffineries_doivent_valoriser_les_plantes_entieres161120111111.asp

² http://www1.eere.energy.gov/biomass/feedstock_glossary.html

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

dans les plantes vasculaires (ou plantes supérieures) et dans quelques algues. Sa composition varie avec l'espèce végétale.

La valorisation de la lignine, dans le cadre de la bioraffinerie du futur, est une thématique particulièrement prometteuse. En effet, la lignine est la seule matière première renouvelable composée de motifs aromatiques. C'est un polymère composé de motifs méthoxy-phénols, le plus souvent valorisé uniquement par combustion dans les papeteries.³ Sa valorisation en composés aromatiques (benzène, toluène, xylènes, ou BTX) permettrait une plus value considérable dans la mesure où les BTX sont des molécules de base de la pétrochimie. A titre d'exemple, le para-xylène conduit à l'acide téréphthalique (HOOC-C₆H₄-COOH ; **Figure 1**) qui, polymérisé avec l'éthylène glycol (HO-CH₂-CH₂-OH), donne le polyéthylène téréphthalate (PET) utilisé notamment dans la fabrication des bouteilles en plastique.

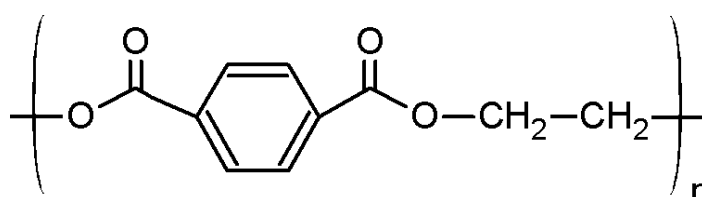


Figure 1 Polyéthylène téréphthalate

La lignine utilisée dans des applications en tant que polymère provient aujourd'hui essentiellement des liqueurs noires issues des deux principaux procédés de fabrication de pâtes papetières : le procédé au sulfate ou procédé kraft, et le procédé au sulfite.^{4, 5} Selon qu'on utilise le procédé sulfate ou le procédé sulfite, on obtient la lignine kraft (ou thiolignine, un dérivé de lignine contenant du soufre soluble en milieu alcalin) ou les lignosulfonates (RSO₃H) respectivement. Environ 160 millions de tonnes de pâte chimique de cellulose sont produites par an conduisant à environ 50 millions de tonnes de lignine par an. De cette lignine résiduelle, la plus grande partie est utilisée comme source d'énergie dans les usines de fabrication de la pâte ou rejetée sans valorisation. Aujourd'hui, la lignine, principalement sous forme de lignosulfonates, est utilisée comme liant et agent dispersant à hauteur de ~1 million de tonnes.⁶ La production de lignine exempte de soufre est actuellement marginale et pourrait constituer demain un débouché très intéressant pour les bioraffineries de 2^{ème} génération.

³ R.N. OLCESE, M. BETTAHAR, D. PETITJEAN, J.C. MOISE et A. DUFOUR, *Bio-raffinerie thermochimique : production de composés, aromatiques par conversion catalytique de la lignine* dans <http://colloquefgl.u-strasbg.fr/communications/Olcese-Nancy.pdf>

⁴ J. REGUANT et M. RINAUDO, *Etude bibliographique sur les matériaux issus de la biomasse végétale*, CNRS, CERMAV, 1999 dans http://www.cermav.cnrs.fr/etat_art/revue_mater_issus_biomasse.pdf

⁵ Guide de développement, *Le bioraffinage forestier, Possibilité pour les entreprises québécoises de pâtes et papiers* dans <http://www.biorefinery.ws/doc/outils/Bioraffinage-forestier.pdf>

⁶ <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669007001094>

2. Structure moléculaire

La lignine est le terme générique d'un vaste groupe de polymères aromatiques. Elle constitue le seul groupe de polymères biosynthétisés à squelette aromatique. Ces polymères sont déposés principalement dans les parois secondaires des cellules, les rendant rigides et imperméables. La lignine, qui protège les polysaccharides de la paroi cellulaire de la dégradation microbienne en leur conférant une résistance à la pourriture, est par la même occasion un des facteurs limitants les plus importants à la conversion de la biomasse.

La lignine est généralement polymérisée à partir de trois monomères phénylpropanoïdes, les alcools *p*-coumarylique, coniférylique et sinapylique, qui sont aussi connus comme les monolignols H, G et S respectivement (**Figure 2**). Les trois monomères diffèrent par leur degré de méthylation des noyaux aromatiques.

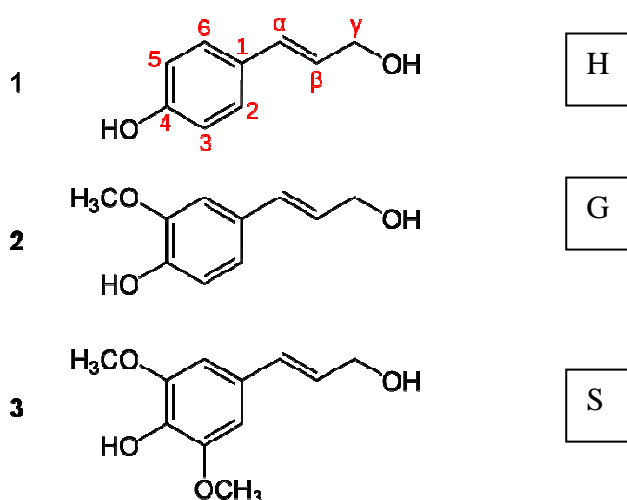


Figure 2 Les trois principaux monolignols qui donnent naissance à la lignine: **1** alcool *p*-coumarylique précurseur de l'unité *p*-hydroxyphényle (H) ; **2** alcool coniférylique précurseur de l'unité guaiacyle (G) ; **3** alcool sinapylique précurseur de l'unité syringyle (S)

Une fois transportés à la paroi cellulaire, les monolignols sont oxydés en radicaux phénoliques qui polymérisent par couplage radicalaire.⁷ Après polymérisation de la lignine, les alcools *p*-coumarylique, coniférylique et sinapylique conduisent respectivement aux unités *p*-hydroxyphényles (H), guaiacyles (G) et syringyles (S)

Les gymnospermes contiennent essentiellement l'unité G (avec de faibles quantités d'unités H). Les angiospermes dicotylédones contiennent les deux unités G et S avec de faibles quantités d'unités H. Les angiospermes monocotylédones (herbes) contiennent les trois unités H, G et S. Des unités moins abondantes ont été identifiées dans de nombreuses espèces. La composition de la lignine varie non seulement avec l'espèce végétale mais aussi avec les tissus, la strate pariétale, l'âge

⁷ F.R.D. VAN PARIJS, K. MOREEL, J. RALPH, W. BOERJAN and R.M.H. MERKS, Plant Physiol. **153**, 1332, 2010 in <http://www.plantphysiol.org/cgi/content/full/153/3/895>

des cellules et l'environnement.⁸ Ainsi, des paramètres liés à la fois au développement et à l'environnement influencent la composition et la structure de la lignine.

