



EquipEx **XYLOFOREST**

Plateforme d'Innovation
« Forêt-Bois-Fibre-Biomasse du Futur »

Jean-Michel Carnus et Rémy Petit (INRA)

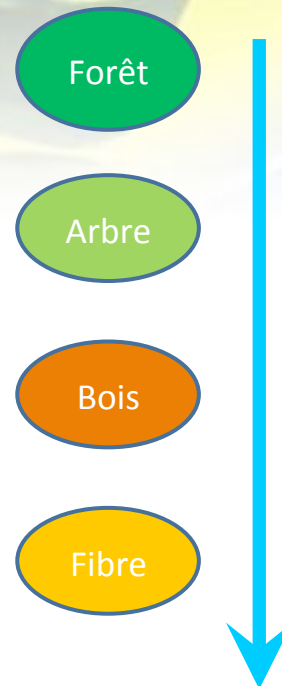
Plateforme **XYLOCHEM**

Stéphane Grelier, Frédérique Pichavant
(Université Bordeaux1)

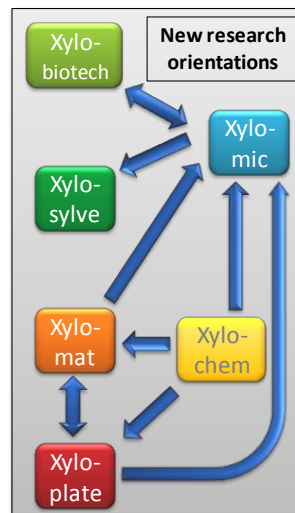
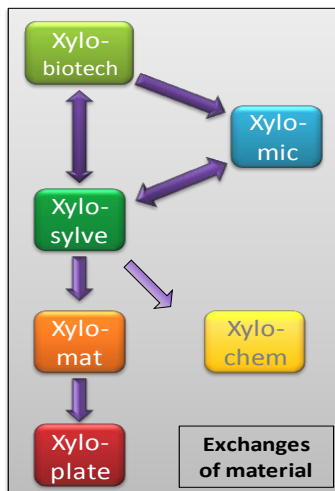


Plateformes Techniques

- XYLOSYLVE (INRA)
 - Systèmes sylvicoles innovants
- XYLOBIOTECH (FCBA)
 - Biotechnologies forestières
- XYLOMIC (INRA)
 - Génomique et phénotypage des arbres
- XYLOPLATE (UBxl)
 - Ingénierie avancée du bois construction
- XYLOMAT (UPPA)
 - produits composites à base de bois
- XYLOCHEM (UBxl)
 - Chimie et bio-raffinerie du bois



Interactions & Synergies



Objectif : Développer la bioraffinerie et la chimie verte du pin maritime

- Déconstruire le Pin maritime par des procédés papetiers
- Extraire des molécules à hautes valeurs ajoutées (terpènes,...)
- Elaborer des macromolécules/nanocomposites biosourcés (nanocellulose et fonctionnalisation)
- Produire des synthons pour la chimie (tensio-actifs, polymères nouveaux,...) par voies chimique ou bioconversion.
- Valoriser les lignines industrielles (dépolymérisation contrôlée, fonctionnalisation)



Biomasse végétale



Canne à sucre



Peuplier



Chanvre



Pailles



Maïs



Pin maritime

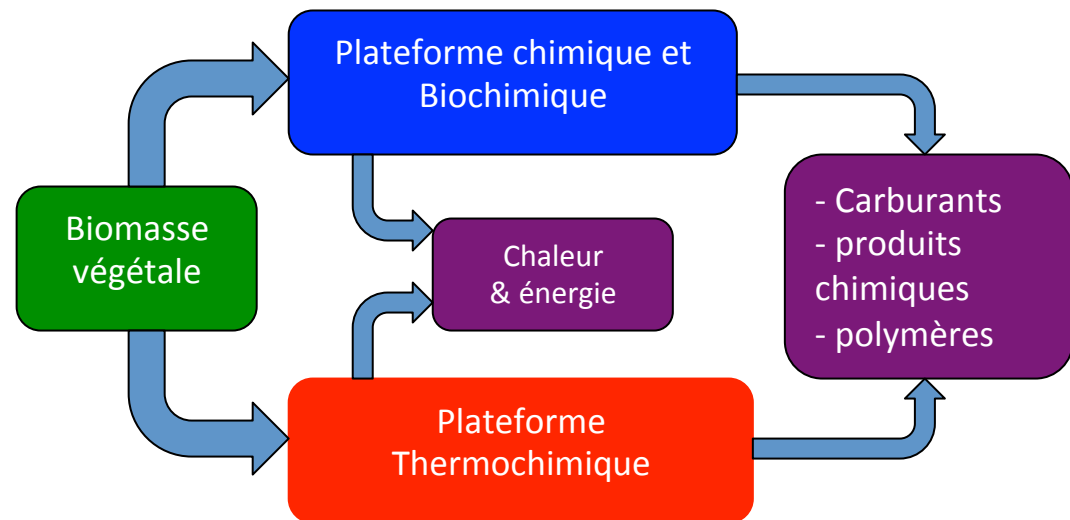
- Disponibilité continue
- Qualité constante

- Une bioraffinerie est une installation qui intègre des processus de conversion de la **biomasse végétale entière** pour produire de l'énergie (*biocarburants*, l'électricité,...) et des produits chimiques (*biomonomères*, *biopolymères*, synthons de base,...).

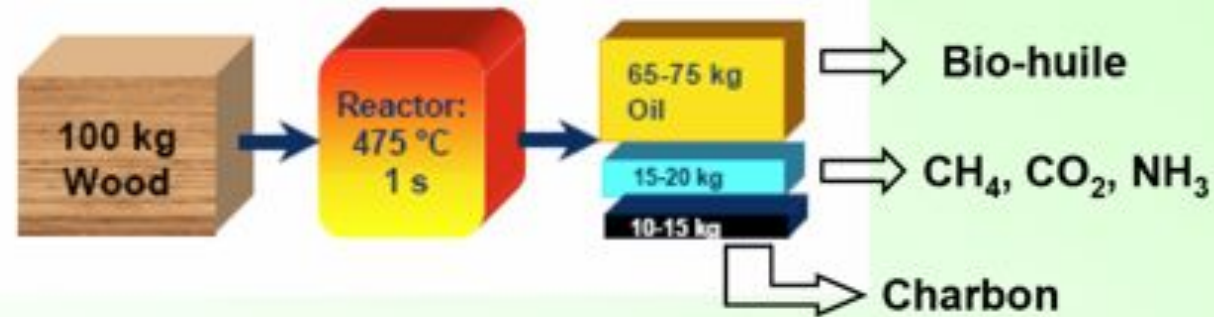
Approche procédé

Approche matière première

- Bioraffinerie des huiles végétales
- Bioraffinerie des céréales (amidon)
- Bioraffinerie de la lignocellulose (plantes annuelles, bois)



➤ **Traitement par pyrolyse rapide : obtention d'une bio-huile**



➤ **Bio-huile : teneur élevée en composés oxygénés (40 à 50% massique)**

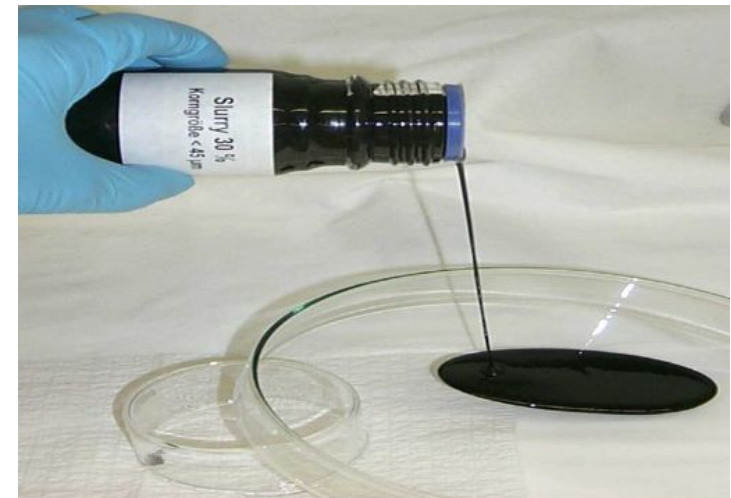
- ✦ Mauvaise stabilité au cours du temps (↑ viscosité)
- ✦ Mauvais pouvoir calorifique : 15-20 MJ/kg (Fuel ≈ 40 MJ/kg)
- ✦ Corrosive (2 < pH < 3)

➤ **Traitement de stabilisation par hydrogénation (conditions douces) :**

- ✦ Elimination des fonctions les plus réactives (acides carboxyliques, cétones, alcènes...)

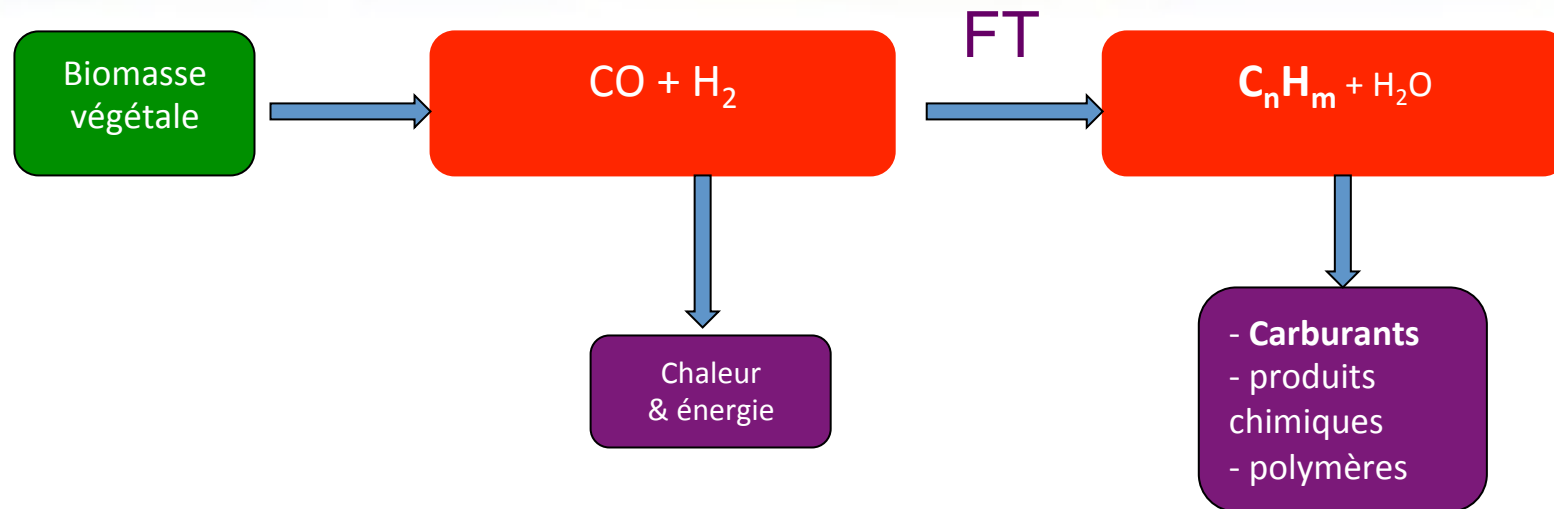
➤ **Obtention de carburants :**

- ✦ Hydrotraitements (HDO, Hydrocraquage...)
- ✦ Gazéification (gaz de synthèse) puis procédé Fischer-Tropsch



Thermochimie - Syngas

- Le gaz de synthèse ou **syngas** est le nom donné à un mélange gazeux qui contient une quantité variable de monoxyde de carbone et d'hydrogène.



- * Procédé Fischer-Tropsch a été inventé en 1923 et exploité en Allemagne pendant la seconde guerre mondiale et en Afrique du Sud dans les années 1950 (Apartheid). Le procédé original utilisé le *charbon* comme matière première (Coal To Liquid).
- * Le procédé a été largement amélioré et différentes matières premières sont utilisables comme le gaz naturel (Gas to Liquid) et la **biomasse végétale** (Biomass to Liquid).

