

Bioraffinage de la lignocellulose

Le procédé LEEBIO™ par BioEB et la production d'énergies et produits verts



Date de création : septembre 2018

Siège : Auzeville-Tolosane (Haute-Garonne)

Secteurs d'activité : bioraffinerie lignocellulosique, procédés innovants, énergie verte, bioproduits

Fondateurs : Michel Delmas, Guo-Fang Delmas, Guo-Hua Delmas

Financements : privés

Produits : licences de procédé d'exploitation de la technologie LEEBIO™ et des marques déposées associées

Objectifs : développement industriel du concept NCCSU™ et du procédé LEEBIO™ par la cession de licences d'exploitation.

• www.bioeb.fr

La notion de bioraffinerie est étendue aujourd'hui aux usines susceptibles de transformer, par voies chimiques et/ou biologiques, la matière végétale en produits du quotidien et/ou en bioénergie. Les parties lignocellulosiques non alimentaires des bois, pailles de céréales, bagasses de plantes sucrières et autres cultures énergétiques sont ici les seules considérées. Les usines de pâtes à papier et la production de bioéthanol de seconde génération (2G) à partir de déchets végétaux entrent notamment dans ce cadre. Ces bioraffineries consomment peu de carbone fossile, hors production, et collectent de la matière première.

Les procédés mis en œuvre datent d'une époque où la consommation énergétique élevée n'était pas rédhibitoire. Le procédé Kraft, qui équipe aujourd'hui 95 % des usines de production de pâtes à papier chimiques, est particulièrement emblématique puisqu'il opère sans changement de principe notable depuis plus de 130 ans [1]. Ces procédés dégradent une partie importante de la biomasse considérée, en milieu acide ou basique, souvent sous pression et haute température, afin de récupérer un seul produit à haute valeur ajoutée : la

cellulose. Le reste des produits dégradés est appelé liqueurs noires, qui sont composées d'hémicelluloses et de lignine. Elles n'ont aucun marché significatif, sauf celui de produire de la chaleur par des chaudières de récupération et de permettre le recyclage indispensable des réactifs. En 2020, il faut toujours deux tonnes et demie de bois sec pour faire une tonne de pâte à papier chimique, soit une consommation énergétique considérable de l'ordre de 5 MWh/tonne de cellulose sèche [2]. Étudiées depuis plus d'un demi-siècle, les techniques « organosolv » avaient pour objectif de changer ce paradigme de dégradation de la biomasse lignocellulosique en procédant à sa déconstruction sans dégrader ses composants. L'essentiel des travaux utilisaient le méthanol et/ou l'éthanol comme solvants de déconstruction de la lignocellulose en présence de catalyseurs acides ou basiques, et à des températures comprises entre 120 et 200 °C. Les caractéristiques des lignines et des hémicelluloses extraites, à l'état dégradé, étaient trop limitées pour espérer un réel développement [3].

Michel Delmas *et coll.* ont initié l'utilisation de l'acide formique seul dans un premier temps, puis en mélange avec l'acide acétique comme solvant d'extraction sélective et sans dégradation des composants de la biomasse lignocellulosique : la cellulose, la lignine et les hémicelluloses [4-7]. Ces travaux ont permis l'extraction d'une cellulose de qualité papetière, tout en apportant une très haute valeur ajoutée à la lignine et aux sucres des hémicelluloses [4-8]. Les lignines extraites par l'acide formique sont constituées d'oligomères de masses homogènes et de structures régulières parfaitement définies [9-10] (figure 1 p. 46).

L'intérêt majeur de ces lignines est leur capacité à substituer poids à poids le phénol et ses dérivés dans les colles industrielles de types résines, novolacs, résines époxy, ou encore le polyéthylène glycol (PEG) et les polyuréthanes, mais aussi leur utilisation comme base carbonée pour la production de fibres de carbone à bas coût [11-12].