Lors de la première étape de la polymérisation, le phénol des monolignols est oxydé (c.-à-d. déshydrogéné) Le radical phénolique formé est relativement stable suite à la délocalisation de l'électron non apparié dans le système conjugué. Ensuite, deux radicaux monomères avec l'électron en O4, 5 ou β peuvent se coupler pour former un dimère, établissant ainsi une liaison covalente entre les deux sous-unités. Les radicaux monolignols favorisent le couplage en leurs positions β et donc la formation de liaisons β - β (structure résinol), β -O-4 (β -aryl éther) et β 5 (structure phénylcoumarin). Ensuite, le dimère doit être déshydrogéné avant de pouvoir se coupler à un autre radical monomère. Ce mode d'action selon lequel un monomère radical s'ajoute à un polymère en croissance plutôt que de se combiner l'un à l'autre est appelée « endwise ». Les unités H, G et S dans la lignine sont donc liées par diverses liaisons chimiques qui ont des propriétés chimiques différentes. Ces liaisons peuvent être regroupées en deux classes :⁹

- Les liaisons labiles de type β -O-4, point faible des lignines et cible des procédés de délignification industrielle, qui impliquent plus particulièrement les unités S.
- Les liaisons résistantes, telles que les liaisons biphényles (5-5), qui impliquent les unités G et H.

La complexité des lignines provient de l'association des trois monolignols par différentes liaisons chimiques sans caractère ordonné ni répétitif (**Figure 3**).¹⁰

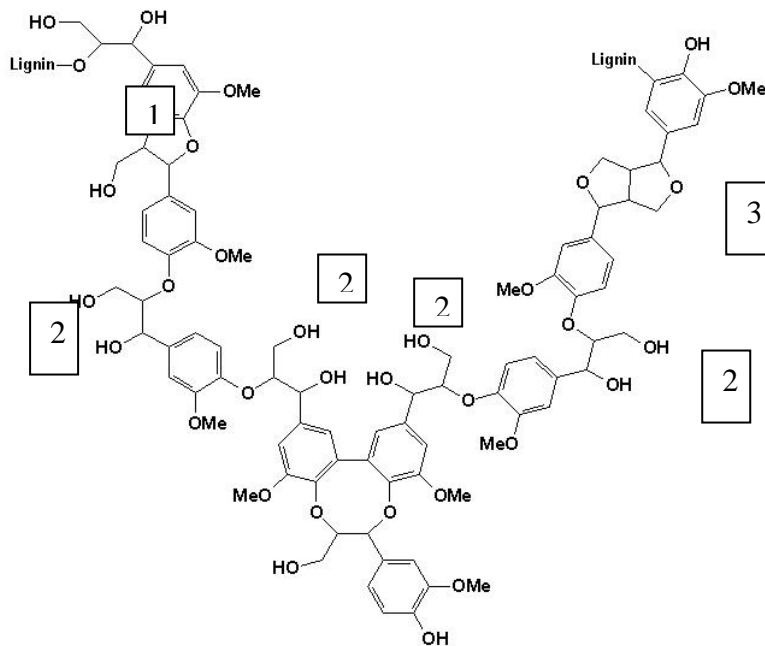


Figure 3 Structure d'une lignine : (1) β -5, phénylcoumarin ; (2) β -O-4 ; (3) β - β , résinol

⁸ L. JOUANIN, *Biologie moléculaire de la lignification, l'art de faire des lignines à façon*, Académie d'Agriculture de France, 2010 dans <http://www.academie-agriculture.fr/mediatheque/seances/2010/20100217resume2.pdf>

⁹ C. LAPIERRE, *Les lignines, des polymères uniques au monde*, Académie d'Agriculture de France dans <http://www.academie-agriculture.fr/mediatheque/seances/2010/20100217resume1.pdf>

¹⁰ J.F. MOROT-GAUDRY, *Les Lignines, Introduction*, Académie d'Agriculture de France, 2010 dans <http://www.academie-agriculture.fr/mediatheque/seances/2010/20100217introduction.pdf>

Les proportions des principales liaisons inter-unités pour l'épicéa et le bouleau sont données au **Tableau 1**.^{11, 12} La liaison β -O-4 est la plus fréquente dans les lignines.

Tableau 1 Proportions des principales liaisons entre unités de la lignine pour l'épicéa et le bouleau¹¹

Type de liaison	Structure de la liaison	Epicéa (%)	Bouleau (%)
β -O-4	Arylglycerol- β -aryl éther	50	60
β -5	Phénylcoumaran	10	6
β - β	Résinol	5	5
5-5	Biphényl	10	5
5-O-4	Diaryl éther	5	5

3. Conversion biochimique et conversion thermochimique de la biomasse lignocellulosique

Les bioraffineries lignocellulosiques, ou de deuxième génération, utilisent comme matière première la plante entière, qui est composée principalement de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine. Les matières premières lignocellulosiques incluent les résidus agricoles, les résidus forestiers, une fraction des déchets municipaux et industriels et les cultures énergétiques telles que le miscanthus et le switchgrass. Il existe deux plateformes principales qui permettent de convertir la biomasse lignocellulosique en carburants et produits chimiques : la plateforme biochimique et la plateforme thermochimique.

La conversion biochimique implique essentiellement un prétraitement de la biomasse suivi d'une hydrolyse des polysaccharides dans la biomasse et d'une fermentation des sucres qui en résultent en éthanol. Typiquement, le prétraitement entraîne la dégradation des hémicelluloses en sucres solubles principalement à 5 atomes de carbone (C5), et l'hydrolyse de la cellulose par des cellulases conduit à la formation de glucose (C6) les sucres étant ensuite fermentés pour donner de l'éthanol (**Figure 4**).