Aspects négatifs

- Le bilan environnemental mitigé.
- Quantité de biomasse importantes

Aspects positifs

- Indépendance énergétique
- Modularité (gaz naturel, charbon, biomasse)

La sylviculture source de matière première pour l'industrie chimique



Bagasse de canne à sucre



Pailles de céréales



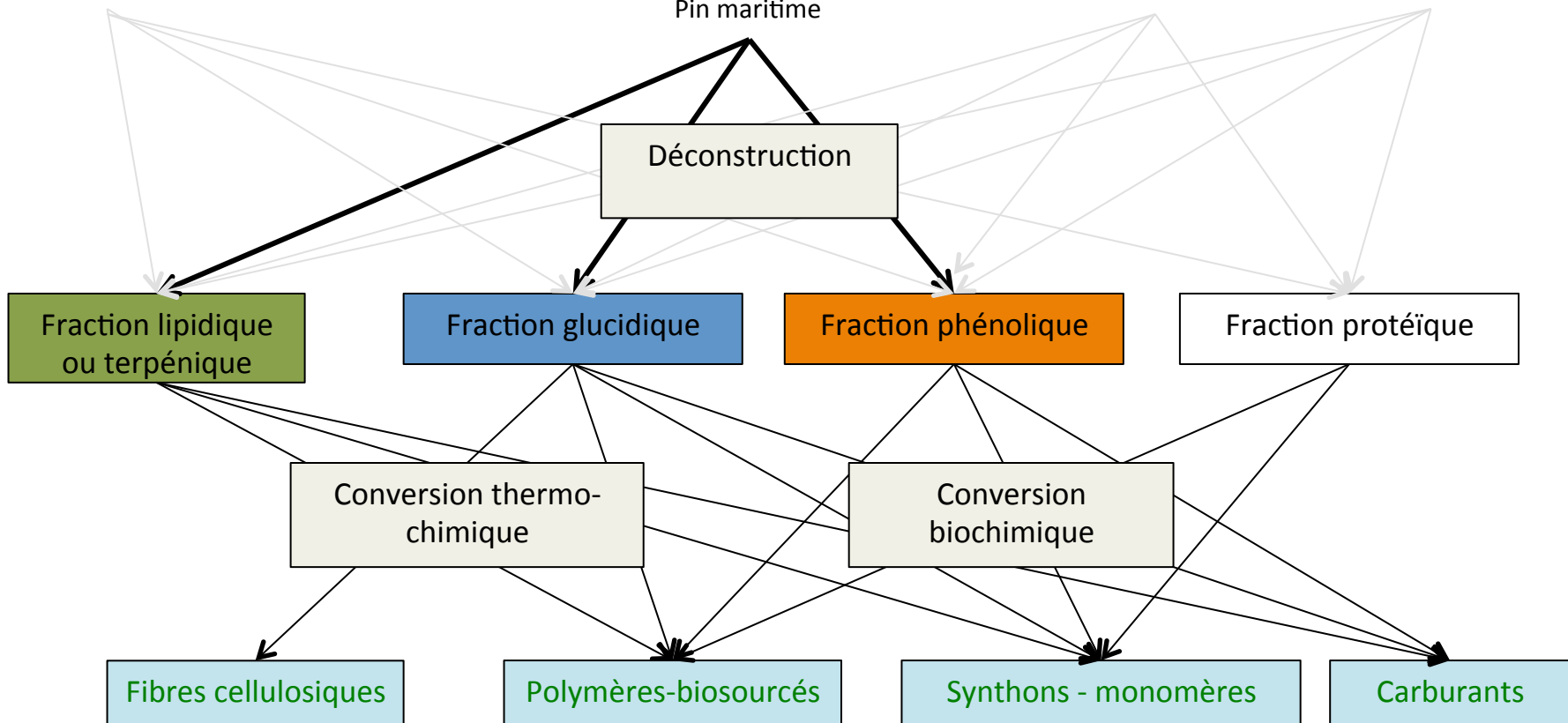
Pin maritime



Tournesol



Céréales



Constituants chimiques

lignocellulose

Constituants extractibles mineurs

Constituants polymères majeurs

Solubles
Cires
Corps gras
Résines
Tanins

Insolubles
Minéraux
Protéines
pectines

Polysaccharides

Lignine

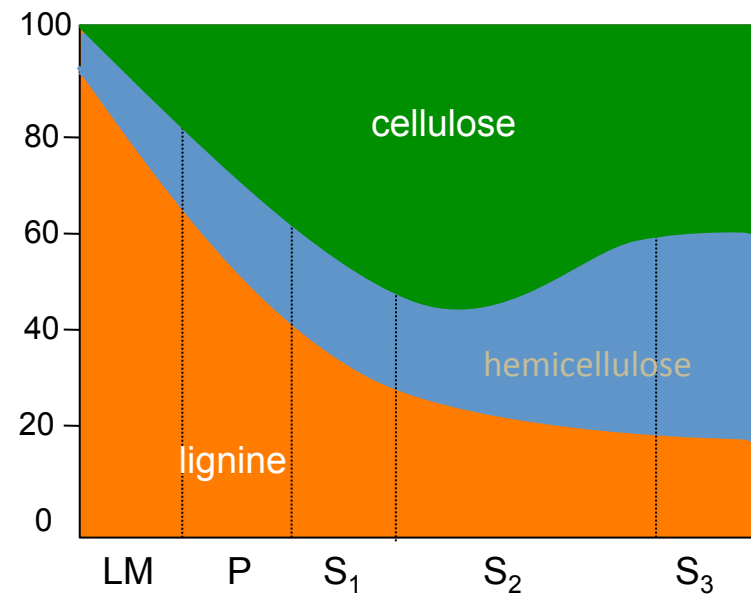
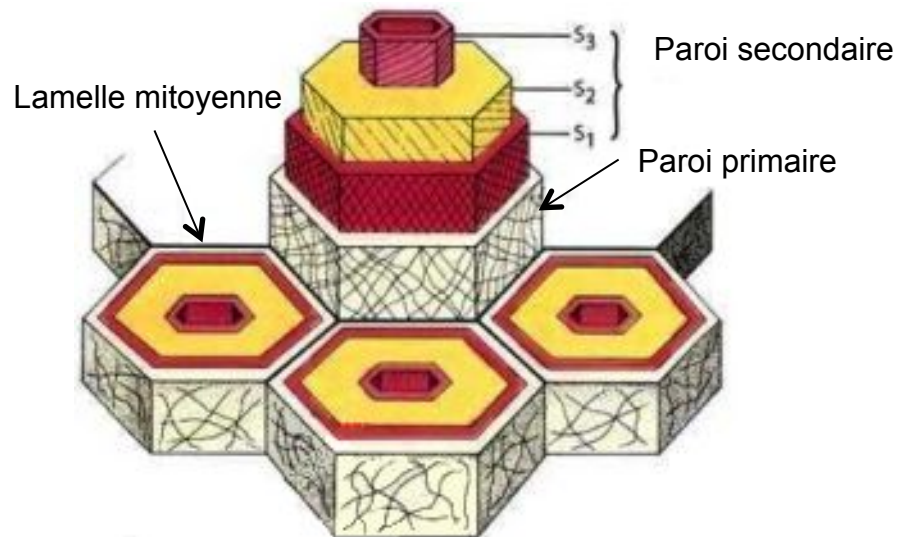
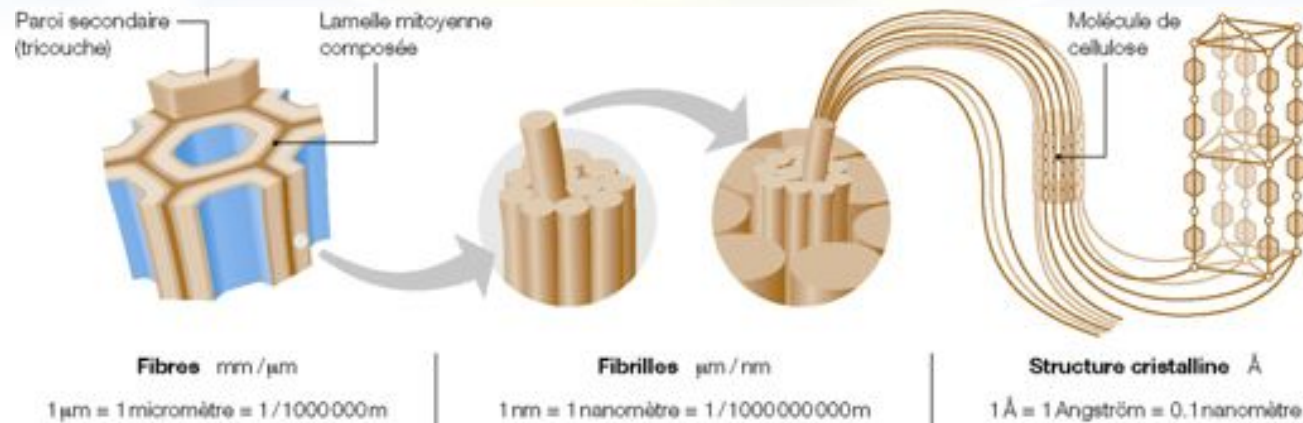
Cellulose

Hemicelluloses

| Constituants | Pin sylvestre | Pin maritime | Peuplier | Bouleau | Hêtre | Paille de blé | chanvre | Bagasse |
|-----------------------|---------------|--------------|-------------|-------------|-------------|---------------|-------------|-------------|
| Cellulose | 46,8 | 47,1 | 51,1 | 48,8 | 44,8 | 49 | 68,4 | 55,2 |
| Hémicelluloses | 25,3 | 25,4 | 21,4 | 33,0 | 38,2 | 26 | 16,2 | 16,9 |
| Lignine | 24,2 | 25,6 | 22,7 | 18,4 | 22,5 | 18 | 11,5 | 25,3 |
| Protéines | 1,0 | 0,9 | 0,8 | 1,1 | 1,1 | - | 0,5 | 0,9 |
| Résines | 2,5-4,8 | 2-4 | 1-2,7 | 1,1-3,6 | 0,3-0,9 | - | - | - |
| Tanins | 1,7 | 1,3 | 2,4 | 1,5 | 2,8 | - | - | - |
| Cendres | 0,33 | 0,3 | 0,4 | 0,3 | 0,83 | 7 | 2,5 | 1,1 |

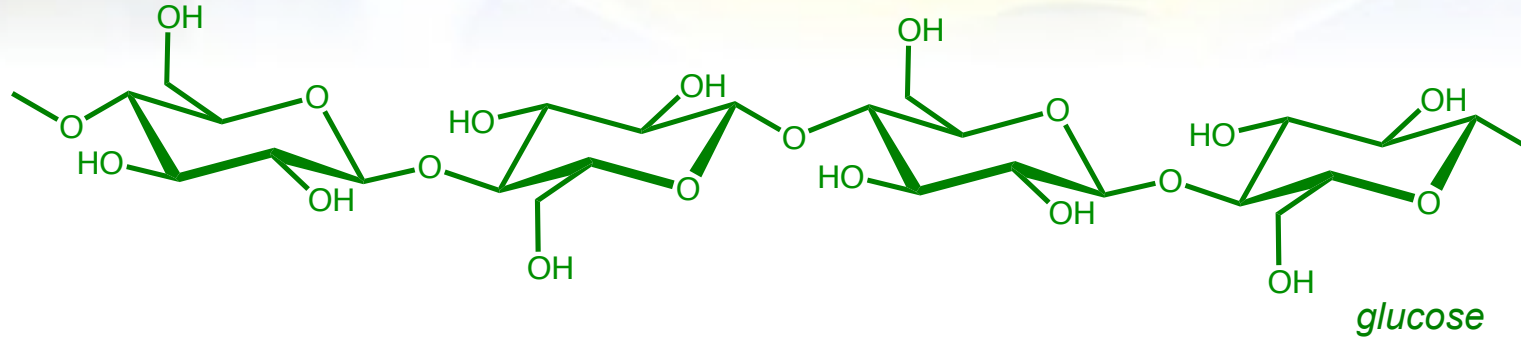
Organisation de la paroi végétale

Les cellules végétales sont organisées en parois et contiennent des proportions variables de biopolymères