Les hémicelluloses sont un sirop sucré de type mélasse. Ce sirop possède une composition riche en xylose oligomérique (jusqu'à 70 % en monomère) dans le cas des végétaux annuels, des bois feuillus et autres éléments naturels des plantes. Les hémicelluloses extraites de bois tendres sont aussi une source naturelle et non alimentaire de mannose oligomérique (jusqu'à 15 % en monomère) ayant un fort potentiel pour les produits pharmaceutiques et dans l'alimentation humaine [13]. À l'état brut, ce sirop a un très haut pouvoir nutritionnel et tannant dans l'alimentation animale. Il est aussi une source unique pour la production de furfural et ses nombreux dérivés, mais aussi de xylitol et autres biocarburants.

De 2010 à 2014, le programme européen Biocore, coordonné par l'INRAE, a rassemblé vingt-quatre universités, centres de recherche et entreprises. Ce programme a validé le concept de séparation sélective en milieu formique/acétique, et sans

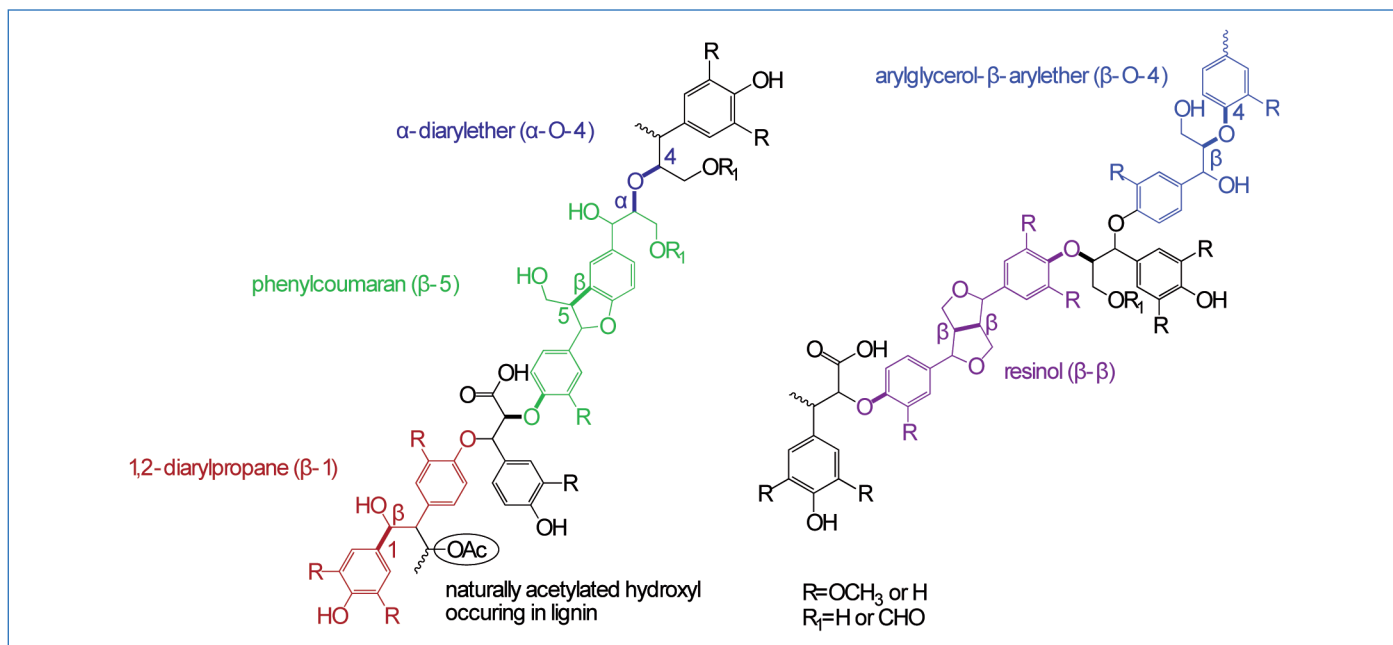


Figure 1 - Structures oligomériques des lignines extraites par l'acide formique.

dégradation des composants de la biomasse lignocellulosique, avec des applications et des marchés bien identifiés jusqu'à un niveau TRL* de 6-7.

Pour aller plus loin dans le développement industriel, il était nécessaire d'optimiser la consommation énergétique du procédé. En effet, le recyclage de l'acide acétique et de l'acide formique en mélange consommait beaucoup trop d'énergie. La société BioEB a été créée sur une nouvelle approche de la problématique « énergie » en considérant l'usage de l'acide formique seul à basse température (< 95 °C) et l'énorme potentiel énergétique innovant de la cellulose qui pourra s'exprimer à travers le concept NCCSU™.