¹¹ <http://dwb4.unl.edu/Chem/CHEM869E/CHEM869ELinks/www.chem.vt.edu/chem-dept/helm/3434WOOD/notes1/lignin.html>

¹² C. LAPIERRE, B. POLLET et C. ROLANDO, *New insights into the molecular architecture of hardwood lignins by chemical degradative methods*, Res. Chem. Intermed. **21**, 397, 1995 dans <http://www.springerlink.com/content/t307k06420k745r3>

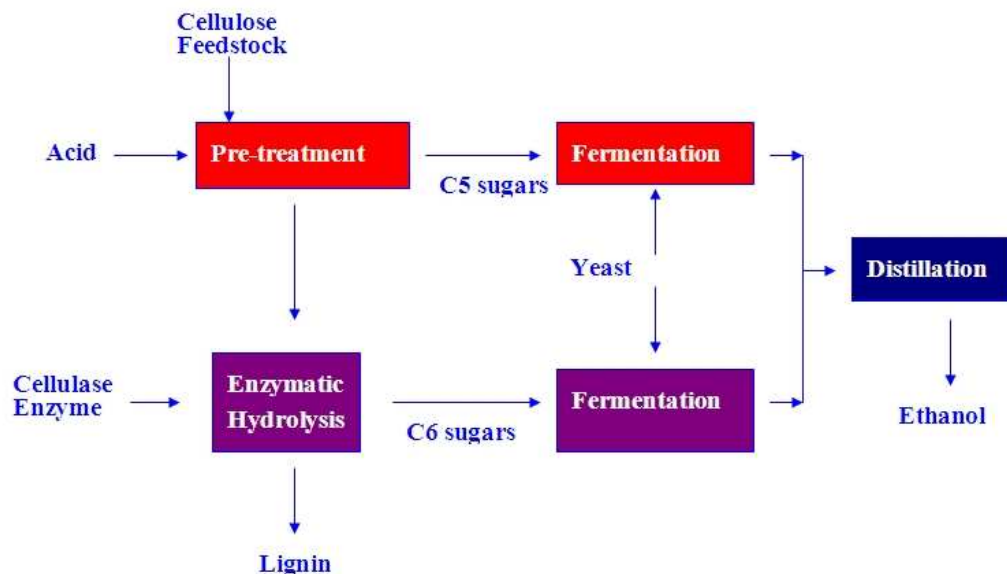


Figure 4 Exemple de conversion biochimique

La conversion thermochimique de la biomasse comprend essentiellement trois voies primaires : la combustion caractérisée par un excès d’oxygène, la gazéification caractérisée par une quantité limitée d’oxygène et la pyrolyse caractérisée par une absence d’oxygène (**Figure 5**). Les produits énergétiques et non énergétiques par conversion thermochimique de la biomasse sont obtenus principalement par (1) la gazéification de la biomasse suivie d’une synthèse catalytique (Fischer-Tropsch) ou une fermentation du gaz ou (2) la pyrolyse de la biomasse suivie du traitement du liquide (bio-huile) qui en résulte.

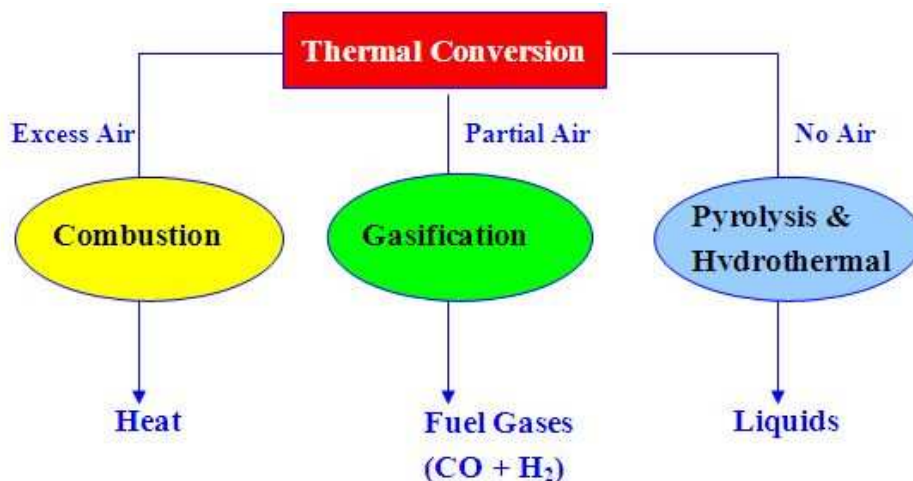


Figure 5 Les trois voies primaires de la conversion thermique de la biomasse

4 Obtention de la lignine et/ou de composés aromatiques à partir d'une conversion biochimique de la biomasse

Les sociétés et organismes CIMV (France), Mascoma (Etats-Unis), Lignol (Canada), la Plateforme Lignine de Wageningen (Pays-Bas), le Département de l'Energie des Etats-Unis (DOE), Borregaard et Virent (Etats-Unis) sont des exemples représentatifs d'une production de lignine et/ou de composés aromatiques à partir d'une conversion biochimique de la biomasse.

4.1 CIMV (Chimie industrielle des matières végétales)

Le concept de raffinerie végétale mis au point par CIMV est une technologie qui permet de valoriser proprement les trois composantes des matières végétales.¹³ 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 phénolique, linéaire et de bas poids moléculaire).
- La cellulose à l'origine de la pâte à papier blanchie et du glucose.
- Les sirops de sucre C5 (monomères, dimères de xylose et autres sucres enC5), à l'origine des sucres C5 raffinés et du xylose, ainsi que d'agents tannants et texturants.

Les applications finales du procédé CIMV incluent les colles végétales, la plasturgie verte, le papier, l'industrie chimique, la bioénergie et l'alimentation animale.

Le procédé CIMV utilise un procédé d'extraction au solvant organique (organosolv). Le solvant employé par CIMV est un mélange d'acide acétique, d'acide formique et d'eau (**Figure 6**).