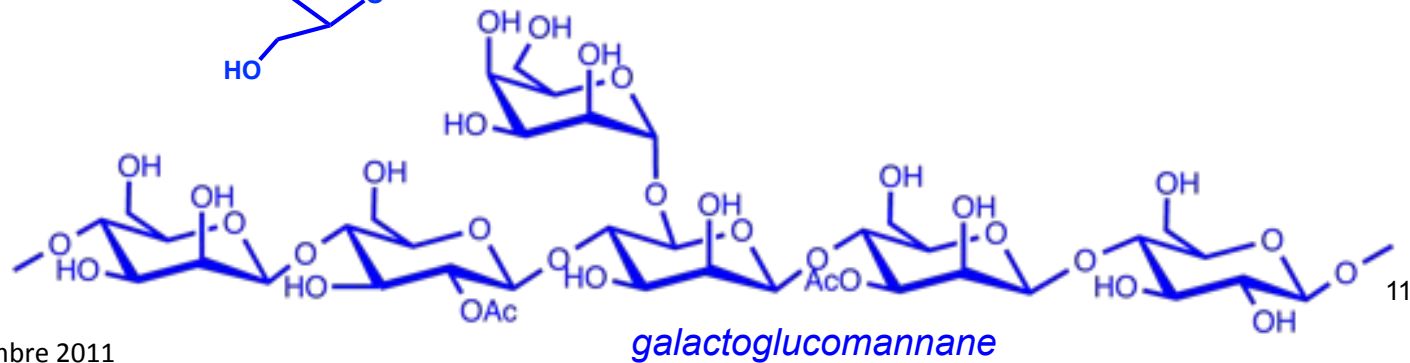
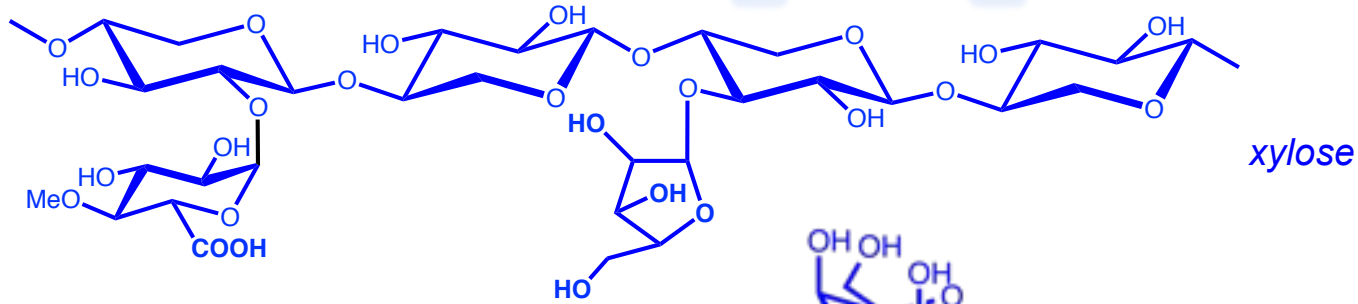
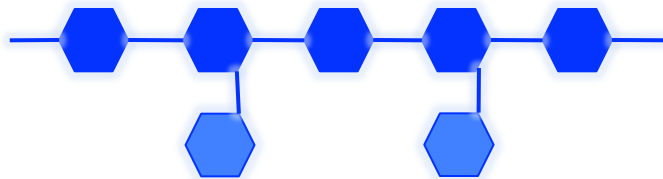


Polysaccharides

Cellulose

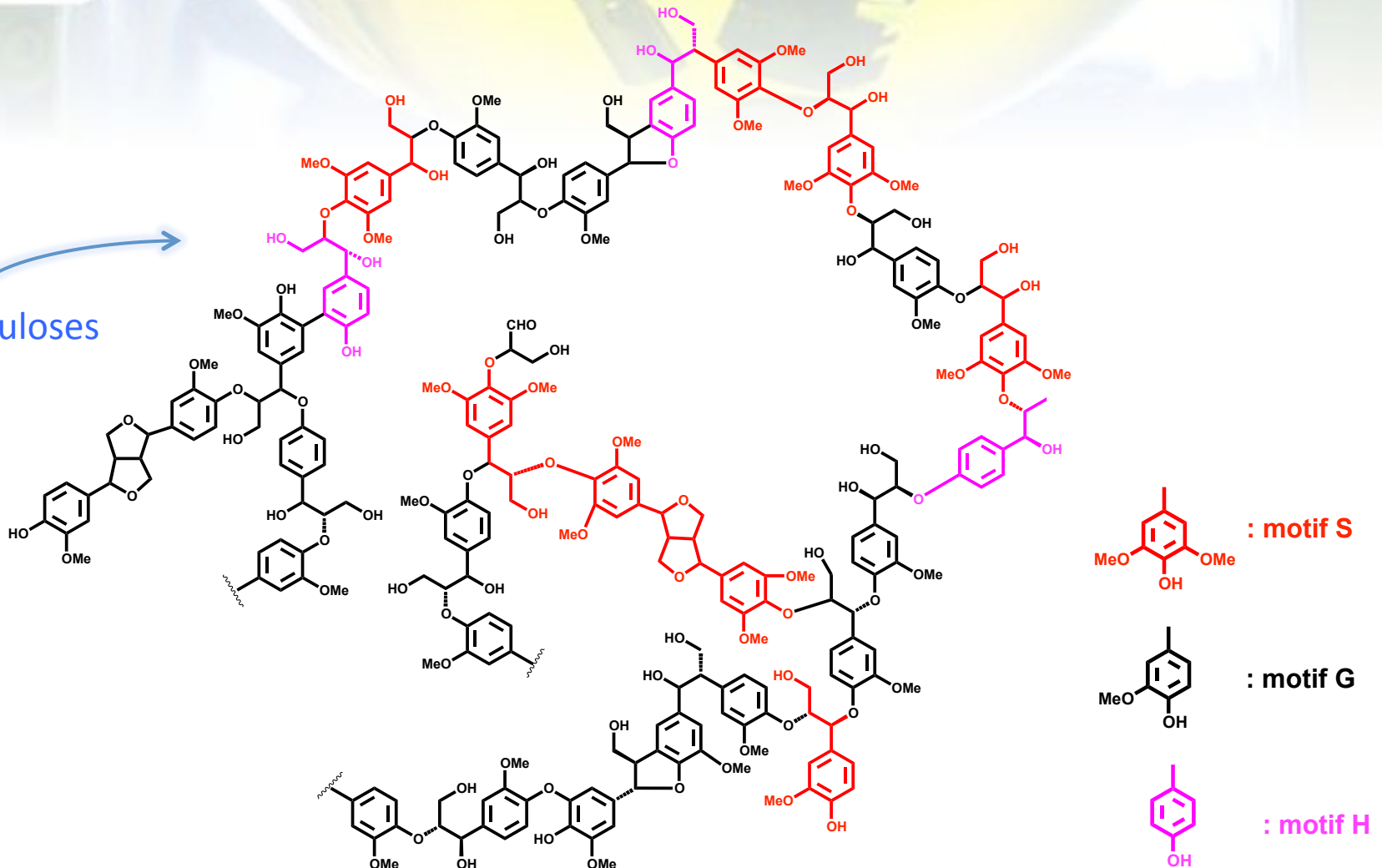


Hemicellulose

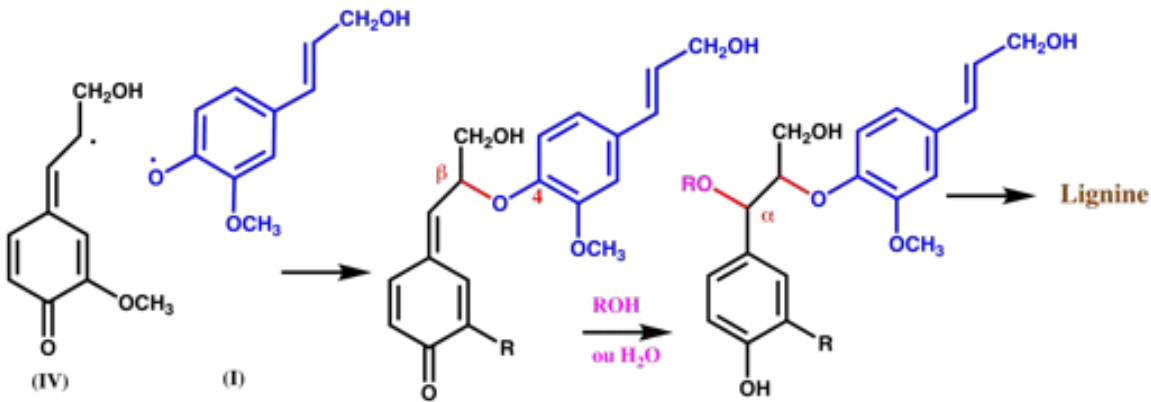
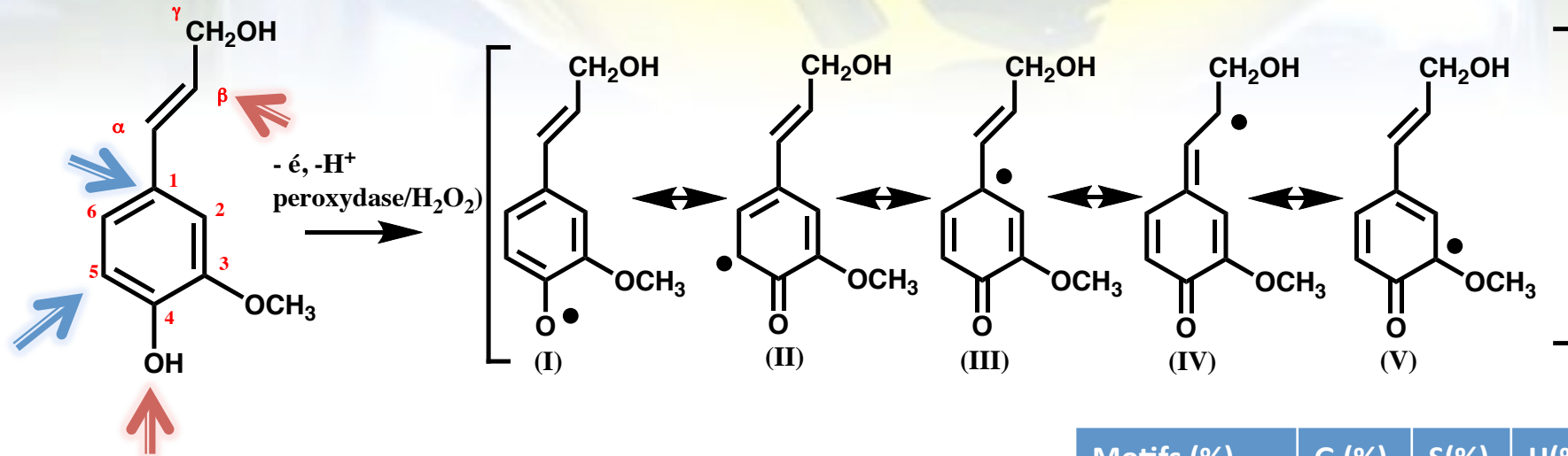


Lignine

Hemicelluloses



Biosynthèse de la lignine

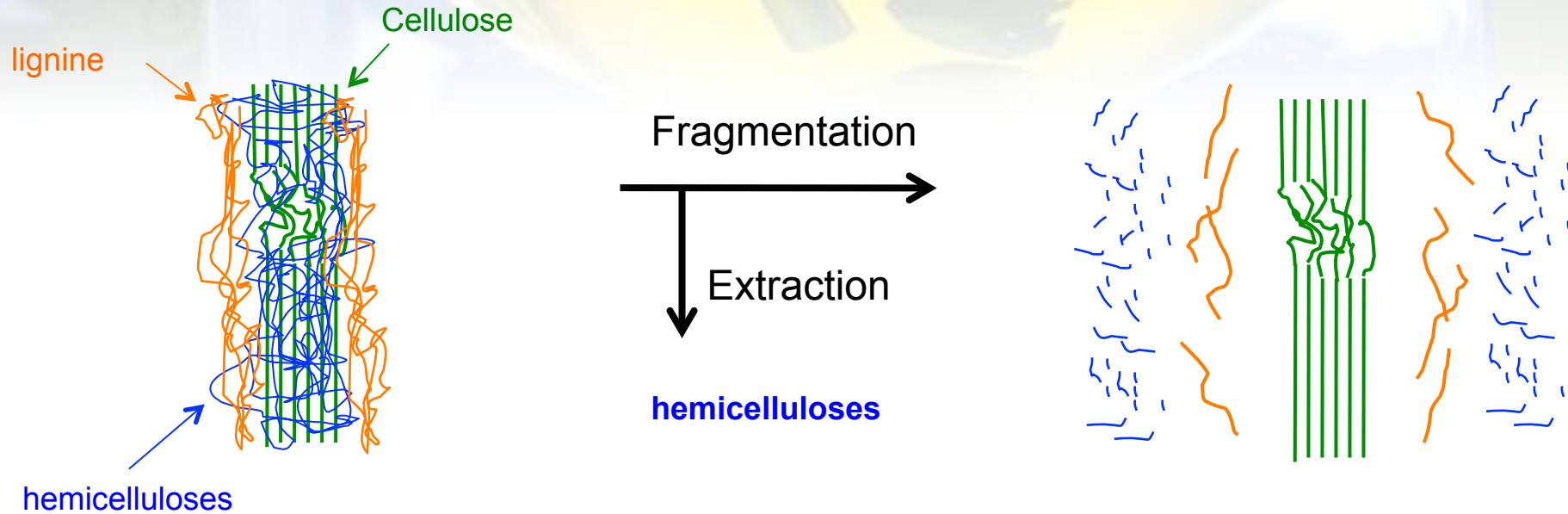


| Motifs (%) | G (%) | S(%) | H(%) |
|---------------|-------|------|------|
| Pin Taeda | 86 | 2 | 12 |
| Epicea | 94 | 1 | 5 |
| Pin maritime | 95 | 1 | 4 |
| Eucalyptus | 14 | 84 | 2 |
| Bouleau | 29 | 69 | 2 |
| Hêtre | 56 | 40 | 4 |
| Acacia | 48 | 49 | 3 |
| Bagasse SG | 38 | 34 | 26 |
| Paille de blé | 49 | 46 | 5 |

Liaison β -O-4

Boerjan, W, Ralph J., Baucher M., Lignin biosynthesis, Annual Review of Plant Biology. 54:519–546, 2003.

Déconstruction du bois



Plantes annuelles - Procédés organosolv

- éthanol, acide acétique, acide formique,...