Le concept NCCSU™

Les mondes pétroliers et charbonniers montrent leur impuissance devant l'augmentation constante dans l'atmosphère du taux de gaz carbonique (CO₂), qui est reconnu comme le responsable majeur du changement climatique mondial. Ils en ont la responsabilité et essaient actuellement de réagir. Pour cela, ils proposent le concept de capture du CO₂ dans

l'air (0,04 %) au moyen de gigantesques aspirateurs/adsorbants et sa réinjection dans le sol, sans se préoccuper de son devenir dans les couches géologiques. Pour compenser les émissions de CO₂ venant de l'extraction du pétrole, il faudra absorber environ quatre tonnes de CO₂ par tonne de pétrole extrait. La réutilisation de ce CO₂ fossile comme base carbonée industrielle est certes souvent évoquée mais elle ne résoudrait rien en terme climatique. C'est le concept du CCUS (« carbon capture use and storage ») qui nécessitera des investissements et des coûts opératoires colossaux, sans réelles perspectives économiques, où la notion coût/bénéfice mériterait quelques éclaircissements [14-15] (figure 2).

Pour faciliter la transition énergétique et la réduction du CO₂ atmosphérique, il est aisé d'opposer au CCUS les certitudes de la photosynthèse qui capture et réduit le CO₂ avec l'eau grâce au soleil et sans le moindre coût financier et énergétique. C'est ce processus qui a permis l'apparition de la biomasse végétale et animale sur Terre... En considérant qu'une partie de la biomasse végétale non alimentaire, appelée biomasse lignocellulosique (bois, pailles, herbacées, etc.), sera transformée en produits strictement identiques à ceux issus du pétrole, de l'hydrogène aux carburants de synthèse, il sera donc possible de ne plus augmenter le taux de CO₂ atmosphérique. Les ressources sont parfaitement renouvelables et largement disponibles pour laisser le charbon et le pétrole dans le sol, et donc permettre à terme un climat acceptable pour la prospérité future de l'humanité.

Le concept NCCSU™ (« natural carbon capture, storage and use ») résume cette approche et permettra d'évoluer vers une production d'énergie et de produits neutres en carbone fossile, puisque le carbone atmosphérique capté par la biomasse végétale reviendra dans l'atmosphère après son utilisation dans un cycle sans fin (figure 3).

Pour valider ce concept en réalité, la transformation rentable de la biomasse lignocellulosique en énergies et produits doit être respectueuse de ses constituants (cellulose, hémicelluloses et lignine). C'est la définition même du bioraffinage végétal : valoriser l'intégralité des composants de la biomasse lignocellulosique en les séparant, sans les dégrader, pour les

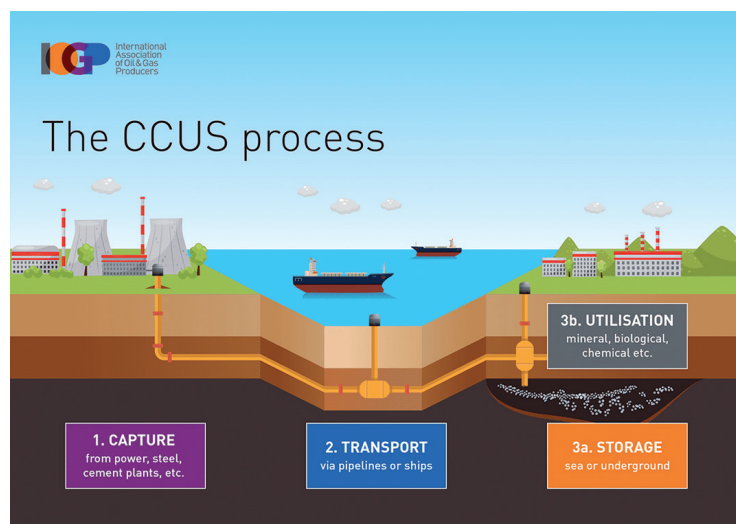


Figure 2 - Le procédé CCUS.