¹³ <http://www.cimv.fr/cimv/mot-des-fondateurs.html>

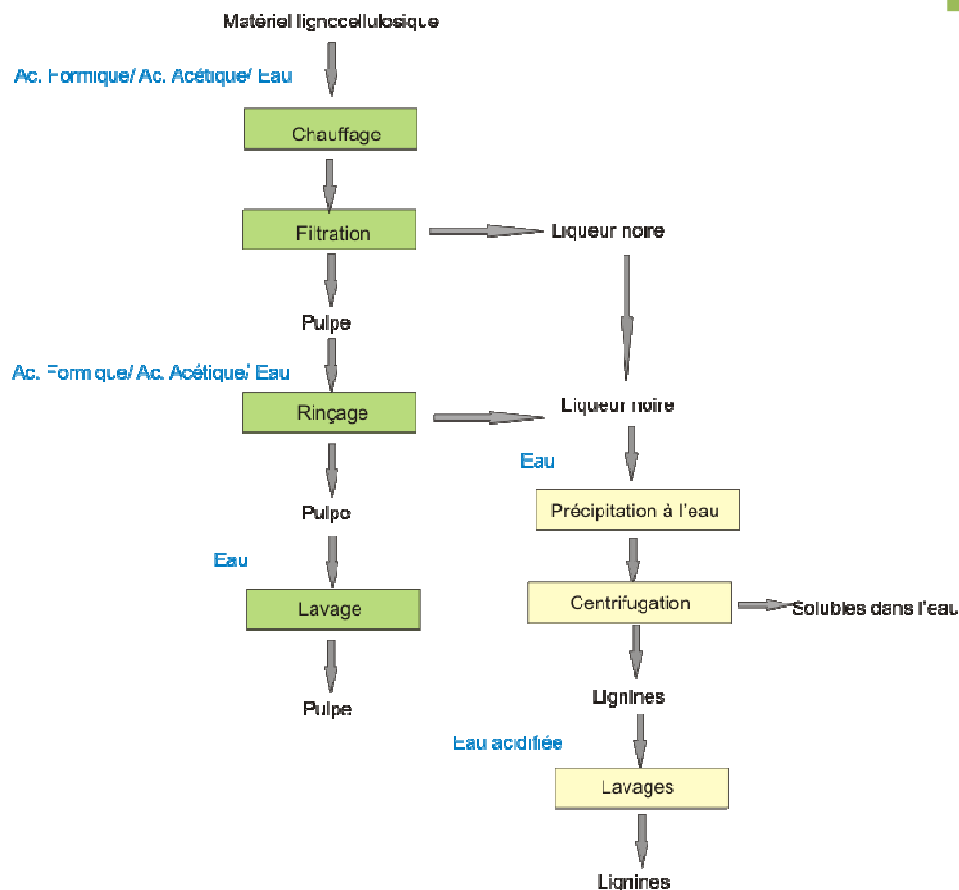


Figure 6 Procédé CIMV simplifié utilisant un mélange d’acide acétique, d’acide formique et d’eau comme solvant

Dans une première étape, la matière végétale est traitée pendant ~3 heures entre 105 et 110 °C à pression atmosphérique par les acides, qui dissolvent la lignine et hydrolysent les hémicelluloses en oligo- et monosaccharides avec un haut contenu en xylose.^{14, 15, 16} Après réaction et filtration de la cellulose, les solvants sont recyclés par évaporation. La liqueur d’extraction est additionnée d’eau pour précipiter la lignine qui est extraite par filtration. Dans le procédé, l’acide acétique constitue le solvant de la lignine et des hémicelluloses, tandis que l’acide formique est l’agent chimique qui sert de catalyseur pour rompre les liaisons éthers et esters des polysaccharides liés à la lignine. Le temps de réaction et l’efficacité du procédé permet d’extraire la lignine sous une forme faiblement dégradée.

Les lignines CIMV sont des polymères linéaires de grand intérêt pour une gamme étendue de matériaux organiques. Ce résultat étonnant est dû aux conditions très douces d’extraction, qui évitent la réticulation et la dégradation des oligomères phénoliques.

¹⁴ M. DELMAS, Chem. Eng. Technol. **31**, 792, 2008 in <http://www.cimv.fr/uploads/vegetal-refining-and-agrichemistry-chemical-engineering-and-technology-2008.pdf>

¹⁵ A. LEPONIEMI, *Fibres and energy from wheat straw by simple practice*, Dissertation, VTT Publications 767, 2011 in <http://www.vtt.fi/inf/pdf/publications/2011/P767.pdf>

¹⁶ G.H. DELMAS, *La Biolignine™: Structure et Application à l’élaboration de résines epoxy*, Thèse, Université de Toulouse, 2011 dans <http://ethesis.inp-toulouse.fr/archive/00001605/01/delmas.pdf>

La lignine extraite de la paille de blé est une poudre brune de densité $0,9 \text{ g/cm}^3$ ($1,30 \text{ g/cm}$). La taille moyenne des particules est d'environ 2 micromètres. Les poids moléculaires varient entre 1000 et 1500 g/mole. La lignine est soluble dans les éthers cycliques comme le dioxane ou le tétrahydrofurane, et aussi dans les milieux organiques acides ou alcalins. Une étude structurale de la lignine de la paille de blé montre qu'elle est constituée des 3 unités H, G et S.¹⁶ Les analyses en RMN du solide montrent qu'elle est partiellement estérifiée par les acides organiques lors de son extraction.

Ce type de lignines organosolv a un grand avenir dans les industries des matériaux polymères. Parmi les applications industrielles possibles de la Biolignine™, on peut citer :

- Les colles sans formaldéhyde, ni phénol (pour panneaux de particules, stratifiés et contreplaqués).
- La plasturgie verte : polyuréthanes, polyesters, résines phénoliques, résines époxy.¹⁷

4.2 Lignol

Lignol est une société canadienne qui a pour mission de construire des bioraffineries pour la production d'éthanol, de lignine pure et d'autres produits chimiques à partir de matières lignocellulosiques.¹⁸ Lignol a acquis, puis modifié, une technologie de prétraitement au solvant (organosolv) qui fut initialement développée par une filiale de General Electric.

