Biomasse : l'avenir de la chimie du carbone ?

Franck Dumeignil, Henri Strub, Hélène Olivier-Bourbigou et Hervé Toulhoat

Résumé Cet article présente une perspective sur les filières actuelles de la chimie biosourcée permettant de produire des molécules à valeur d'usage, des polymères et enfin des biocarburants. Ces filières devront contribuer à réduire notre dépendance envers les hydrocarbures fossiles.
Mots-clés **Chimie biosourcée, bioraffineries, biocarburants.**

Abstract **Biosourced chemistry: the future of carbon chemistry?**
This paper presents an overview of the current processing route of biosourced chemistry towards molecules of use value, polymers and biofuels. These routes shall contribute to reduce our dependency on fossil hydrocarbons.
Keywords **Biobased chemistry, biorefineries, biofuels.**

La transition énergétique consistera pour l'essentiel à réduire la dépendance de l'humanité envers les ressources énergétiques fossiles, qui représentent encore aujourd'hui plus de 95 % de l'énergie primaire consommée. La principale raison en est la nécessité de mitiger le changement climatique annoncé, dont sont données comme principales responsables les émissions anthropiques cumulées de gaz à effet de serre, au premier rang desquels le CO_2 additionnel produit par la combustion des hydrocarbures fossiles. Une autre raison moins flagrante mais récurrente, est la vulnérabilité de l'économie mondiale aux très fortes fluctuations que nous connaissons du prix du pétrole, gouvernées par des facteurs géopolitiques : pays producteurs face aux pays consommateurs, nord et sud, course au développement. Une troisième raison plus lointaine est la finitude intrinsèque de cette ressource énergétique, qui pour l'instant se manifeste surtout par la recherche et la mise en exploitation progressive de gisements moins accessibles et plus marginaux.

La chimie moderne est une pétrochimie, et ses heurs et malheurs sont gérés par le marché des énergies fossiles. La transition énergétique sera donc nécessairement pour ce qui concerne la chimie une transition depuis la pétrochimie vers une chimie du carbone renouvelable, c'est-à-dire nécessairement issue de la biomasse, majoritairement végétale. La recherche fondamentale et la recherche technologique menées par les chimistes depuis un certain nombre d'années anticipent cette transition, avec une forte incitation des politiques publiques. Pour autant, il existe déjà des activités industrielles rentables en chimie biosourcée.

Nous proposons dans cet article une perspective synthétique sur l'ensemble des filières étudiées actuellement, en nous concentrant sur les transformations ayant lieu dans les bioraffineries primaires et secondaires, pour la production de molécules, biocarburants et polymères biosourcés [1].

De la biomasse aux molécules plateformes [2]

Nous parlerons ici de biomasses vierges issues de la production agricole et forestière (biomasse primaire) ainsi que des matières organiques constituant les déchets et les produits en fin de vie (biomasse secondaire). La *figure 1*

