

# Les bioraffineries lignocellulosiques

## Une opportunité pour l'industrie chimique

Les papetiers sont actuellement les plus grands chimistes du bois. À l'échelle mondiale, l'industrie papetière produit près de 150 millions de tonnes par an de fibres de cellulose de pureté comprise entre 80 % et pratiquement 100 % selon les fabrications, principalement à partir de bois. En France, la production de fibres de cellulose est proche de 1,5 million de tonnes. Elle se fait essentiellement par le procédé Kraft, un traitement alcalin réalisé à haute température (160 °C en moyenne) qui utilise comme réactifs NaOH et Na<sub>2</sub>S (figure 1). Na<sub>2</sub>S conduit à la formation de HS<sup>-</sup>, un excellent agent nucléophile qui participe à la délignification avec OH<sup>-</sup>.

La quantité de cellulose dans le bois n'étant que de 40 %, des quantités encore plus importantes de sous-produits sont obtenues. Ils sont constitués principalement de lignine

dépolymérisée et dégradée (la lignine représente 25 à 30 % du poids du bois) et d'hémicelluloses dégradées (représentant également 25 à 30 % du bois). Ces sous-produits se retrouvent dans un effluent appelé liqueur noire. La complexité du mélange obtenu ne permet pas à ce jour d'en envisager la valorisation chimique ; cette liqueur noire est donc brûlée.

Les progrès faits dans la maîtrise des consommations d'énergie dans les unités de pâte à papier expliquent qu'aujourd'hui l'énergie issue de la combustion de la liqueur noire dépasse largement les besoins des usines, de sorte que la plupart d'entre elles convertissent une partie de leur vapeur en électricité vendue au réseau. Hormis la cellulose, seuls certains constituants de petite taille (terpènes, acides résiniques), qualifiés d'extraits, sont récupérés au cours du procédé Kraft pour une valorisation chimique.

Les papetiers produisent ainsi des fibres de cellulose depuis plus de cent ans en utilisant un procédé que l'on peut qualifier de bioraffinerie : ils utilisent en effet une matière première renouvelable (le bois), dont la logistique d'approvisionnement est en place depuis longtemps, et produisent un matériau (pâte à papier ou cellulose), des produits chimiques (provenant des extraits) et de l'énergie.

Cette bioraffinerie pourrait être améliorée en valorisant encore plus les différents constituants du bois [1], et en particulier les hémicelluloses, qui sont actuellement valorisées uniquement sous forme d'énergie puisqu'elles sont brûlées dans la chaudière de l'usine avec la liqueur noire. Les hémicelluloses du bois sont des polymères de petite taille (présentant des degrés de polymérisation moyens de 100-150) et leur nature diffère selon le type de bois : celles issues de bois feuillus sont très riches en xylanes, alors que les hémicelluloses de bois résineux contiennent principalement des galactoglucomannanes (figure 2, [2]).

Une stratégie intéressante serait d'extraire au moins une partie des hémicelluloses du bois avant de réaliser l'extraction des fibres de cellulose par le procédé Kraft (figure 3). Ceci est justifié d'une part par le fait que la capacité calorifique des hydrates de carbone est bien inférieure à celle de la lignine (13,6 MJ/kg contre 27 MJ/kg pour la lignine), et d'autre part du fait que les hémicelluloses sont dégradées par le procédé, ce qui implique que même si on pouvait les extraire de la liqueur noire, elles ne seraient pas valorisables sous forme d'hydrates de carbone.

Il a été montré que plusieurs procédés permettaient d'extraire ces hémicelluloses en amont de la cuisson, sous la forme de monomères ou d'oligomères suivant les conditions [3]. Le tableau montre deux exemples de composition de l'hydrolysât obtenu après extraction et hydrolyse des hémicelluloses de bois résineux. Une majorité de sucres en C6 est obtenue lorsque le bois utilisé est un résineux. Une autohydrolyse – dans ce cas, l'acidité est amenée par l'acide acétique obtenu par