La technologie de prétraitement est basée sur l'extraction à l'éthanol aqueux connue sous le nom d'Alcell. La technologie de prétraitement de Lignol facilite la conversion rapide de la cellulose en éthanol et la production de produits chimiques renouvelables, incluant les Lignines de Haute Performance HPL™.¹⁹ Les lignines HP-L™ représentent une nouvelle classe de lignines extraites (et de leurs dérivés) qui peuvent être modifiées pour rencontrer les propriétés chimiques et exigences fonctionnelles de nombreuses applications industrielles.

Le procédé Lignol emploie un mélange 50/50 d'éthanol et d'eau à $\sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ et 28 bars pour extraire la plus grande partie de la lignine des matériaux lignocellulosiques.²⁰ La lignine est récupérée sous forme d'un fin précipité par une détente de la liqueur noire, suivie d'une dilution rapide avec de l'eau. D'autres coproduits comme les sucres des hémicelluloses et le furfural sont récupérés à partir du flux soluble dans l'eau.¹⁹

En avril 2011, Lignol a annoncé qu'elle avait récemment commencé à vendre des quantités significatives de sa Lignine Haute Performance (HP-L™) à des partenaires en vue d'essais de production industrielle.

¹⁷ http://extranet.aisne.cci.fr/annuaire_iar/fiche_entreprise_794.htm

¹⁸ <http://www.lignol.ca>

¹⁹ <http://www.lignol.ca/news/News-2011/Lignol-High-Performance-Lignin-Press-April-28.pdf>

²⁰ X. PAN, C. ARATO, N. GILKES, D. GREGG, W. MABEE, K. PYE, Z. XIAO, X. ZHANG and J. SADDLER, *Biotechnol. Bioeng.* **90**, 473, 2005 in <http://144.92.31.11/profiles/faculty/Pan-publications/No%206.pdf>

Les applications démontrées de HP-L™ incluent :²¹

- Résine phénol-formaldéhyde et substitut aux adhésifs pour bois.
- Résines d'encapsulation de cartes de circuit imprimé.
- Résines de fonderie et composés de moulage.
- Films plastiques dégradables, revêtements.
- Matériaux de friction, liants, particules organiques.
- Antioxydants dans les caoutchoucs, lubrifiants, additifs dans les aliments pour animaux.
- Agents tackifiants pour caoutchouc.
- Tensioactifs renouvelables, adjuvants pour béton, agents entraîneurs d'air, super-plastifiants.
- Fibre de carbone et production de carbone activé.
- Applications pour aliments pour animaux.
- Ingrédient fonctionnel dans les thermoplastiques.²²

4.3 Mascoma

En septembre 2009, Mascoma, une société américaine spécialisée dans les carburants renouvelables, a annoncé un accord de traitement de matières premières et de fourniture de lignine avec Chevron Technologies Ventures, une division de Chevron.²³

Suivant l'accord, Chevron fournira différents types de matières premières lignocellulosiques à Mascoma. Mascoma convertira ensuite cette matière première en éthanol cellulosique via son procédé CBP (Consolidated Bioprocessing ou bioprocédé consolidé, intégrant la production d'enzymes, l'hydrolyse et la fermentation en une seule étape), qui utilise des microorganismes développés par la société, et produit de la lignine comme sous-produit. Cette lignine sera fournie à Chevron pour évaluation en vue de la transformer en diesel et kérosène.²⁴

Pour Mascoma, la valorisation de sa lignine en carburants pour le transport constitue une étape importante dans la réalisation d'une bioraffinerie intégrée et durable.

4.4 Wageningen

L'Unité Food & Biobased Research de l'Université de Wageningen est à la fois le fondateur et le coordinateur d'une plateforme Lignine lancée en juin 2011.²⁵

²¹ Lignol Energy, *Cellulosic Ethanol – The Sustainable Fuel*, TAPPI, International Conference on Renewable Energy, 2007 in <http://www.tappi.org/content/Events/07renew/07ren06.pdf>

²² http://www.lignol.ca/news/News-2011/Lignol%20Thermoplastics%20NR%205Oct11%20final%20_3_.pdf

²³ <http://www.mascoma.com/download/Mascoma%20Chevron%20Agreement%20Release%20FINAL%20091409.pdf>

²⁴ <http://venturebeat.com/2009/09/15/mascoma-teams-with-chevron-to-turn-ethanol-byproduct-into-diesel-and-jet-fuel>

²⁵ Wageningen UR, 2011 in http://www.wur.nl/UK/newsagenda/news/Launch_of_Wageningen_UR_Lignin_Platform_.htm

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

L'objectif de la plateforme est de promouvoir la recherche et de créer un réseau sur la valorisation de la lignine dans la production industrielle de produits chimiques issus de la lignine. La valorisation de la lignine sera une part essentielle des concepts de bioraffinerie intégrale et sera un axe important pour le développement de bioraffineries économiques et durables. La plateforme rassemble des compétences uniques couvrant l'entièreté de la filière depuis la culture de la biomasse cellulosique jusqu'aux produits biobasés issus de la lignine.

L'Unité Food & Biobased Research a été le coordinateur du projet LignoValue consacré à la valorisation de la lignine dans le cadre d'une bioraffinerie optimale. Le projet était centré sur :

- Une bioraffinerie primaire impliquant le prétraitement et le fractionnement de la biomasse en flux de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine.
- Une raffinerie secondaire dans laquelle la lignine est convertie en phénols, produits de performance tels que résines, additifs pour carburants, ainsi qu'en électricité et chaleur via des voies thermochimiques telles que la pyrolyse et la dépolymérisation dans des conditions supercritiques.
- Le développement d'une bioraffinerie intégrée dans laquelle les technologies ont été intégrées de manière optimale.

Suivant le groupe de Wageningen, on peut distinguer deux types d'applications pour la lignine : celles à relativement basse valeur ajoutée et celles à haute valeur ajoutée.