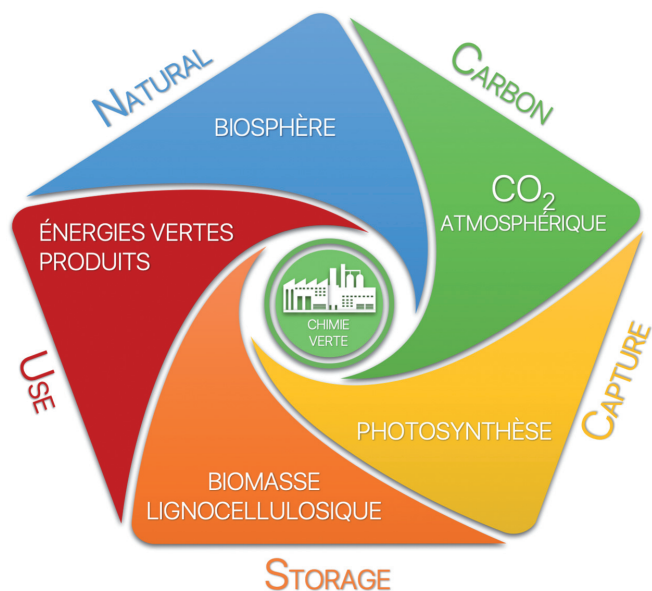


Figure 3 - Le concept NCCSU™.

valoriser en produits et énergies à haute valeur ajoutée, avec la rigueur, l'efficacité et l'intégration énergétique du raffinage pétrolier. Ce sera l'objectif du procédé de bioraffinage LEEBIO™ (« low energy extraction of biomass ») [16-20].

Le procédé LEEBIO™ par BioEB

Le procédé est présenté *figure 4* : la biomasse lignocellulosique est mise en contact avec de l'acide formique faiblement hydraté (< 15 % d'eau) à une température inférieure au point d'ébullition de l'eau (< 95 °C). Sa déstructuration en ses trois constituants (cellulose, hémicelluloses et lignine) a lieu dans des temps compris entre 2 et 3 h selon la nature de la biomasse considérée (bois, pailles, herbacées, etc.).

Dans un premier temps, la filtration du milieu réactionnel permet d'obtenir la phase solide qui est constituée de cellulose et de la silice déposée sur les fibrilles de cellulose sous la forme de nodules. Un lavage en milieu basique permet de solubiliser et de séparer la silice de la cellulose [21]. Cette dernière a toutes les qualités physico-chimiques d'une cellulose papetière commerciale et peut naturellement être une source très efficace de glucose 2G. La silice peut être récupérée par précipitation avec de l'acide formique. Elle possèdera les mêmes propriétés que ses homologues, mais avec un cycle de vie bien plus intéressant et plus écologique que celle venant de la fusion alcaline du sable (> 1 200 °C) [22].

Dans un second temps, le filtrat liquide organique, dénommé liqueur acide, est concentré afin de recycler une majeure partie de l'acide formique ayant servi à la déstructuration de la biomasse. Une liqueur visqueuse est obtenue après cette étape. En y ajoutant de l'eau, les particules hydrophobes de la lignine vont précipiter et les hémicelluloses, les ions, les tannins et les protéines seront solubilisés dans l'eau sans dégradation. Une nouvelle étape de filtration permettra de séparer la lignine qui pourra intégrer, en substitution directe, les vastes marchés des polyols hydroxylés et des fibres de carbone.

Dans un troisième temps, le filtrat contenant tous les éléments hydrosolubles de la biomasse, appelé jus d'hémicelluloses, est concentré en une mélasse (composée de 50 % d'eau) qui intégrera des marchés en forte demande pour l'alimentation animale. De plus, cette mélasse contient en grande majorité