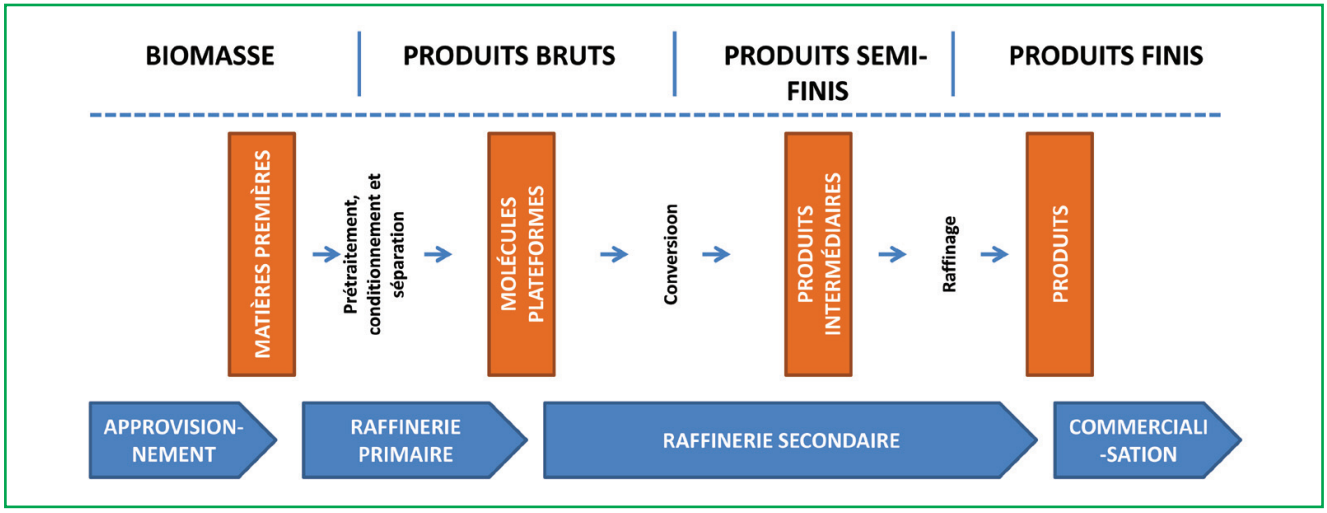

Figure 1 - Étapes de conversion de la biomasse (d'après [3]).

représente les étapes de conversion de la biomasse, depuis les ressources renouvelables jusqu'aux produits finis commerciaux.

Les ressources renouvelables susmentionnées constituent l'approvisionnement de la bioraffinerie. Dans la bioraffinerie dite « primaire », des étapes de séparation plus ou moins complexes sont réalisées afin de générer une matière première plus exploitable pour les procédés chimiques avals. Ainsi, les grands polymères que sont la cellulose, la lignine et l'hémicellulose sont par exemples dissociés par « fractionnement », et les huiles sont extraites des plantes oléagineuses. Même si les composés obtenus peuvent posséder des applications « directes » moyennant une étape intermédiaire de mise en forme et/ou une fonctionnalisation afin de leur conférer des propriétés spécifiques (hydrophobicité, etc.), ils sont dans la majorité des cas transformés à l'aide d'étapes biochimiques. On obtient ainsi un ensemble limité de molécules de base dites « molécules plateformes », correspondant aux « molécules de commodités » d'une pétroraffinerie. Ces molécules sont ensuite converties, raffinées, réagies, formulées dans la bioraffinerie secondaire, dans laquelle la chimie au sens large (catalyse, biocatalyse, thermochimie, etc.) possède un rôle majeur. Des arbres de produits sont ainsi développés pour aboutir *in fine* à des produits finis aux propriétés d'usage ciblées, répondant à des objectifs commerciaux et de rentabilité de la filière.

Des polymères naturels vers les molécules plateformes : cas de la cellulose

La cellulose, biopolymère de glucose, est certainement le polysaccharide possédant le plus grand intérêt au niveau industriel, non seulement en raison de sa très grande disponibilité (45 % de la production annuelle de la biomasse), mais aussi parce qu'elle constitue une ressource non comestible bon marché [4]. Après sa dépolymérisation catalytique en glucose, divers composés chimiques (molécules plateformes ou carburants) peuvent être produits par un ensemble de procédés catalytiques avals (chemo- et/ou biocatalytiques). Cependant, la structure cristalline de la cellulose ne facilite pas la première étape de dépolymérisation en entravant l'interaction avec le catalyseur. Dans la plupart des cas, il faut appliquer des conditions sévères de température et de pression, ce qui complique le contrôle de la sélectivité de la réaction. Dans l'idéal, une conversion directe de la cellulose vers les molécules finales souhaitées serait désirable, mais malgré de nombreux efforts pour mettre au point des procédés intégrés, l'étape initiale de conversion en glucose reste actuellement nécessaire.

Les procédés enzymatiques (avec des cocktails d'enzymes) sont préférés pour l'hydrolyse de la cellulose, étant de loin les plus sélectifs. Leur optimisation passe par la sélection d'enzymes et la mise au point de procédés d'hydrolyse enzymatique les mieux adaptés à chaque configuration de matières premières (résidus et co-produits agricoles, biomasse forestière, cultures dédiées), en vue d'obtenir le meilleur bilan technique, économique et environnemental. Actuellement, le coût, la stabilité et le recyclage des enzymes ainsi que l'utilisation de milieux dilués représentent les principaux freins de ces procédés. Des avancées sont attendues dans ce domaine, notamment de la part du projet français FUTUROL, qui vise essentiellement la production de biocarburants. Il sera évoqué dans la troisième partie de cet article.