Les applications à relativement basse valeur ajoutée de la lignine comprennent son usage comme:²⁶

- Combustible au pouvoir calorifique supérieur à celui de la cellulose.
- Matière première de la fabrication du syngas.
- Additif dans le ciment, en particulier comme agent retardateur de prise du ciment ;
- Additif dans l'asphalte, en particulier à cause de ses caractéristiques antioxydantes.
- Liant dans les aliments pour animaux pour plastifier et tenir ensemble le pellet.
- Additif dans les pellets combustibles basés sur la biomasse.²⁷

Les applications à haute valeur ajoutée pour la lignine et les lignines modifiées incluent:²⁶

- Matière première pour la production de vanilline.
- Composites à base de lignine, en particulier les composites à matrice lignine.²⁸

²⁶ R.J.A. GOSSELINK *Lignin for binders and chemicals*, International Biomass Valorisation Congress, Food & Biobased Research, Wageningen, 2011

²⁷ M. KLUKO, *Densified Fuel Pellets*, United States Patent Application 20090205546, 2009 in <http://www.freepatentsonline.com/y2009/0205546.html>

²⁸ N. EISENREICH, EU project: BIOCAMP, *New Classes of Engineering Composites Materials from Renewable Resources*, 2008 in

http://www.biocomp.eu.com/uploads/Final_Summary_Report.pdf

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

- Liant macromoléculaire pour bois et panneaux à base de bois (panneaux de fibres à moyenne densité (MDF) et contreplaqué).²⁹
- Produits chimiques à base aromatique (tels que les phénols, BTX) résultant de la dépolymérisation de la lignine, qui peut impliquer, outre la pyrolyse et le traitement sous conditions supercritiques, un hydrocraquage ou une hydrodésoxygénation
- Molécule plateforme pour la production de fibres de carbone,³⁰
- Composant pour polymères tels que polyesters et polyuréthanes.

4.5 Département de l'Énergie des États-Unis (DOE)

Tout procédé de fabrication d'éthanol à partir de biomasse lignocellulosique aura la lignine comme coproduit. La lignine peut être brûlée pour fournir de la chaleur et/ou de l'électricité.³¹ Cependant, l'augmentation de la valeur de ce coproduit en le convertissant en additifs à plus haute valeur ajoutée peut accroître significativement la compétitivité de la technologie de l'éthanol cellulosique. Un projet du DOE vise à développer un procédé pour obtenir des additifs pour carburants à partir de la lignine.³¹

La première étape pour convertir la lignine en un produit compatible avec le marché des carburants de transport est de diminuer son poids moléculaire. Actuellement, la dépolymérisation catalysée par une base est le procédé étudié pour réaliser cette diminution.

Une transformation supplémentaire de la lignine dépolymérisée est nécessaire avant l'emploi du produit dans des applications de carburant. Le produit doit être partiellement ou complètement désoxygéné suivant qu'un produit oxygéné ou un hydrocarbure est recherché.

De plus, a été élaborée la conception d'un procédé pour convertir la lignine d'une usine d'éthanol cellulosique en additif pour carburant hydrocarbure à haut octane.

4.6 Borregaard

Depuis le début du 20^{ème} siècle, la société norvégienne Borregaard est active dans la production et commercialisation de produits dérivés de la biomasse lignocellulosique.³² Elle vise à utiliser un maximum du bois, qui est sa matière première.

Le procédé comprend différentes étapes^{33, 34}:

²⁹ Wageningen UR, 2010 in <http://www.biobasedproducts.wur.nl/UK/projects/fibres>

³⁰ H. HATAKEYAMA, *Chemical Modification, Properties and Usage of Lignin*, T.Q. HU Ed., 2002 in <http://www.springer.com/life+sciences/forestry/book/978-0-306-46769-1>

³¹ US Department of Energy, Energy Efficiency and Renewable Energy, Biomass Program, *Lignin-Derived Co-products*, 2005 in http://www1.eere.energy.gov/biomass/printable_versions/lignin_derived.html

³² <http://www.borregaard.com/About-us/Organisation>

³³ <http://www.borregaard.com/content/view/full/10227>

³⁴ M.LERSCH, Creating value from wood. The Borregaard biorefinery, in http://www.bioref-integ.eu/fileadmin/bioref-integ/user/documents/Martin_Lersch_Borregaard_-_Creating_value_from_wood_-_The_Borregaard_biorefinery.pdf

- La pâte Borregaard est préparée à partir du bois de sapin par le procédé acide au bisulfite. Dans ces conditions, les résidus de lignine sont oxydés et transformés presque complètement en lignosulfonates tandis que l'hydrolyse des hémicelluloses se produit. Au cours du procédé, la cellulose est libérée. Elle subit ensuite différentes étapes de blanchiment et de purification.
- Les parties restantes du bois, qui incluent notamment la lignine et des sucres, sont séparées dans le procédé de fabrication de la pâte. Ce flux de composés (la liqueur résiduaire) est envoyé vers une unité de fabrication d'éthanol par fermentation.
- La liqueur résiduaire ne contenant plus de sucre contient des lignosulfonates, qui sont un point de départ pour la fabrication de produits intéressants basés sur la lignine tels que la vanilline. Les lignosulfonates sont polydispersés (20-80 kDa) et contiennent 0,6 – 1,2 groupes sulfonates par monomère. Ils peuvent être employés dans des applications telles que l'inhibition de corrosion, la formulation de bétons et la modification rhéologique. La vanilline (pour l'alimentation, les parfums...) est obtenue par oxydation catalytique des lignosulfonates (**Figure 7**)

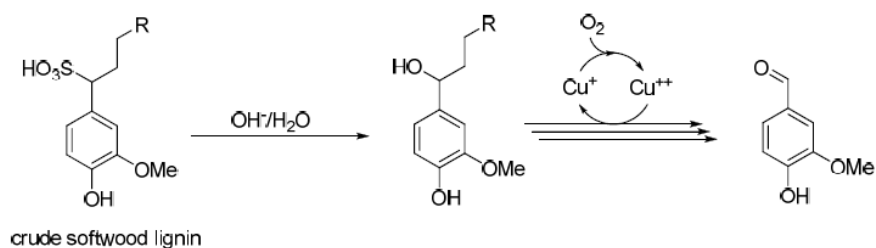


Figure 7 Oxydation des lignosulfonates en vanilline³⁴

4.7 Virent

La société américaine Virent crée des produits chimiques et carburants à partir d'une large gamme de ressources renouvelables.³⁵ Grâce à une chimie catalytique brevetée appelée « Bioforming® », Virent convertit les sucres solubles issus de la biomasse en produits moléculairement identiques à ceux dérivés du pétrole, tels que l'essence, le diesel, le kérosène, ainsi que des produits chimiques utilisés pour les plastiques et les fibres.