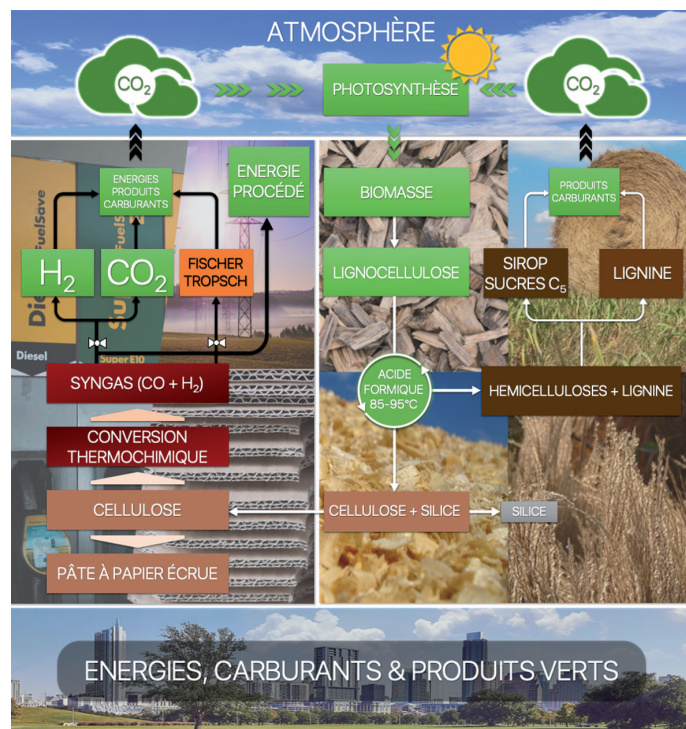


Figure 4 - Le procédé LEEBIO™.

les sucres oligomériques des hémicelluloses (type C5 pour les plantes annuelles/bois feuillus et C6 pour les bois résineux) et d'autres composants de la plante (ions, protéines, etc.), tous solubles dans l'eau.

La cellulose obtenue par le procédé LEEBIO™ a les caractéristiques d'une pâte à papier écrue et peut être blanchie sans pollution à l'eau oxygénée, contrairement aux pâtes à papiers Kraft qui sont blanchies avec du dioxyde de chlore lourdement polluant. Globalement, avec deux tonnes et demie de bois sec : le procédé Kraft produit une tonne de cellulose et utilise le reste du bois pour fournir l'énergie nécessaire à conduire la réaction à 180-200 °C et recycler les réactifs [23] ; le procédé LEEBIO™ produit : une tonne de cellulose, une demie tonne de lignine, une demie tonne de sucres C₆/C₅ et une demie tonne d'énergie renouvelable.

Jusqu'à aujourd'hui, la cellulose n'a jamais été considérée pour son potentiel énergétique à cause du coût élevé de son extraction. Le procédé LEEBIO™ change radicalement ce paradigme du fait de la valorisation élevée des sucres des hémicelluloses et de la lignine. L'innovation que nous proposons est la gazéification de la cellulose en un gaz de synthèse de haute pureté, appelé syngas cellulosique (CO + H₂), qui sera transformé en énergies et produits à hautes valeurs ajoutées. Ces travaux de gazéification sont menés en collaboration avec l'École des Mines d'Albi et avec le soutien de la Région Occitanie à travers une bourse de thèse.

Le syngas cellulosique permet de produire :

- des carburants de synthèse verts, sans soufre, pour obtenir essence, diesel et kérosène [24] ;
- des quantités significatives d'hydrogène vert et de CO₂ vert par réaction de gaz à l'eau pouvant amener le coût de production d'hydrogène à moins de 3 €/kg, en concurrence avec la production d'hydrogène gris (1,5 €/kg) issu du vapore-formage du gaz naturel d'origine fossile.

Avec le syngas cellulosique, la lignine et les hémicelluloses, la cellulose apparaît comme (*figure 5*) :

- une pâte à papier chimique de haute qualité avec un cycle de vie exceptionnel ;