Il existe plusieurs succès commerciaux de production de jus sucrés à partir de biomasse cellulosique. Ces procédés impliquant différentes sources de biomasse cellulosique conduisent à des jus sucrés dont le coût est aujourd'hui compétitif (0,30 €/kg) avec ceux traditionnellement obtenus à partir de ressources alimentaires comme le maïs, la canne à sucre ou la betterave. Dans la plupart des cas, ces technologies ont pour objectif de produire des jus sucrés fermentescibles pour la production d'éthanol. En revanche, l'utilisation de ces jus pour la production de molécules plateformes nécessite encore de surmonter des barrières conséquentes, notamment liées à des problèmes de dilution trop importants, de pureté et de séparation des sucres. De plus, les procédés (bio)catalytiques de transformation des sucres souffrent d'un manque de compétitivité par rapport aux procédés basés sur l'utilisation du carbone fossile.

Très clairement, il existe aujourd'hui une demande importante, et donc des opportunités pour explorer de nouveaux procédés/technologies capables de convertir la cellulose en glucose ou glucanes, avec des puretés et des concentrations compatibles pour une utilisation en chimie fine.

La lignine, un biopolymère très difficile à déconstruire sélectivement

Les applications potentielles de la lignine peuvent être classées en fonction de divers critères, incluant l'état de l'art de chaque approche technologique [5]. Dans le cas de transformations impliquant une étape catalytique [6], la voie la plus simple – mais pas nécessairement la plus rationnelle du point de vue économique – passe par une étape de thermochimie permettant de générer du gaz de synthèse, lequel peut ensuite être converti en divers composés suivant l'option catalytique aval choisie.

Nature des molécules plateformes

Issues des procédés évoqués ci-dessus, diverses molécules plateformes peuvent être obtenues. La *figure 2* recense ainsi un ensemble de molécules de C1 à C6 (certaines d'entre elles étant reliées par des conversions chimiques, l'on pourrait potentiellement parler de molécules plateformes « primaires » et « secondaires »). Elles sont pour la plupart dérivées du glucose, lui-même pouvant être issu de la cellulose. Cependant, certaines sont, par exemple, issues de sucres en C5 constituant l'hémicellulose, voire de prétraitement d'huiles végétales comme le glycérol. On pourrait aussi ajouter à cet ensemble de molécules tout un panel de composés gras (principalement esters méthyliques et acides).

La *figure 2* recense donc un ensemble de molécules candidates au titre de « molécule plateforme ». Ce sont des applications commerciales avérées qui permettront à certaines d'entre elles de se distinguer et de s'installer sur le long terme dans le paysage du renouveau industriel biosourcé. Gageons ainsi que certaines ne s'avèreront finalement pas stratégiques à l'avenir alors que d'autres s'imposeront comme molécules clés du secteur. N'excluons pas non plus la possibilité de voir d'autres molécules émerger dans ce palmarès.

La liste des molécules véritablement plateformes des bioraffineries va ainsi progressivement s'affiner au fil des années pour converger vers un nouveau modèle de chaine de valeur.