La plateforme Bioforming® de Virent est basée sur une combinaison nouvelle de Reformage en Phase Aqueuse (APR) et de conversion catalytique conventionnelle. La technologie APR a été découverte à l'Université du Wisconsin par un cofondateur de Virent. Elle étend l'utilité du procédé APR en combinant l'APR avec des systèmes catalytiques et de réacteurs similaires à ceux rencontrés dans l'industrie pétrolière et pétrochimique.

Le procédé Bioforming convertit les solutions aqueuses de carbohydrates en mélanges d'hydrocarbures directement utilisables. Le procédé peut utiliser une grande gamme de composés dérivés de la biomasse, y compris les sucres C5/C6,

³⁵ Virent, 2007 in http://www.virent.com/MeetVirent/our_story.html

les polysaccharides, les acides organiques, les furfurals et autres produits de dégradation générés par la déconstruction de la biomasse.

Les carbohydrates solubles peuvent consister en un grand nombre de molécules qui sont converties via l'étape de reformage en phase aqueuse. L'étape de reformage en phase aqueuse utilise des catalyseurs hétérogènes à températures et pressions modérées pour réduire le contenu en oxygène des carbohydrates. Les réactions de l'étape APR comprennent le reformage pour générer de l'hydrogène, la déshydrogénation des alcools/l'hydrogénation des carbonyles, des réactions de déoxygenation, l'hydrogénolyse et la cyclisation.

Les produits issus de l'étape APR sont un mélange d'intermédiaires chimiques incluant des alcools, des cétones, des acides, des furanes, des paraffines et d'autres hydrocarbures oxygénés. Une fois ces composés formés, ils peuvent subir une transformation catalytique supplémentaire pour générer un mélange d'hydrocarbures non oxygénés.

Les intermédiaires chimiques issus de l'étape APR peuvent être convertis grâce à un catalyseur ZSM-5 (zéolite) en une essence à haut octane avec un haute teneur en aromatiques.

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.³⁶ Cette molécule de paraxylène, associée à l'éthylène glycol biobasé déjà disponible, devrait permettre la fabrication d'emballages, et notamment de bouteilles, en PET 100 % biobasé. Cette annonce est le résultat chez Virent d'un développement de xylènes mixtes. Dans son procédé essence, Virent génère en effet un flux riche en aromatiques qui peut être converti en paraxylène. La société a produit le paraxylène dans son usine de démonstration à Madison, Wisconsin.

4 8 Résumé

Le **tableau 2** donne un résumé des technologies employées par des sociétés et organismes qui produisent de la lignine et/ou des composés aromatiques à partir d'une conversion biochimique de la biomasse lignocellulosique.

³⁶ Virent, Press release, 2011 in http://www.virent.com/News/press/06-06-11_Virent_Makes_Paraxylene.pdf

Tableau 2 Sociétés ou organismes produisant de la lignine et/ou des composés aromatiques à partir d'une conversion biochimique de la biomasse

Société/Organisme (pays)	Technologie	Produit	Etat d'avancement
CIMV (FR)	Organosolv	Lignine et dérivés	Pilote
Lignol (CA)	Organosolv	Lignine et dérivés	Industriel
Mascoma (US)	Bioprocédé consolidé (CBP)	Lignine	Pilote
Wageningen (NL)	Dépolymérisation (supercritique)	Dérivés de lignine	Pilote
Département de l'Energie des Etats-Unis	Dépolymérisation/désoxygénation	Dérivés de lignine : additifs pour carburants	Pilote
Borregaard (NO)	Procédé sulfite	Lignosulfonates, vanilline	Industriel
Virent (US)	Bioreforming® (reformage en phase aqueuse + catalyse)	Aromatiques (paraxylène)	Pilote

Il ressort du tableau (1) que seuls Lignol et Borregaard sont au stade industriel et (2) que les technologies aptes à générer la lignine et/ou des composés aromatiques sont multiples et comprennent le prétraitement organosolv, le procédé sulfite, le reformage en phase aqueuse couplé à une conversion catalytique (Bioreforming), le bioprocédé consolidé (CBP) et la dépolymérisation.

5 Obtention de la lignine et/ou de composés aromatiques à partir d'une conversion thermochimique de la biomasse

Le fait que les principales fractions de la biomasse, cellulose, hémicelluloses et lignine, réagissent différemment à différentes températures pour conduire à différentes gammes de produits peut être exploité pour extraire des produits chimiques à haute valeur ajoutée par un procédé thermique tel que la pyrolyse.³⁷ La pyrolyse peut être définie comme la dégradation thermique de matériaux organiques en l'absence d'oxygène. C'est une technologie de conversion thermique versatile qui existe sous plusieurs variantes en fonction des produits désirés. Plusieurs températures et régimes de chauffage peuvent être utilisés suivant la gamme de produits désirés.

La pyrolyse rapide est une technologie de conversion thermique, développée pour générer des rendements élevés en liquide à partir de la biomasse. Les huiles de pyrolyse ou bio-huiles peuvent être utilisées pour la génération de chaleur ou d'électricité mais aussi comme matière première pour produits chimiques. Durant la pyrolyse rapide, la biomasse sèche (~10 % d'humidité) est chauffée rapidement à des températures voisines de 500 °C. Ce chauffage provoque la libération d'un grand nombre de produits de dégradation thermique qui sont refroidis en quelques secondes pour produire l'huile de pyrolyse ou la bio-huile, un mélange de

³⁷

http://www.ecn.nl/fileadmin/ecn/corp/Nieuws/2011/Thesis_pyrolyse_compleet_Paul_de_Wild.pdf

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

composés organiques condensés et d'eau. Le **tableau 3** donne un exemple de la composition chimique moyenne des bio-huiles.

Tableau 3 Classes de composés dans la bio-huile³⁷

Classe de composés	Composition de la fraction organique du bio-huile (% en poids)
Composés C1 (acide formique, méthanol, formaldéhyde)	5-10
Aldéhydes et cétones C2-C4	15-35
Furanes, furanoses et pyranoses (C5-C6)	10-20
Anhydrosucres (C6)	6-10
Fragments carbohydrates oligomères et polymères solubles dans l'eau	5-10
Phénols substitués	6-15
Lignine pyrolytique	15-30

Il existe dans la bio-huile une fraction organique non soluble dans l'eau, appelée lignine pyrolytique dont la structure laisse penser qu'elle proviendrait de la lignine partiellement convertie.³⁸

Les sociétés Avello (Etats-Unis), Dynamotive (Canada) et Anellotech (Etats-Unis) sont des exemples représentatifs d'une production de lignine et/ou de composés aromatiques à partir d'une conversion thermo-chimique de la biomasse.