Bois - Cuissons Papetières

- Basique Kraft (basique)

- Acide Sulfite (acide)

• Cuissons Papetières

Projet Pulpcat & Polycat

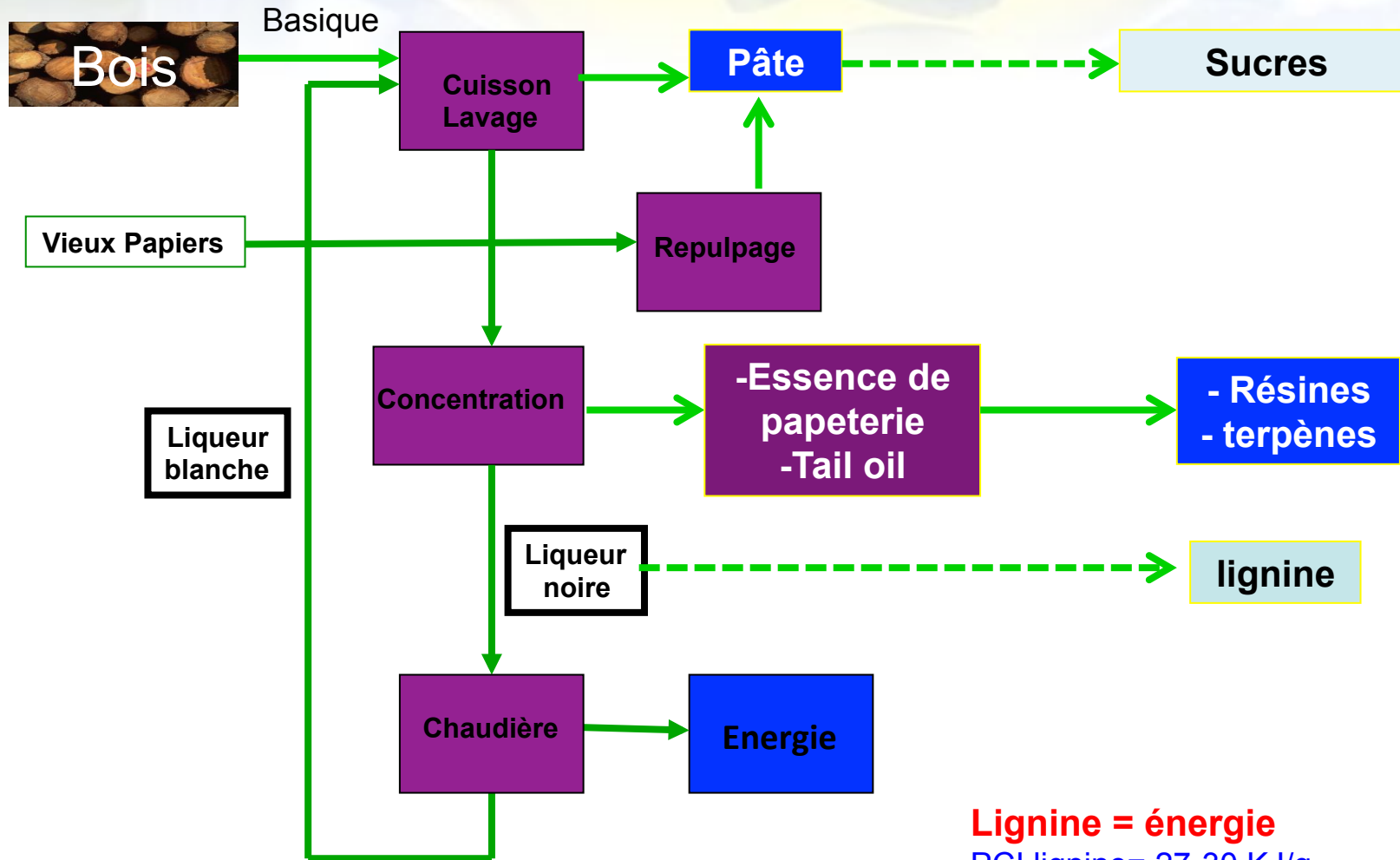
Cellulose de grande pureté

Projet Alphapulp

Extraction des hémicelluloses

Projet Hemicell

Procédé Kraft



Lignine = énergie

PCI lignine= 27-30 KJ/g

PCI cellulose = 14KJ/g

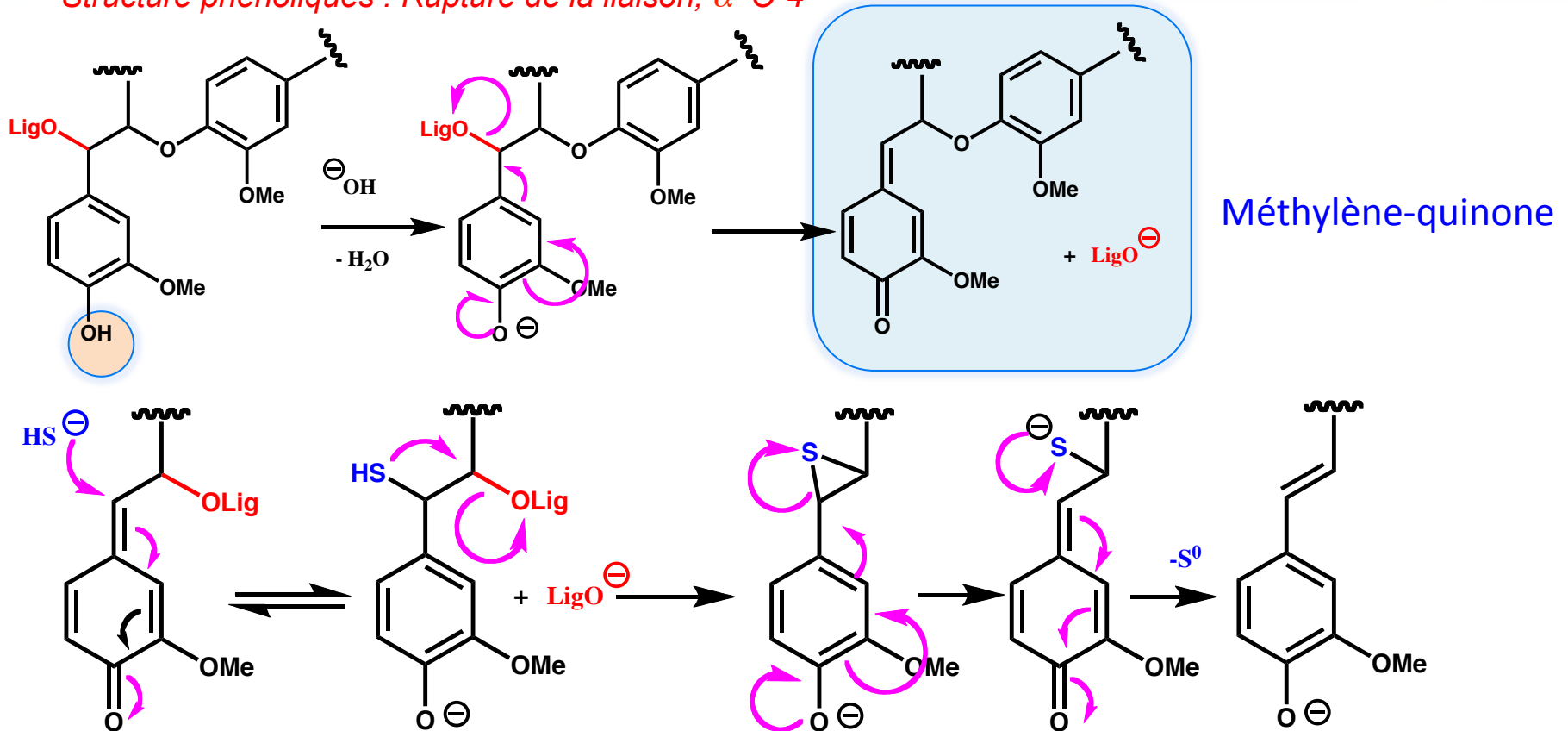
PCI C₉ = 44 KJ/g

Chimie du procédé Kraft

- Kraft «basique»

Formation de l'intermédiaire méthylène-quinone (MQ)

Structure phénoliques : Rupture de la liaison, α -O-4



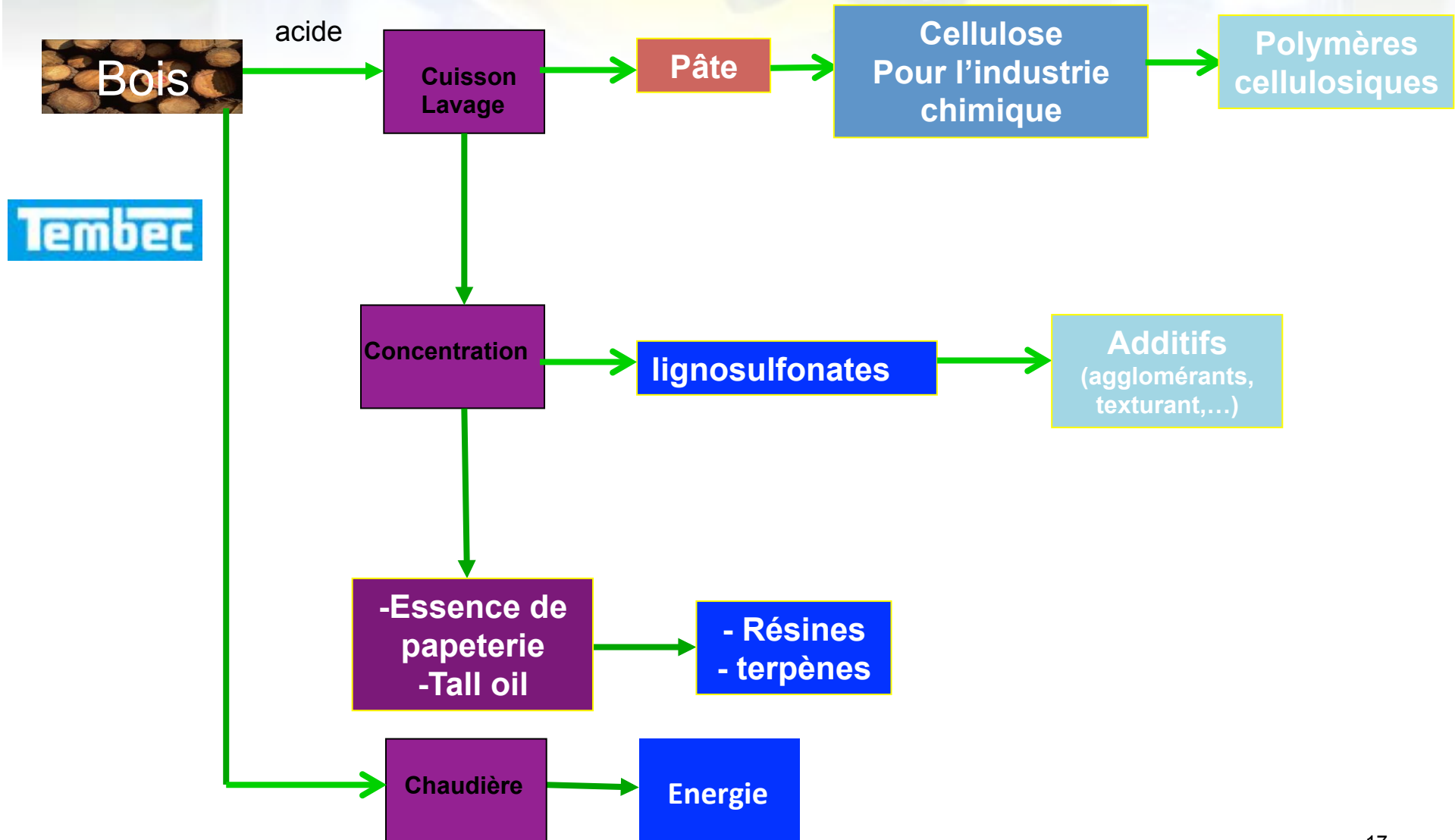
Dimmel, D.R., Schuller, L.F., Structural/ reactivity studies (I), (II) et (III): reactions of lignin model compounds, J. Wood Chem. Technol., 6, 535-564. 565-590, 345-365. **1986**