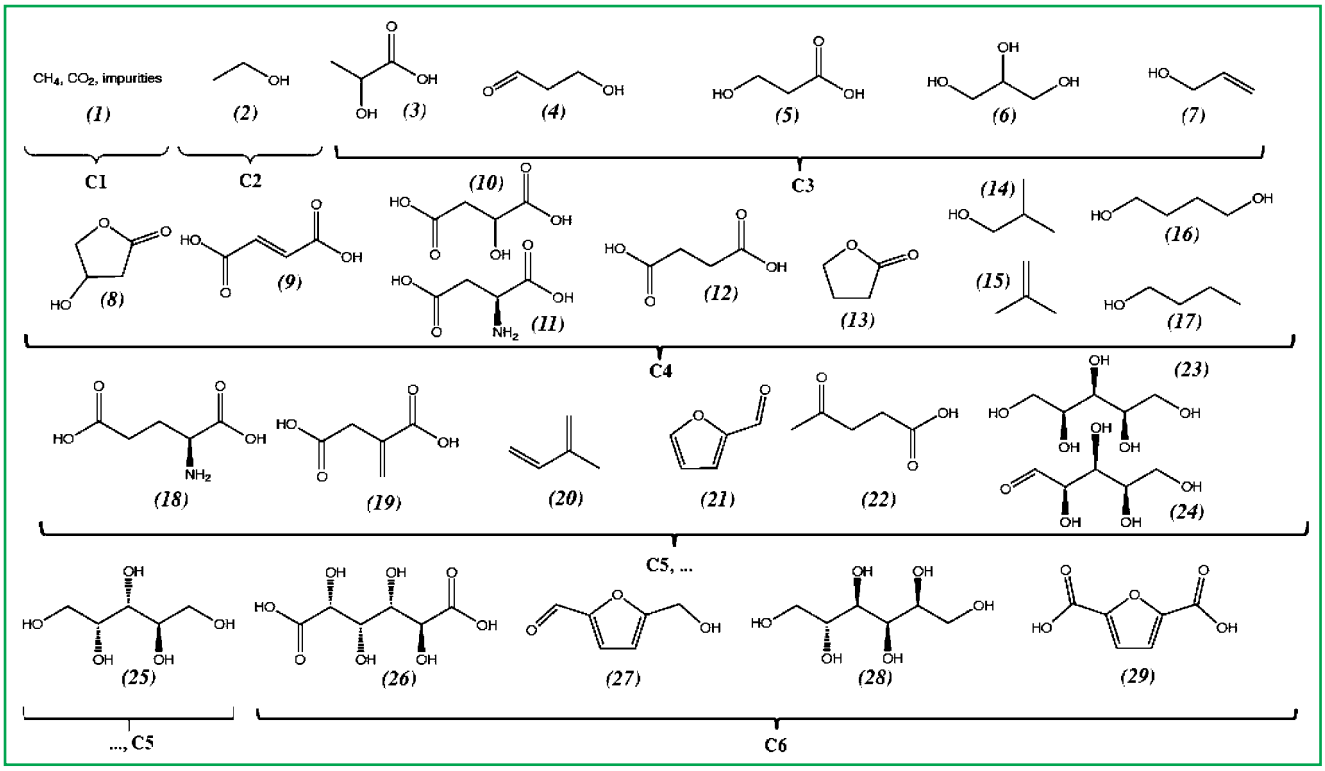

Figure 2 - Molécules plateformes potentielles de C1 (biogaz) à C6 (d'après [7]).

Chimie fine à partir de plateformes biosourcées

Molécules plateformes issues des sucres ou des polysaccharides

Afin de faciliter la lecture de ce paragraphe, nous allons aborder les utilisations des molécules plateformes en les classant par fonctions (les numéros entre parenthèses en italique renvoient aux formules présentées dans la *figure 2*).

• ***Diols*** : le butane diol-1,4 *(16)* auquel on peut ajouter le propane diol-1,3 obtenu par fermentation de sucre, le propylène glycol obtenu par hydrogénation catalytique du glycérol ou conjointement avec l'éthylène glycol par hydrogénation catalytique de sucres en C5 ou en C6, voire par hydrogénation catalytique de la cellulose, sont utilisés principalement pour la production de polyesters ou de polyéthers.

• ***Diacides*** : ce sont des intermédiaires dans la synthèse de polyesters, polyamides et de plastifiants. L'acide succinique *(12)* est utilisé pour le poly(butylène succinate) (PBS) en combinaison avec le butanediol-1,4, qui lui-même peut être obtenu par fermentation à partir de sucre ou par hydrogénation catalytique de ce même acide succinique. Plusieurs voies conduisant à l'acide adipique, un autre diacide utilisé dans les polyesters et polyamides, sont en cours de développement : une conversion biologique au départ d'acides gras et une hydrodésoxygénation catalytique de l'acide glucarique *(26)*. Des diacides alpha-oméga aliphatiques plus longs (C9, C10…) issus de l'oléochimie trouvent également leur application dans la synthèse des polyesters, polyamides et plastifiants. Enfin, l'acide furanedicarboxylique (FDCA) *(29)*, qui peut être préparé soit par oxydation de l'hydroxyméthyl furfural *(27)* (lui-même obtenu par déshydratation du fructose), soit par fermentation de sucres, est utilisé pour produire du polyfuranoate d'éthylène (PEF) à l'échelle pilote. Cette alternative biosourcée au polytéréphtalate d'éthylène (PET) présente de plus l'avantage d'une meilleure propriété de barrière aux gaz que le PET, ce qui est apprécié dans l'emballage alimentaire.