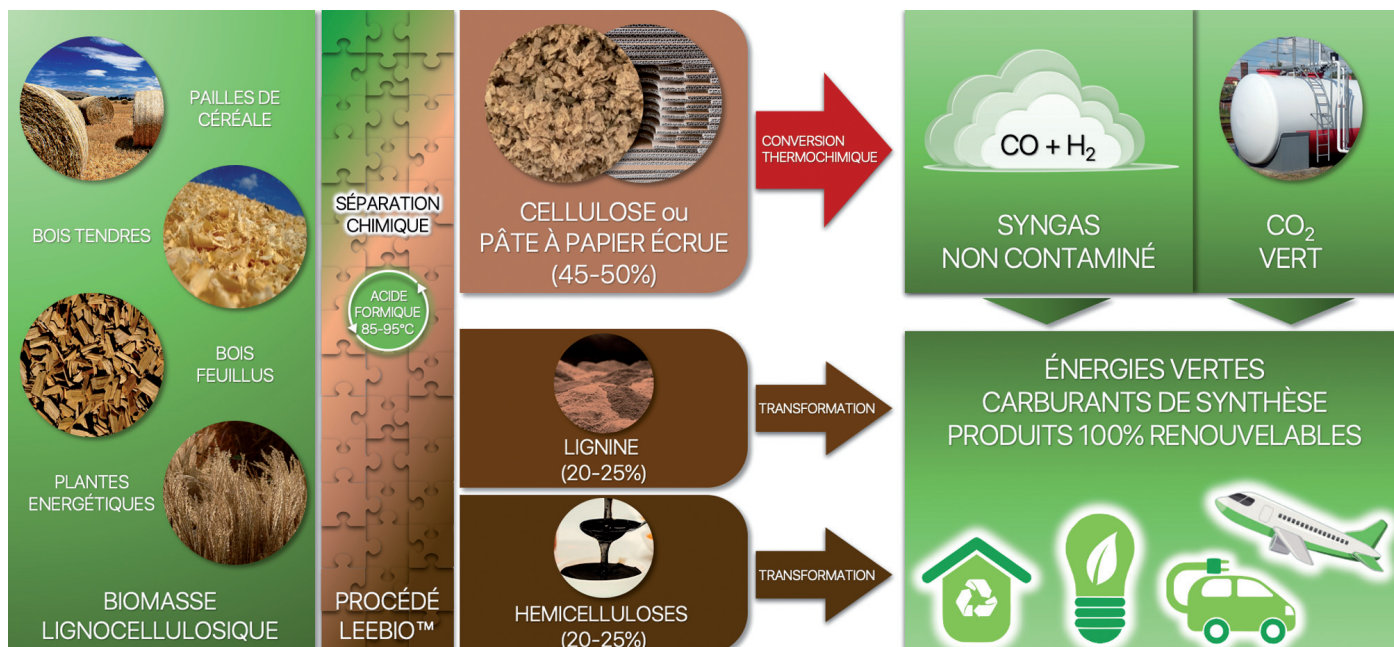


Figure 5 - La cellulose, vecteur d'énergie pour l'industrie chimique et la production d'énergies vertes.

- une base carbonée verte pour l'industrie chimique et la biologie synthétique ;
 - une source renouvelable de carburants de synthèse ou d'hydrogène vert, sans trace de carbone fossile, susceptible d'apporter une part d'énergie complémentaire indispensable aux grands programmes de production d'énergie verte en France, et plus largement à l'échelle européenne et mondiale. En France, la disponibilité annuelle de la biomasse lignocellulosique non alimentaire est estimée à une trentaine de millions de tonnes [25]. L'agriculture et la forêt, vues sous les angles écologique et économique du procédé proposé, ont la capacité d'ouvrir de nouveaux horizons en termes de création de richesse et d'emplois, sans modifier les logistiques de production et de distribution. La mise en œuvre industrielle du procédé LEEBIO™ proposé par BioEB par de grands opérateurs de l'agroindustrie, du monde forestier, de l'énergie et de l'industrie chimique est entreprise.

*TRL (« technology readiness level ») : niveau de maturité technologique.