5.1 Avello

La société américaine Avello Bioenergy commercialise une technologie originale dans le domaine de la pyrolyse rapide de la biomasse.³⁹ La firme a développé une technologie de pyrolyse qui permet la collecte et la séparation de l'huile de pyrolyse en différentes fractions liquides.⁴⁰ Avello fabrique ainsi de nombreux produits de remplacement du pétrole pour des marchés existants et émergents. Les produits sortant de sa bioraffinerie peuvent être classés en quatre catégories :

- Bioasphalt™ issu de la lignine pyrolytique, qui constitue un possible substitut écologique à l'asphalte dérivé du pétrole pour des applications pour le pavage et la toiture.
- Les matières premières chimiques dont les marchés potentiels incluent les produits chimiques de masse et de spécialité, les produits chimiques dérivés de la lignine, les résines phénoliques, les adhésifs, les antioxydants et les saveurs et parfums.
- L'huile biofuel, qui est un carburant liquide stable pour substitution directe au carburant fossile ou pour des applications de mélange.
- Le biocharbon, qui peut être vendu comme amendement des sols, comme source de chaleur et d'électricité et comme agent potentiel de séquestration du carbone

³⁸ D. BALLERINI, Les Biocarburants, Editions Technip, paris, 2011

³⁹ <http://www.avellobioenergy.com/>

⁴⁰ <http://www.bulletins-electroniques.com/actualites/65258.htm>

5.2 Dynamotive

La société canadienne Dynamotive Energy Systems est un fournisseur de solutions énergétiques.⁴¹ Son procédé de production de carbone renouvelable par pyrolyse rapide utilise des températures de réaction moyennes (400-500 °C) et une atmosphère réductrice, c'est-à-dire dépourvue d'oxygène, pour convertir la cellulose en bio-huile utilisable par exemple directement en cogénération.⁴² Dynamotive a aussi développé un procédé de raffinage de son huile de pyrolyse en carburants de transport et produits chimiques.

Trois produits sont fabriqués dans la pyrolyse rapide : la bio-huile (60-70 %), un charbon (15-20 %) et des gaz non-condensables (10-20 %). Le procédé de raffinage implique l'hydro-reformage de la bio-huile en un liquide qui peut soit être utilisé en mélange avec des carburants hydrocarbures, soit être encore affiné par hydrotraitement catalytique pour servir de carburants liquides (diesel, essence) pour le transport.⁴³

La bio-huile a une composition chimique très complexe, qui comprend de très nombreux composés, dont la lignine pyrolytique (20-30 %).^{44, 45} Les applications spécialisées de ces composés dans les procédés industriels commencent seulement à être explorées. Elles représentent un marché potentiellement très grand pour les produits à haute valeur ajoutée dérivés de la bio-huile.

5.3 Anellotech

La société Anellotech, basée à New York, a développé une plateforme technologique pour produire des produits chimiques et de carburants à partir de la biomasse lignocellulosique.⁴⁶ La production est réalisée en effectuant toutes les conversions chimiques en un seul réacteur à l'aide d'un catalyseur bon marché. La première application de la technologie, Biomass to Aromatics™ produira du benzène, du toluène et des xylènes (BTX) verts.

La biomasse est d'abord séchée et broyée avant injection dans un réacteur à lit fluidisé en présence de zéolite comme catalyseur. Dans cette étape, la biomasse est rapidement chauffée en absence d'oxygène et les gaz émis sont immédiatement convertis catalytiquement en hydrocarbures aromatiques. Le mélange BTX qui en résulte peut être vendu à des sociétés pétrochimiques pour traitement dans des unités de séparation existantes, ou distillé par Anellotech et vendu sur le marché.

⁴¹ Dynamotive in <http://www.dynamotive.com/about>

⁴² <http://www.bioenergie-promotion.fr/14943/huile-de-pyrolyse-rapprochement-commercial-entre-dynamotive-et-ifp-energies-nouvelles>

⁴³ <http://www.worldfuels.com/wfExtract/exports/Content/122ee311-1381-48e8-963d-e364420d0dbb.html>

⁴⁴ Dynamotive, Product Information Booklet, 2011 in <http://www.dynamotive.com/assets/resources/PDF/PIB-BioOil.pdf>

⁴⁵ <http://www.worldfuels.com/wfExtract/exports/Content/122ee311-1381-48e8-963d-e364420d0dbb.html>

⁴⁶ Anellotech in <http://www.anellotech.com>

Benzène, toluène et xylènes représentent un marché global très important. Ce sont des molécules plateformes employées dans l'industrie chimique pour produire toute une gamme de produits tels que pneus d'automobile, nylon, détergents et habillement et emballage en PET. De plus, des volumes significatifs de toluène et xylènes sont mélangés à l'essence pour augmenter les indices d'octane. Au-delà de Biomass to Aromatics, Anellotech peut appliquer la technologie pour produire des carburants verts, des oléfines et des dérivés de BTX.

5.4 Résumé

Le **tableau 3** reprend les noms de sociétés qui produisent de la lignine et/ou des composés aromatiques à partir d'une conversion thermochimique de la biomasse.

Tableau 3 Sociétés produisant de la lignine et/ou des composés aromatiques à partir d'une conversion thermochimique de la biomasse

Société (pays)	Technologie	Produit	Etat d'avancement
Avello (US)	Pyrolyse rapide	Dérivés de lignine	Pilote
Dynamotive (CA)	Pyrolyse rapide et raffinage de l'huile de pyrolyse	Lignine pyrolytique	Pilote
Anellotech (US)	Pyrolyse rapide/conversion catalytique	Benzène, toluène, xylènes	Pilote

Il ressort du tableau (1) que la pyrolyse rapide est une technologie prometteuse pour produire de la lignine et/ou des composés aromatiques et (2) que les projets des sociétés dotées de cette technologie sont encore au stade pilote.