Rydholm, S.V., Pulping processes ; **1985**

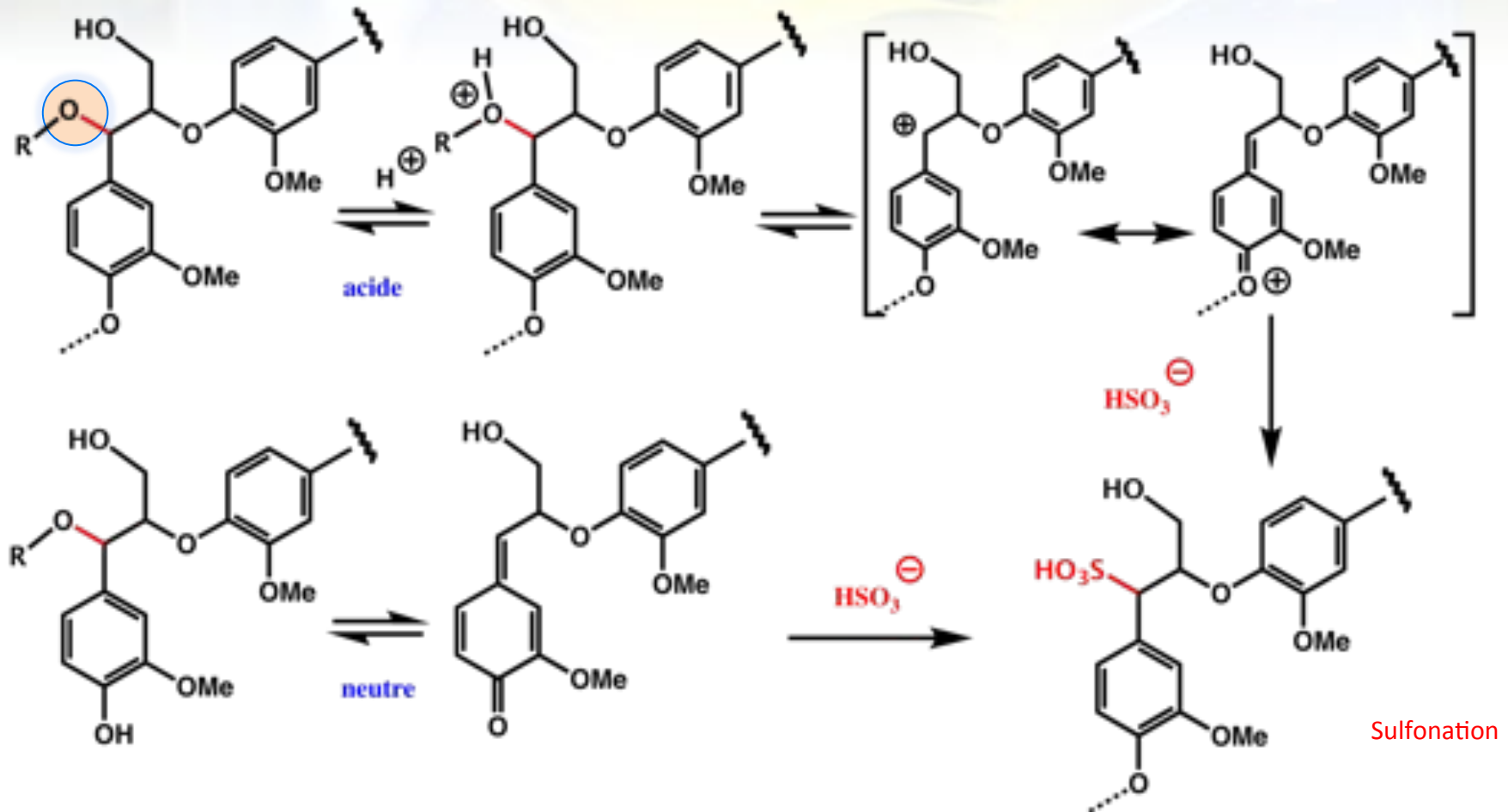
Joseph Zakzeski J., Bruijninx P., Jongerius A., Weckhuysen A., Chem. Rev., 110, 3552-3599, **2010**

PCI lignine = 27-30 KJ/g
 PCI cellulose = 14KJ/g
 PCI C₉ = 44 KJ/g

Procédé Bisulfite



-Bisulfite « acide » : $\text{SO}_2 + \text{NH}_3$



Rupture de la liaison α -O-4 en milieu acide

Sixta H., Potthast A., Krottschel A.W., Handbook of pulp, volume 1, Part 1, chap 4, Wiley-VCH, 2006

Dérivés cellulosiques



Nitrocelluloses 140 kT

Acétates 650 kT

Viscose 150 kT

Celluloses
Mercerisée 50 kT

Cellulose
Microcristalline 85 kT

Ethers 370 kT

Total : 1445 kT (2008)

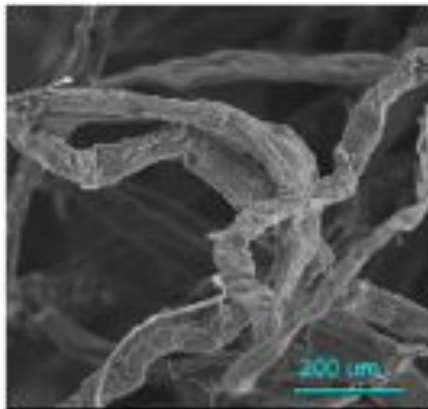
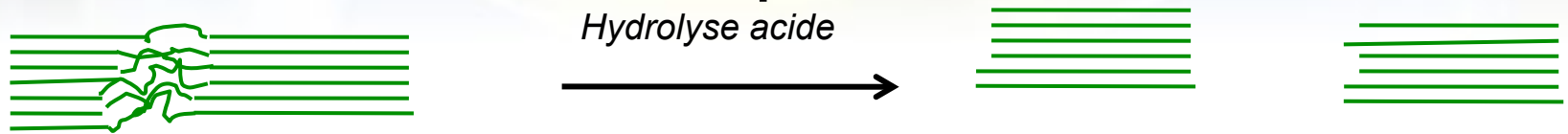


Nanocelluloses

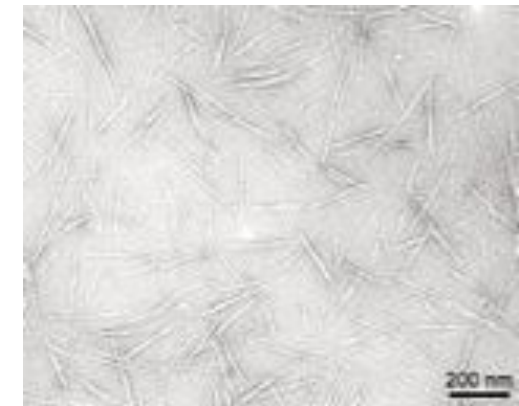


Nanocristaux de cellulose

- Matériaux nanocomposites

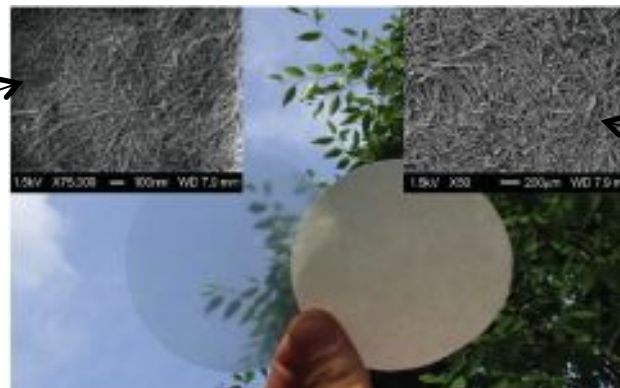


| Renfort | Module d' Young (Gpa) |
|-------------------------------|-----------------------|
| Fibre cellulose (PM) | 11-15 |
| Nanocristaux cellulose | 130 |
| fibre de verre | 65 |
| Aluminium | 70 |
| Acier | 190 |



Dans une matrice polymère, les propriétés interfaciales sont exacerbées (100m²/g)
 L' amélioration des propriétés des nanocomposites est souvent atteinte pour de faibles taux de charge.

Nanocristaux de cellulose (100 nm)

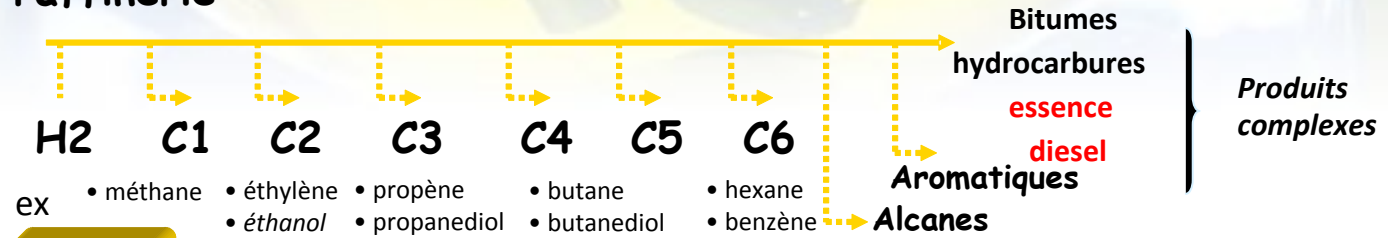


Fibre cellulosiques (200 μm)