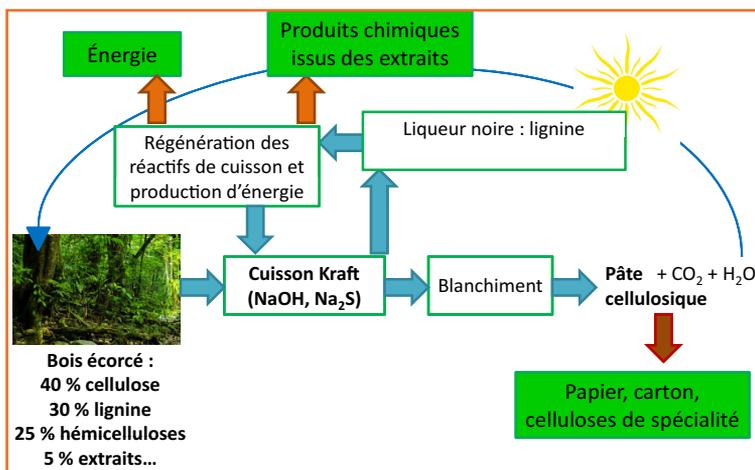


Figure 1 - Le procédé Kraft actuel.

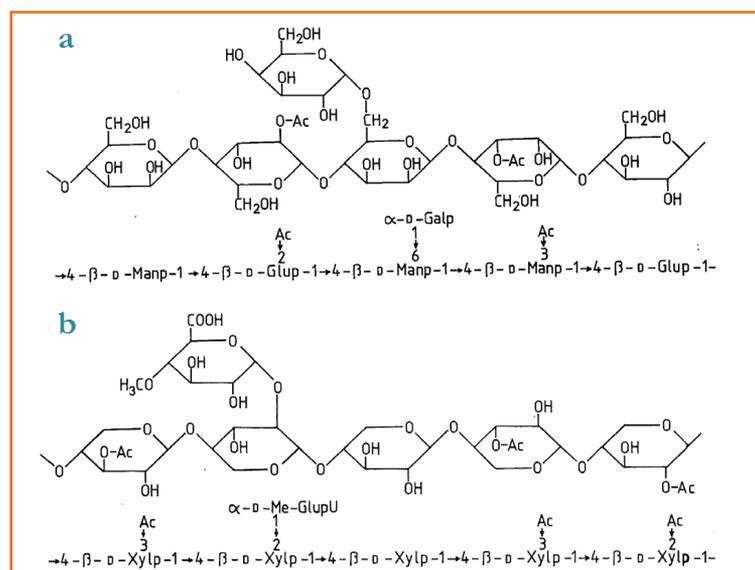


Figure 2 - Structure chimique partielle a) de galactoglucomannanes de bois résineux, b) de xylanes de bois feuillus [2].

Exemples de composition de l'hydrolysats issu de l'extraction des hémicelluloses de bois résineux utilisant deux types de conditions.						
	Arabinose	Galactose	Glucose	Xylose	Mannose	Total saccharides
<b>Hydrolyse acide</b> (160 °C ; 120 min. ; eau/bois = 4 ; 1 % de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /bois)						
Monomères g/L	2,65	4,82	8	6,51	17,37	39,35
Oligomères g/L	0	0,23	0,52	1,86	2,91	5,52
ratio mono/total	100 %	95 %	94 %	78 %	86 %	88 %
Total sucres g/L	2,65	5,05	8,52	8,36	20,29	44,87
<b>Autohydrolyse</b> (160 °C ; 120 min. ; eau/bois = 4)						
Monomères, g/L	2,82	1,6	0,34	3,08	1,18	9,02
Oligomères, g/L	0,94	3,04	3,91	3,22	14,52	25,63
ratio mono/total	75 %	34 %	8 %	49 %	8 %	26 %
Total sucres g/L	3,76	4,64	4,25	6,3	15,7	34,65

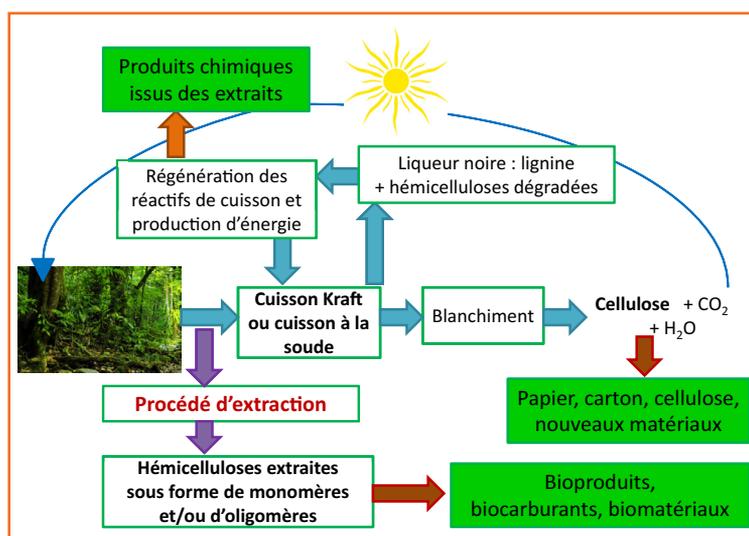


Figure 3 - Un exemple de bioraffinerie lignocellulosique de demain.