- [1] C.F. Dahl, Process of manufacturing cellulose from wood, US Patent 296935A, 1884.
 [2] M. Suhr *et al.*, Best available techniques (BAT) reference document for the production of pulp, paper and board, Eur. Comm., 2015, 906.
 [3] M.N. Borand, F. Karaosmanoğlu, Effects of organosolv pretreatment conditions for lignocellulosic biomass in biorefinery applications: a review, *J. Renew. Sustain. Energy*, 2018, 10, 033104.
 [4] M. Delmas, www.biomass-chemistry.com
 [5] H.Q. Lam, Y. Le Bigot, M. Delmas, Formic acid pulping of rice straw, *Ind. Crops Prod.*, 2001, 14, p. 65-78.
 [6] H.Q. Lam, Y. Le Bigot, G. Avignon, M. Delmas, A new procedure for the destructuring of vegetable matter at atmospheric pressure by a catalyst/solvent system of formic acid/acetic acid applied to the pulping of triticale straw, *Ind. Crops Prod.*, 2001, 14, p. 139-44.
 [7] M. Delmas, Vegetal refining and agrichemistry, *Chem. Eng. Technol.*, 2008, 31, p. 792-97.
 [8] P.W. Hart, Wheat straw as an alternative pulp fiber, *Tappi Journal*, 2020, 19, p. 41-52.
 [9] J.H. Banoub, M. Delmas, Structural elucidation of the wheat straw lignin polymer by atmospheric pressure chemical ionization tandem mass spectrometry and matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry, *J. Mass Spectrom.*, 2003, 38, p. 900-07.
 [10] J.H. Banoub, G.H. Delmas, N. Joly, G. Mackenzie, N. Cachet, B. Benjelloun Mlayah, M. Delmas, A critique on the structural analysis of lignins and application of novel tandem mass spectrometric strategies to determine lignin sequencing, *J. Mass Spectrom.*, 2015, 50, p. 5-48.

- [11] J.S. Yuan, Q. Li, A.J. Ragauskas, Lignin carbon fiber: the path for quality, *Tappi Journal*, 2017, 16, p. 107-08.
 [12] L.M. Steudle *et al.*, Carbon fibers prepared from melt spun peracylated softwood lignin: an integrated approach, *Macromol. Mater. Eng.*, 2017, 302, 1600441.
 [13] X. Hu *et al.*, D-Mannose: properties, production, and applications: an overview, *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, 2016, 15, p. 773-85.
 [14] S. Cornot-Gandolphe, Carbon capture, storage and utilization to the rescue of coal, *IFRI*, 2019.
 [15] C. Gollier, Le climat après la fin du mois, PUF, Paris, 2019.
 [16] M. Delmas, A lignocellulosic biomass, based process for production of lignin and syngas and electricity, efficient syngas, European patent EP/18157515.5 (16/02/2018) – PCT/EP2019/053622 (14/02/2019).
 [17] M. Delmas, A method and a power plant for on demand producing electricity from a renewable lignocellulosic biomass feedstock, European patent EP/18157086.2 (16/02/2018) – PCT/EP2019/053379 (13/02/2019).
 [18] M. Delmas, A low energy production process for producing paper pulp from lignocellulosic biomass, European patent PCT/EP2018/084685 (13/12/2018).
 [19] M. Delmas, A method for producing pure and highly concentrated carbon dioxide from renewable lignocellulosic feedstock, European patent PCT/EP2019/053783 (15/02/2019).
 [20] M. Delmas, A method to convert a cellulosic fraction into Fischer-Tropsch products, using a lignocellulosic raw material based process, for the production of synthetic gas, European patent 19189168.8 (31/07/2019).
 [21] H.Q. Lam, Y. Le Bigot, G. Denis, V.H. Thao, M. Delmas, Location and composition of silicon derivatives in rice straw pulp obtained by organic acid pulping, *Appita: Technology, Innovation, Manufacturing, Environment*, 2005, 58, p. 214-17.
 [22] O.W. Flörke *et al.*, Silica, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley, 2008.
 [23] A. Kumar, A.K. Singh, R. Chandra, Comparative analysis of residual organic pollutants from bleached and unbleached paper mill wastewater and their toxicity on *Phaseolus aureus* and *Tubifex tubifex*, *Urban Water J.*, 2020, 17, p. 860-70.
 [24] M.E. Dry, The Fischer-Tropsch process: 1950-2000, *Catal. Today*, 2002, 71, p. 227-41.
 [25] Agreste, *Chiffres et données statistiques agricole annuelles 2018-2019*, Vol. 2, 2020.

Guo-Hua DELMAS, directeur scientifique, et Michel DELMAS, président de BioEB.

* contact@bioeb.fr