Bioraffinerie - synthons

Pétrole

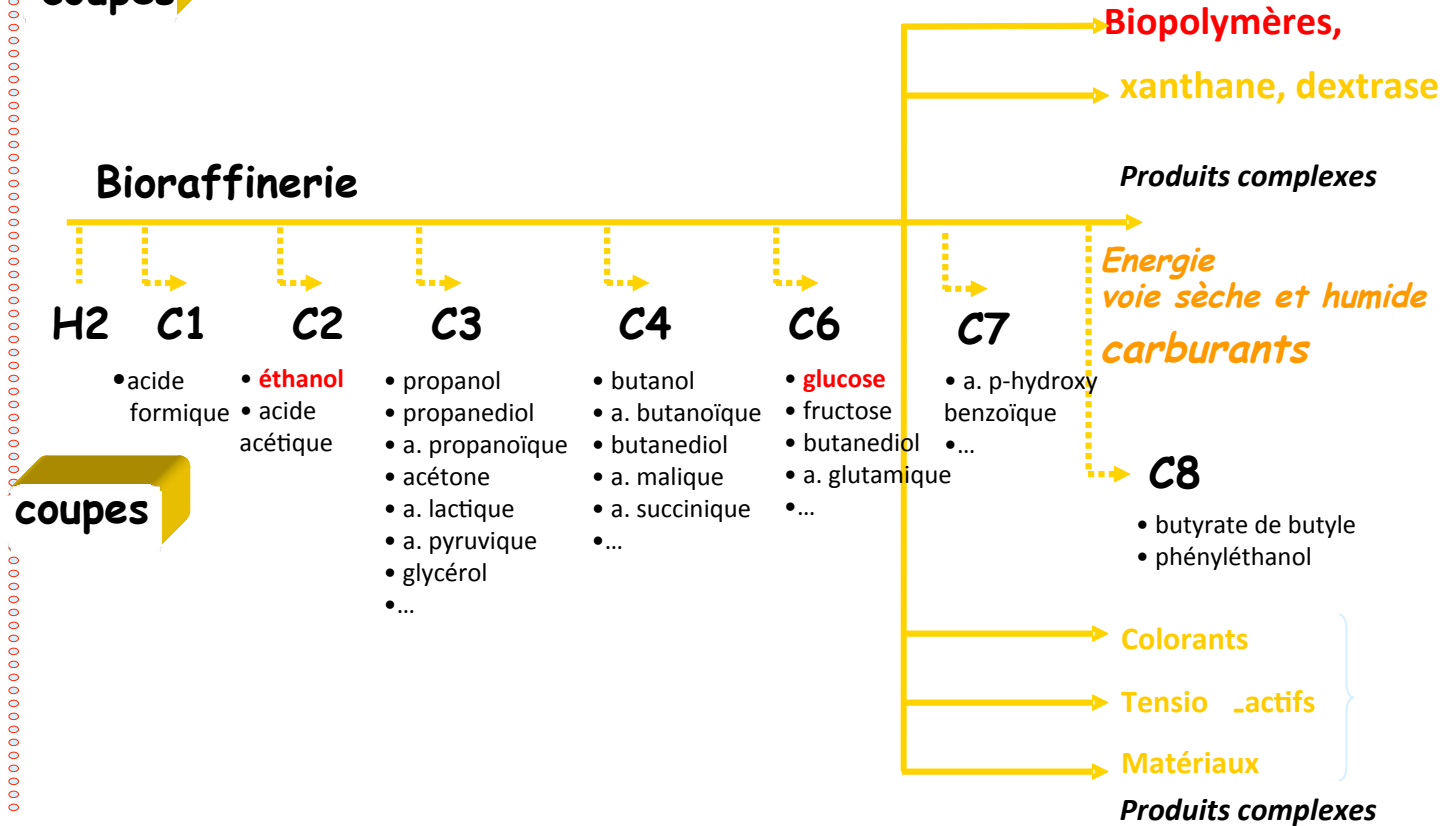
raffinerie



coupes

Agro ressources

Bioraffinerie

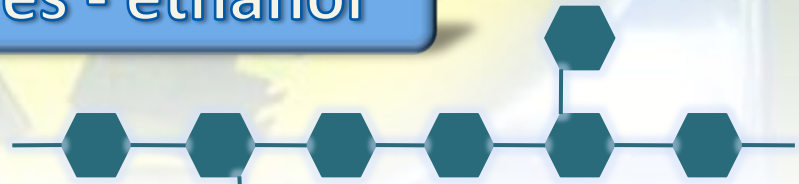


coupes

Cellulose – sucres - éthanol



Cellulose
40-45% de la lignocellulose

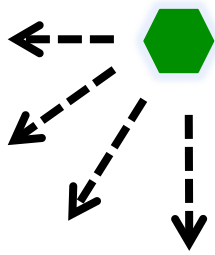


Hémicellulose
15-20% de la lignocellulose

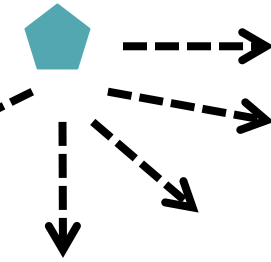
**Partenariat
INSA Toulouse**

*Enzymes
(cellulases)*

*Enzymes
(hemicellulases)*



glucose



xylose

levures

levures

Dérivés d'acide carboxylique

Bioéthanol

Dérivés du furane

Synthons biosourcés

Bioéthylène

biopolyéthylène

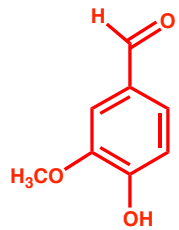
Projet BIOETHANOL

→ PREPILPAT

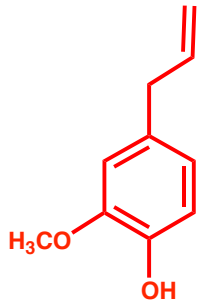


Lignine

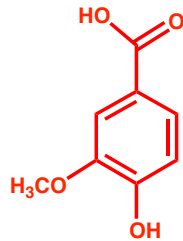
Lignine



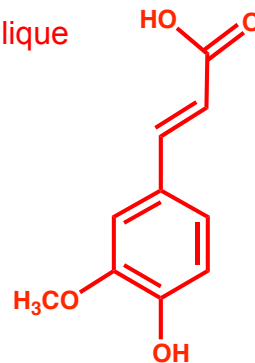
vanilline



eugénol



Acide vanillique



Acide férulique

- adhésifs
- matériaux

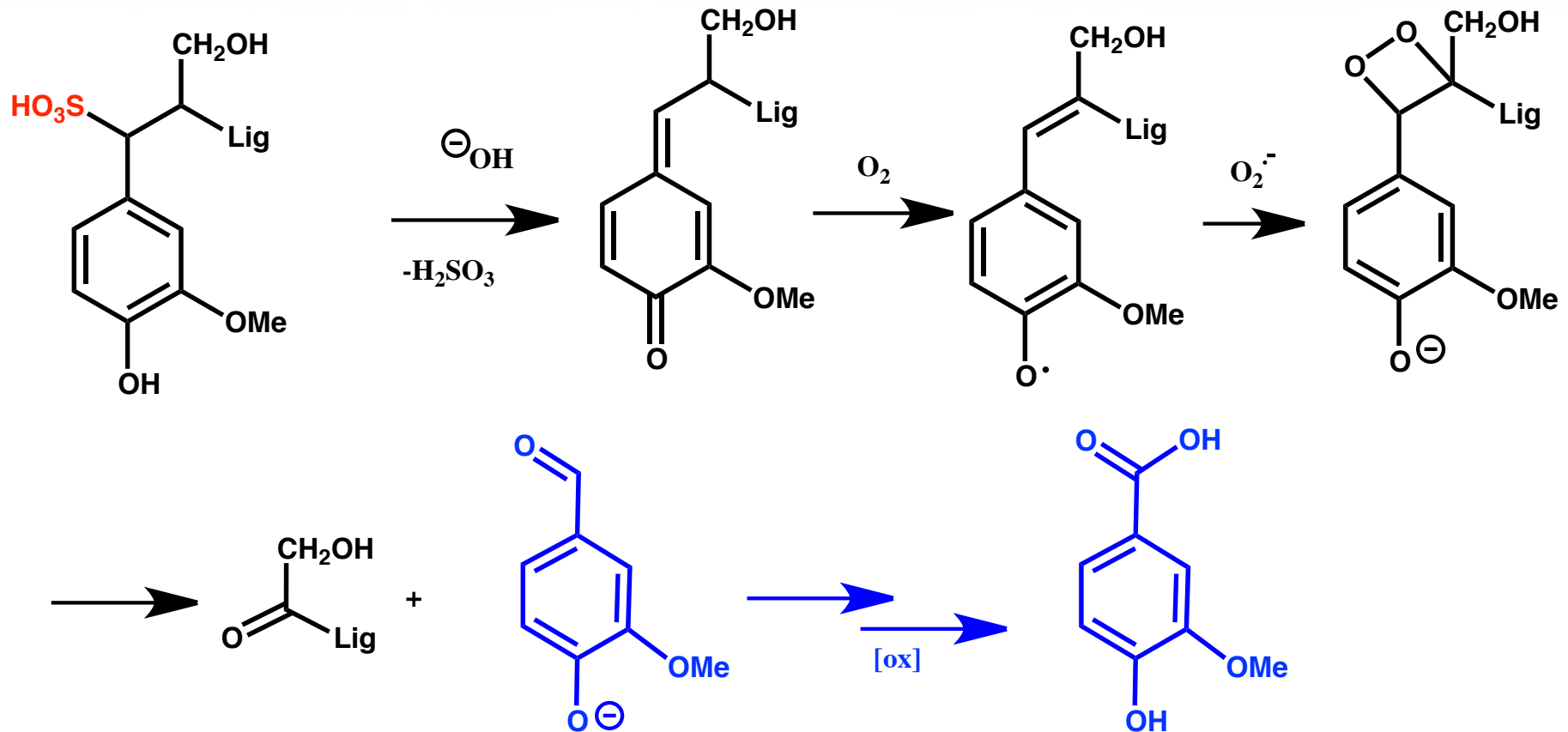


- arômes
- Biocides
- Antioxydants

- Monomères

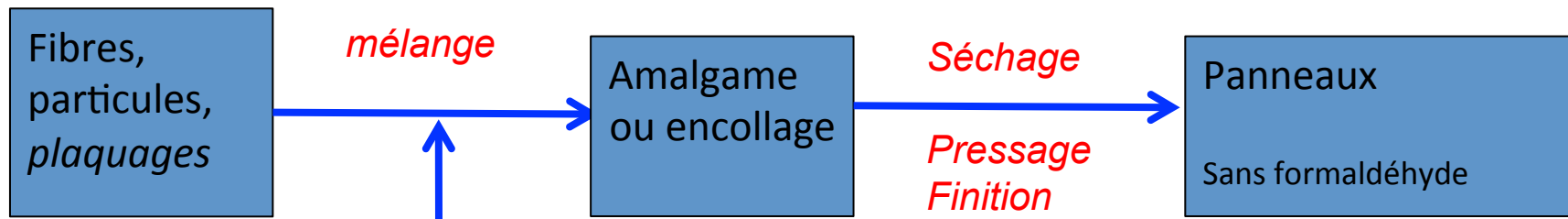
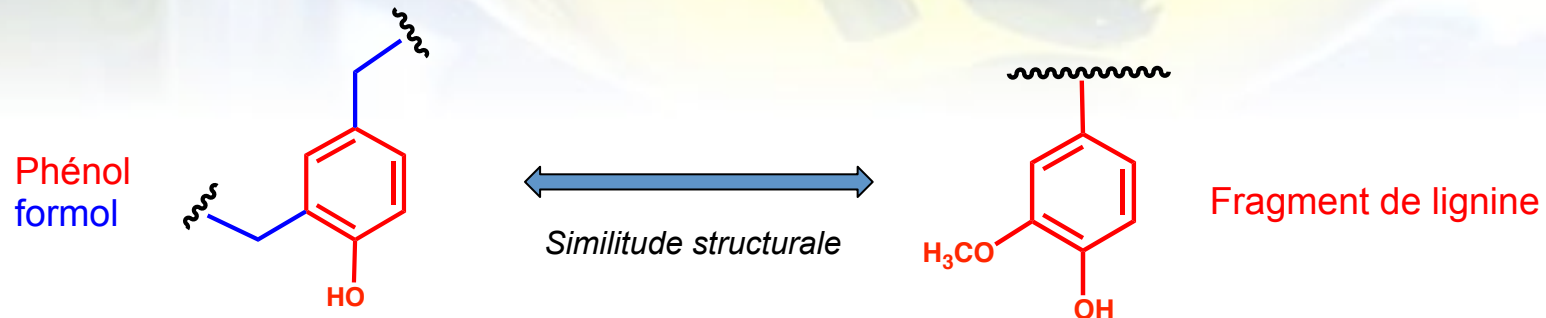


Oxydation alkaline (Borregaard)



Santos S. et al., In. Eng; chem. Res., 2011, 50, 291-298

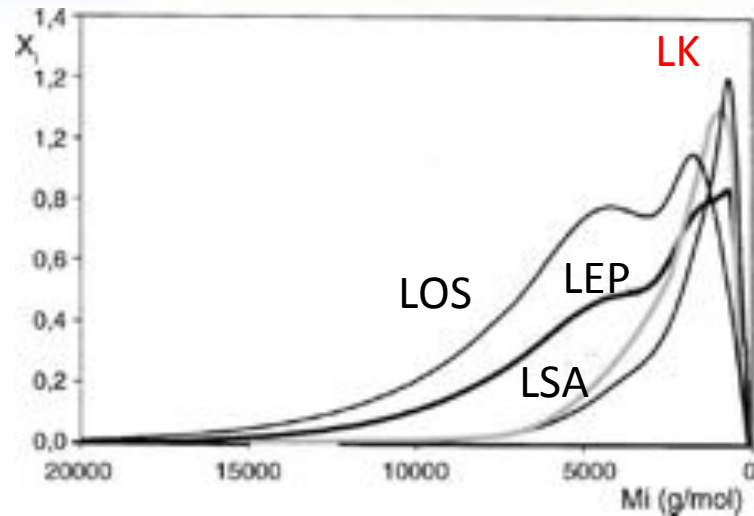
Lignine et adhésifs



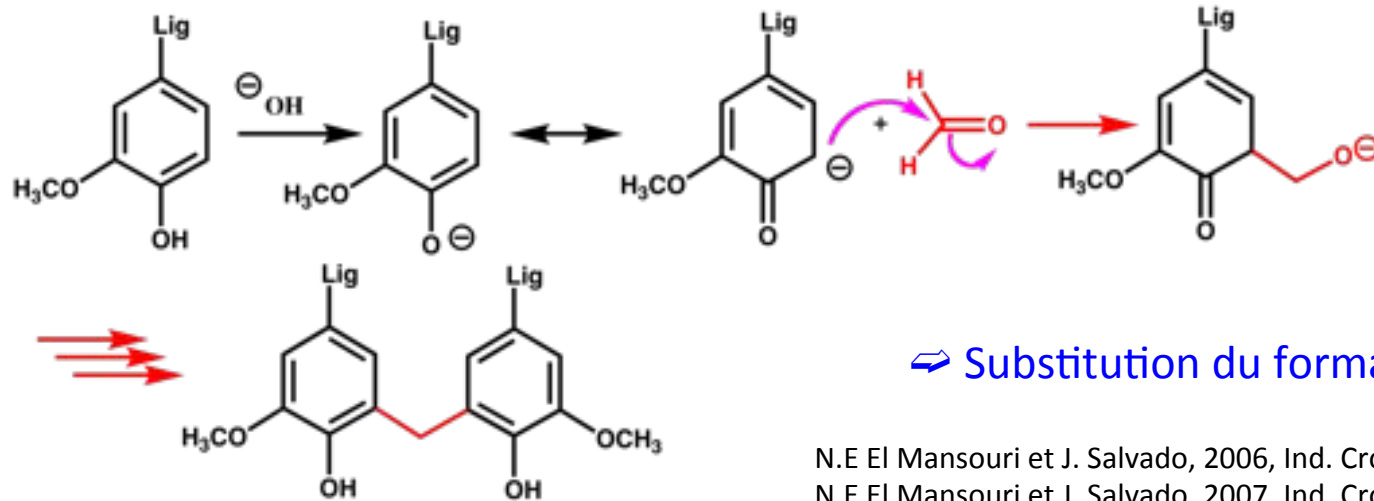
Lignine et adhésifs

Substitut du phénol (3,5 millions de tonnes/an de PF)

| Lignines | OH phénolique |
|----------|---------------|
| LK | 0,46 |
| LSA | 0,48 |
| LOS | 0,28 |
| LEP | 0,25 |
| LS | 0,26 |



LKs : lignine Kraft (résineux)
 LSA : lignine soude/AQ
 LOS : lignine organosolv(Formasolv)
 LEP : lignine éthanol process
 LS : lignosulfonate (résineux)



N.E El Mansouri et J. Salvado, 2006, Ind. Crops Prod., 26, 8-16;
 N.E El Mansouri et J. Salvado, 2007, Ind. Crops Prod., 26, 116-124

Polymères « fossiles »