l'hydrolyse des groupements acétyles contenus dans les hémicelluloses – conduit à une majorité d'oligomères dans l'hydrolysats, alors que l'ajout d'acide sulfurique permet d'obtenir principalement des monomères. Les quantités de sucres récupérables sont potentiellement très importantes : au moins la moitié des hémicelluloses présentes dans le bois peuvent être extraites, soit environ 10 % de la masse de bois. Dans les seules usines françaises, celles-ci pourraient représenter au total plus de 400 000 tonnes par an, en faisant l'hypothèse que seulement 50 % des hémicelluloses soient extraites. La valorisation de ces sucres s'ajoutant à la commercialisation de la pâte à papier améliorerait la rentabilité des usines de pâte à papier et garantirait leur pérennité. En effet, la pâte cellulosique obtenue est aujourd'hui concurrencée, par exemple par les pâtes d'eucalyptus en provenance d'Amérique latine (Brésil principalement) dont les qualités

sont très homogènes et dont la fabrication se fait dans des conditions économiques particulièrement favorables (plantations à croissance rapide). Les usines françaises et européennes ne peuvent améliorer leur situation que par le développement d'un modèle économique nouveau intégrant la valorisation de l'ensemble des constituants du bois, et donc dans le cas présent, des sucres en C5 ou C6.

Différents projets sont en cours au laboratoire de recherche LGP2 de Grenoble INP Pagora sur cette thématique. Le projet SUCROL, financé par l'ANR, vise à utiliser les hémicelluloses extraites de bois feuillus dans la fabrication de polyxylosides d'alkyle. Deux industriels y collaborent : Fibre Excellence Saint-Gaudens, producteur de fibres de cellulose, et SEPPIC [4-5].

Deux autres projets portent sur l'utilisation des hémicelluloses de bois résineux, principalement constituées d'hexoses, pour la fabrication de bioéthanol de seconde génération, hémicellulosique [6]. Ils sont financés par l'Institut Carnot Énergie du Futur, la Fondation Tuck Enerbio et le programme KIC InnoEnergy.

- [1] Ragauskas A.J. *et al.*, The path forward for biofuels and biomaterials, *Science*, **2006**, *311*, p. 484.
- [2] Fengel D., Wegener G., Chap. 3: Chemical composition and analysis of wood, in *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, Walter de Gruyter & Co, **1983**, p. 26-59.
- [3] Mäki-Arvela P., Salmi T., Holmbom B., Willför S., Murzin D.Y., Synthesis of sugars by hydrolysis of hemicelluloses – A review, *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, p. 5638.
- [4] Chirat C., Lachenal D., Sanglard M., Extraction of xylans from hardwood chips prior to kraft cooking, *Process Biochem.*, **2012**, *47*, p. 381.
- [5] Sanglard M., Chirat C., Jarman B., Lachenal D., Biorefinery in a pulp mill: simultaneous production of cellulosic fibres from *Eucalyptus globulus* by soda-anthraquinone cooking and surface-active agents, *Holzforchung*, **2013**, *67*, p. 481.
- [6] Chirat C., Lachenal D., Dufresne A., Biorefinery in a kraft pulp mill: from bioethanol to cellulose nanocrystals, *Cellulose Chemistry and Technology*, **2010**, *44*, p. 59.



Cette fiche a été réalisée par **Christine Chirat**, maître de conférences à Grenoble INP-Pagora ([christine.chirat@pagora.grenoble-inp.fr](mailto:christine.chirat@pagora.grenoble-inp.fr)) et responsable de l'équipe « Bioraffinerie : chimie et éco-procédés » du Laboratoire Génie des Procédés Papetiers (LGP2). Elle vient tout juste d'être élue membre de l'International Academy of Wood Science (IAWS), institution créée en 1966 qui comprend 375 membres représentant 41 pays et œuvrant dans les sciences du bois (biologie, chimie, physique des matériaux naturels ligneux et de leurs produits dérivés...).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon et Michel Quarton (contact : [bleneau@lactualitechimique.org](mailto:bleneau@lactualitechimique.org)).