Production mondiale

260 millions de tonnes (2007),
croissance de 6%/an

De spécialité
ou hautes performances

0,05 % du volume total

-électronique
-médical

techniques

8 % du volume total

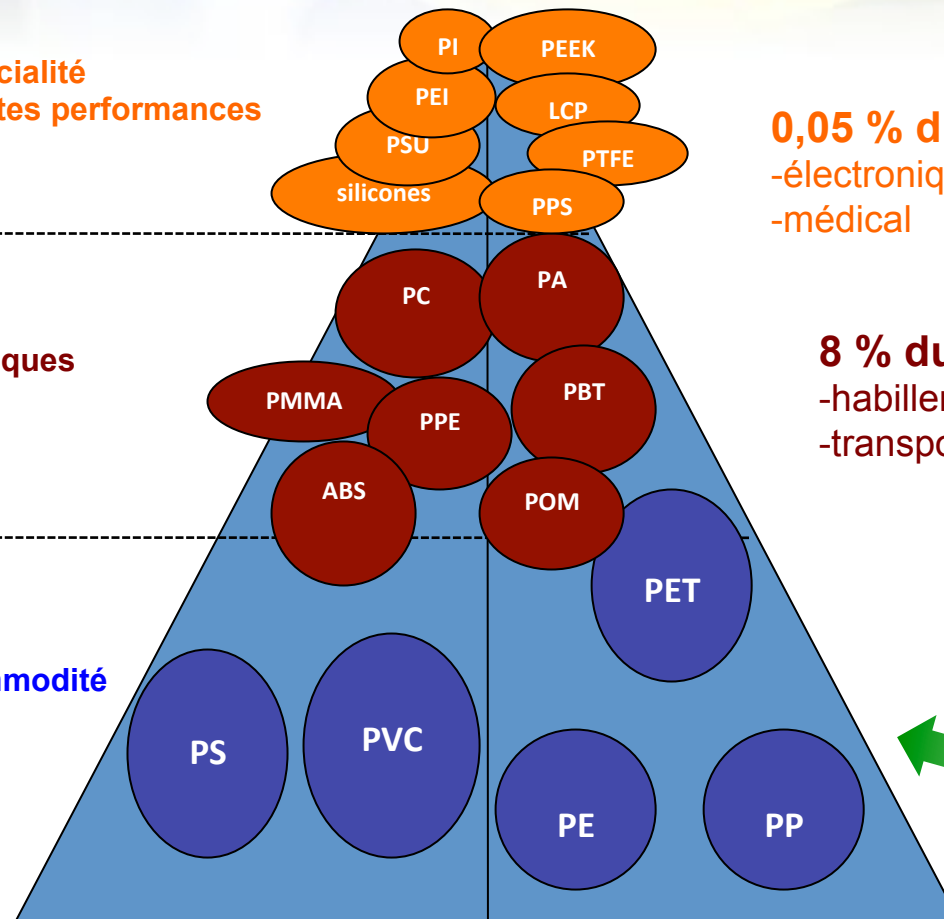
-habillement
-transport

de commodité

92 % du volume total

-Emballage
-bâtiment

**Cible des
agropolymères**



amorphes

cristallins

Sucres - bioplastiques

- **PLA** (Poly Lactic Acid)



Biomasse → **sucre** → **Acide lactique** → **Lactide**

Amidon, saccharose
glucose

Oligomères AL

Cires, huiles, formulation,...

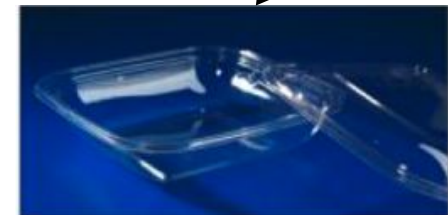
PLA



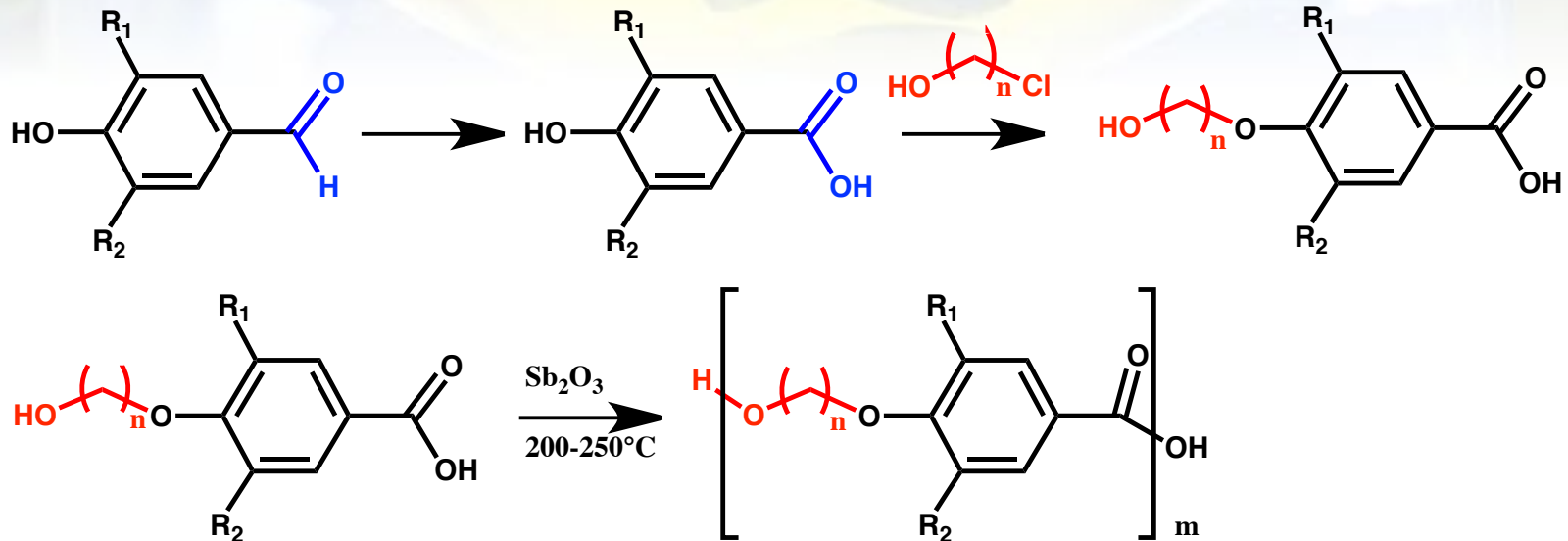
Le PLA est :

- Recyclable,
- Valorisable énergétiquement
- Biodégradable et compostable industriellement (EN 13432).
- Dépolymérisable (chaleur+eau) pour donner sélectivement de l'acide lactique.

Mise en forme



Polyalkylènehydrobenzoates (PAHB)



| R1 | R2 | n | Tg (°C) | Tf (°C) | M _w (g.mol ⁻¹) |
|------------------|------------------|---|---------|-------------------|---------------------------------------|
| H | H | 2 | 80 | 203 | 23900 |
| OCH ₃ | H | 2 | 71 | 239 | 14500 |
| OCH ₃ | OCH ₃ | 2 | 66 | 73 ^{lit} | 14000 |
| H | H | 3 | 67 | 179 | 5200 |
| OCH ₃ | H | 3 | 66 | 191 | 16300 |
| OCH ₃ | OCH ₃ | 3 | 50 | 170 | 6700 |

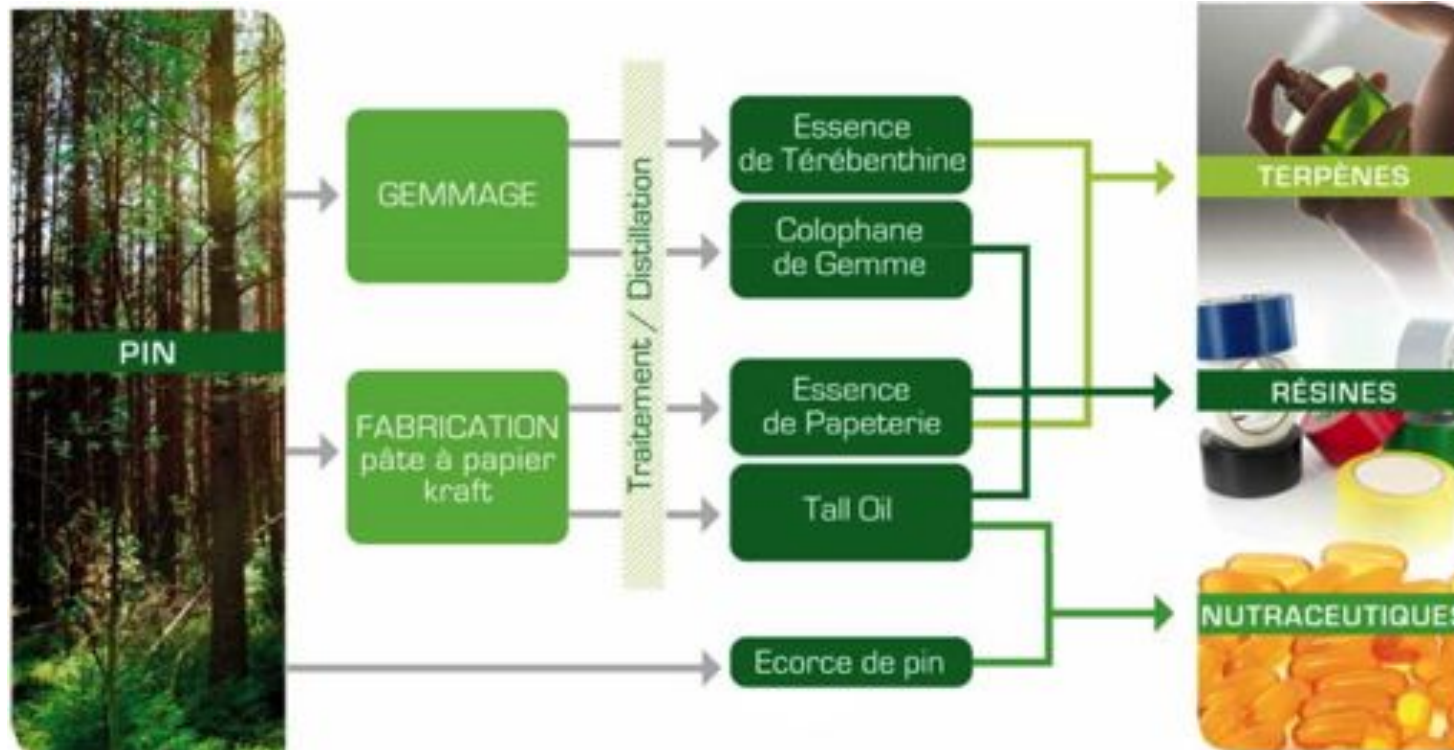
PET Tg = 67°C Tm = 265°C

L. Mialon et al., Macromol. Rapid Commun. 2011, 32, 1386–1392

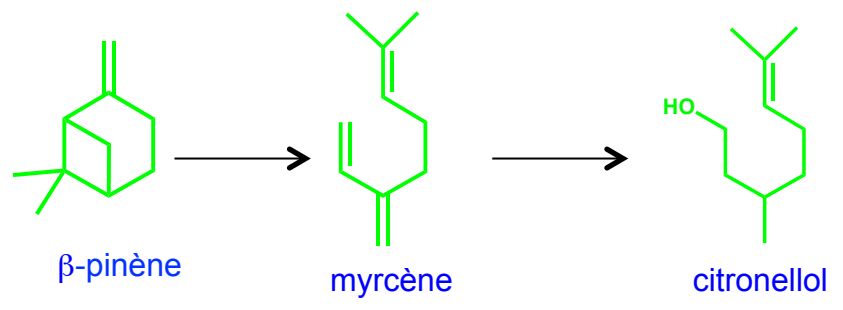
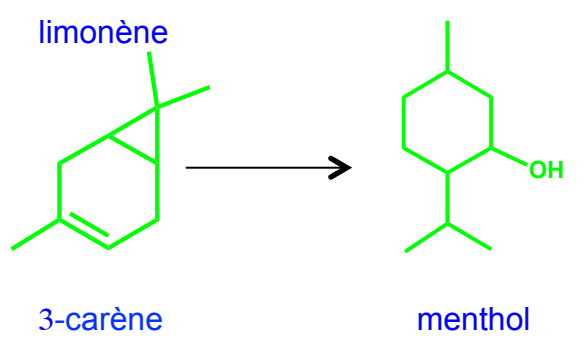
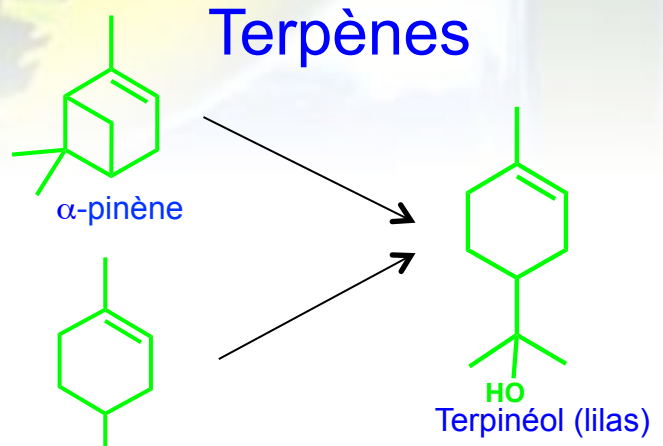
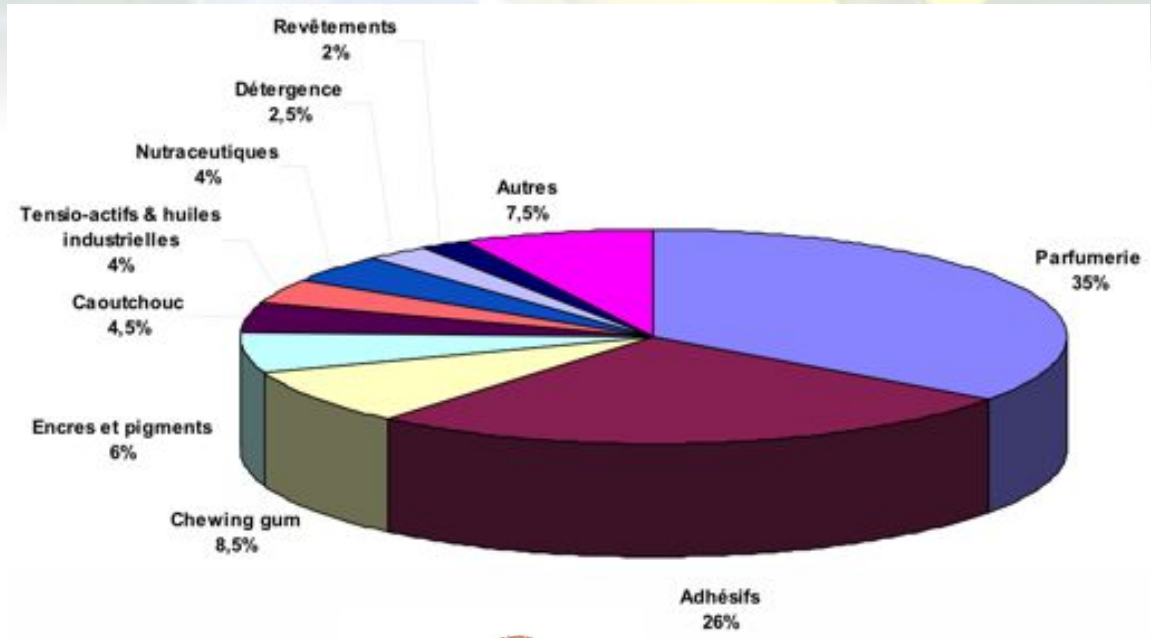
Extractibles



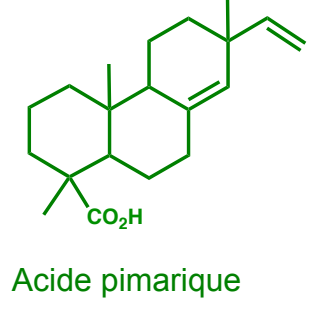
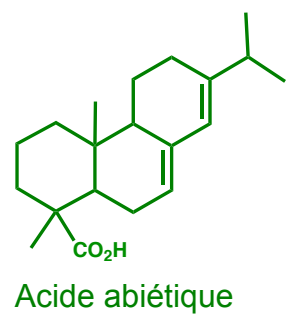
Remplacement du gemmage
Par les essences de papeterie et
le tall oil



Terpènes



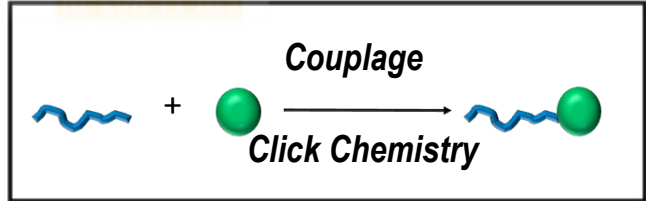
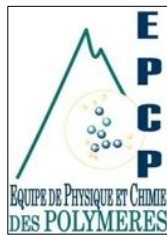
Colophane (acides résiniques)



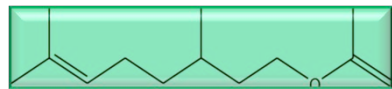
Terpènes - biopolymères

Synthèse de nouveaux surfactants polymères bio-sourcés pour des applications cosmétiques et la stabilisation de latex

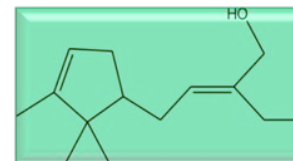
Projet BioPolySurf



● Molécule bio-sourcée hydrophobe produite à partir de la résine de Pin Maritime des Landes

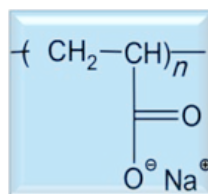


Acetate de citronellyle

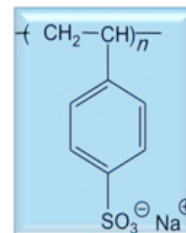


Sanderol RH

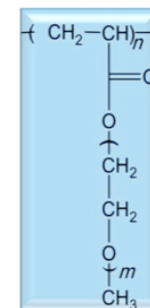
Polymère hydrosoluble



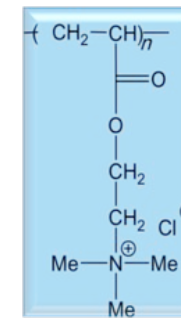
PANa



PSSNa



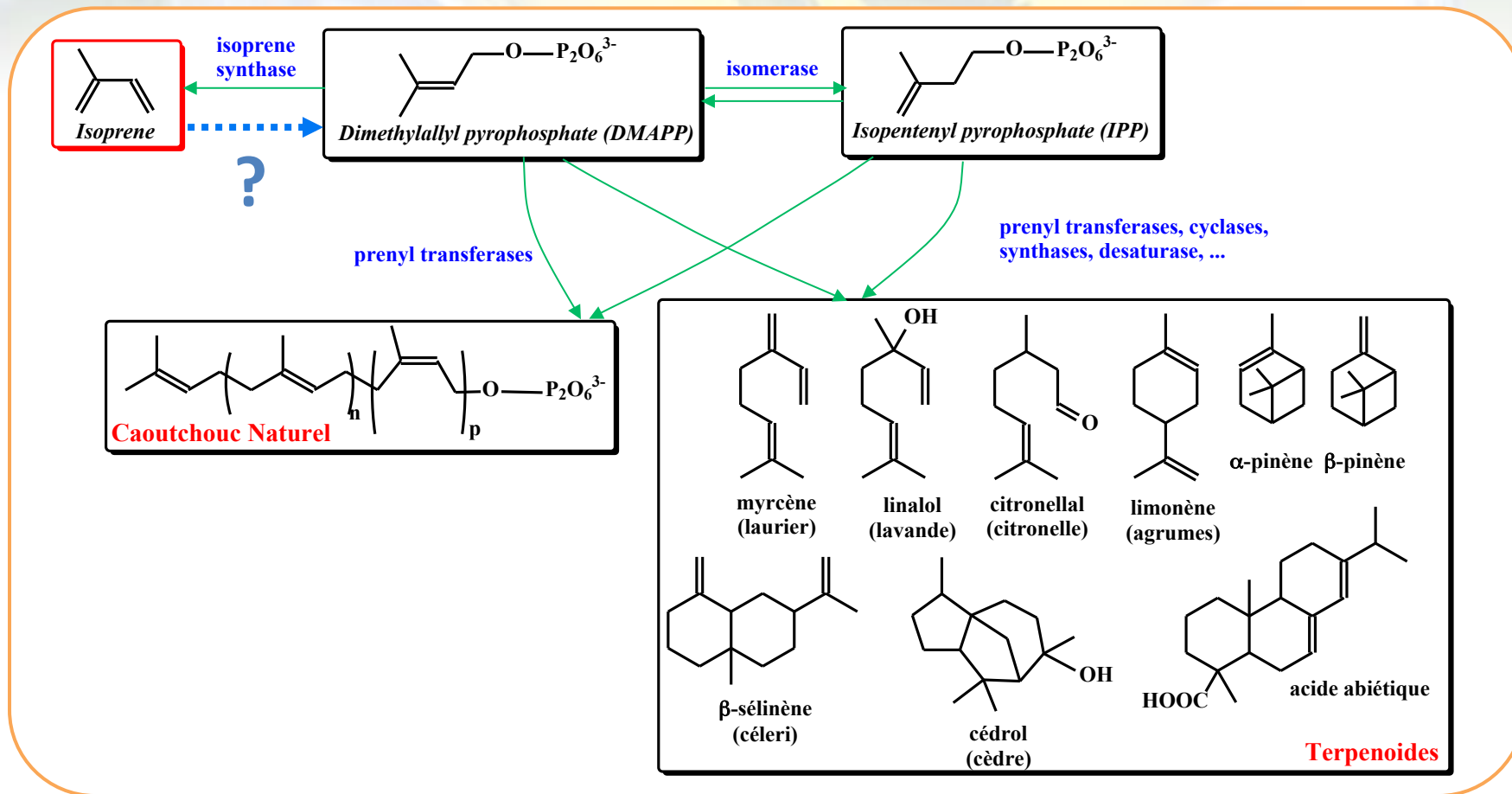
P(APEO)



P(ADAMQUAT®)



Terpènes - Polymérisation enzymatique



Déconstruction :

réacteur de cuisson papetière



Séparation-purification :

chromatographie flash équipé de détecteur UV et ELSD
systèmes d'ultrafiltration



Modification enzymatique :

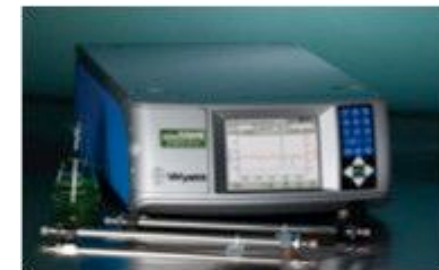
Fermenteur instrumenté

Synthèse de polymères biosourcés

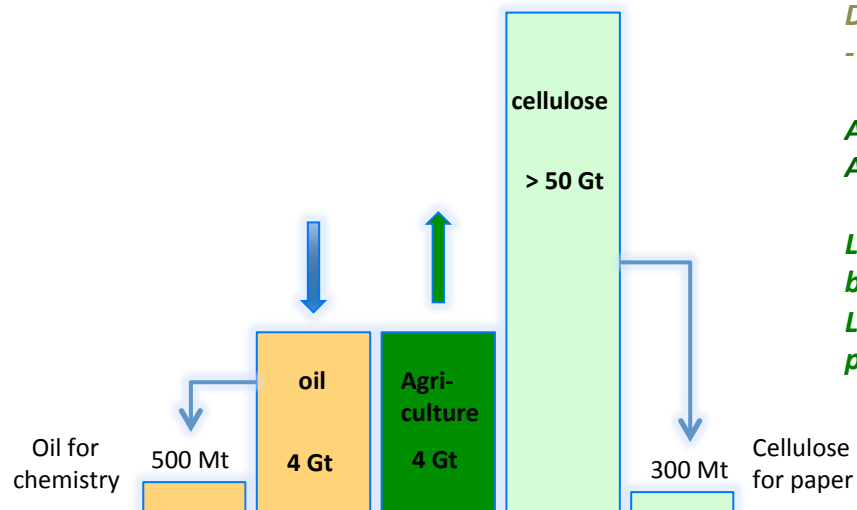
réacteur CO₂ supercritique et pompe d'introduction

Caractérisation :

AFM, RMN, SPIR, SEC couplée à la MALS



- **La biomasse végétale va devenir la seule source de matières premières carbonées « acceptables »**
- **Développement d'une nouvelle agriculture et sylviculture**
 - **Reproductibilité**
 - **approvisionnement constant**
 - **diversifier la biomasse**
- **Sylviculture évite la compétition avec les besoins alimentaires**



Diminution de la production de pétrole 4 Gtonnes/an

- Actuellement, l'industrie chimique utilise 12 % de la production de pétrole

Augmentation de la production agricole à partir de 4 Gtonnes/an

Actuellement, l'industrie chimique utilise 2% de la production agricole

La cellulose est la matière première la plus abondante (plus de 50% de la biomasse)

La quantité produite par les plantes est 50 à 100 Gtonnes /an et l'industrie papetière utilise seulement 1%

- *Rapport ADEME » Panorama et potentiel de développement des bioraffineries » octobre 2010*
- *Rapport ADEME.*
- *Rapport FIBA « Les usages du pin maritime » 2009*
- *Rapport INF : « Inventaire de la forêt française 2011*

LCPO



Merci pour votre attention