• ***Diacides comportant des doubles liaisons réactives*** : l'acide fumarique *(9)* et l'acide itaconique *(19)* permettent d'introduire les doubles liaisons nécessaires à la réticulation dans les polyesters insaturés. La polymérisation radicalaire de l'acide itaconique permet d'obtenir un polymère superabsorbant qui trouve des applications en hygiène.

• ***Diamines*** : ces précurseurs de polyamides et de diisocyanates sont obtenus par deux voies à partir des molécules plateformes. La voie chimique au départ des diacides consiste à passer par le diamide, le dinitrile pour aboutir à la diamine primaire en conservant le nombre de carbones du diacide initial. La seconde voie, biologique, consiste à fermenter les sucres en lysine, un acide aminé qui est ensuite décarboxylé enzymatiquement en pentane diamine-1,5.

• ***Hydroxy acides*** *(3)* et *(5)* et ***lactones*** : ce sont également des précurseurs de polyesters. L'acide lactique *(3)*, obtenu par fermentation de sucre, peut être obtenu sélectivement sous forme d'énantiomère L ou D. Lors de la polymérisation, il n'y a pas racémisation, ce qui permet de contrôler la tacticité du polymère et donc ses propriétés thermomécaniques. Notons aussi que l'acide lactique en tant que tel est un additif alimentaire et un agent bactéricide. Enfin, des lactates de monoalcools légers sont utilisés en tant que solvants. La déshydratation de l'acide hydroxy propionique *(5)* conduit à l'acide acrylique.

• ***Lactones comportant un cycle à cinq membres*** *(8)* et *(13)* : elles sont relativement stables et sont utilisées en tant que solvants.

• ***Monoalcools*** *(2)*, *(14)* et *(17)* : ils sont utilisés comme solvants en tant que tels ou après estérification avec de l'acide acétique ou butyrique. Leur déshydratation conduit aux

oléfines correspondantes. Dans le cas de l'éthanol, des procédés catalytiques avec des rendements supérieurs à 99 % conduisent à l'éthylène et de là à l'ensemble de la chimie connue de l'éthylène. Dans la pratique, les unités industrielles existantes convertissent cet éthylène en polyéthylène et en oxyde d'éthylène destiné à l'éthoxylation et à l'éthylène glycol utilisé dans le PET partiellement biosourcé, constituant des bouteilles « vertes » contenant de l'eau ou du soda.

• ***Furfural*** *(21)* : son hydrogénation partielle conduit à l'hydroxyméthyl furane, un monomère permettant de produire les résines thermodurcissables dites « furaniques ». Des hydrogénations plus poussées avec saturation des doubles liaisons du cycle conduisent au 2-hydroxyméthyl tétrahydrofurane et au 2-méthyl tétrahydrofurane, tous deux utilisés en tant que solvants.

• ***Acide lévulinique*** *(22)* : par estérification avec des alcools légers, on obtient des solvants, mais cet acide a aussi été proposé comme intermédiaire dans la synthèse de résines thermodurcissables.

• ***Isoprène*** *(20)* : monomère permettant de produire des élastomères.

• ***Propylène*** : cette oléfine conduisant au polypropylène et à toute la chimie des C3 est obtenue par fermentation de sucres.

• ***Isobutène*** *(15)* : cette oléfine, obtenue directement par fermentation de sucres ou par déshydratation catalytique de l'isobutanol, peut être polymérisée en polyisobutène, un polymère de basse transition vitreuse, oligomérisée puis hydrogénée en isooctane (essence), isododécane et isohexadécane (carburant pour l'aviation). Cette oléfine peut aussi être convertie en paraxylène, ou réagir avec une molécule d'éthanol pour conduire à l'éthyl tertiobutyl éther (ETBE), solvant et biocarburant ajoutés à l'essence.

• ***Alcool allylique*** *(7)* : comonomère dans la production de polymères hydroxylés.

• ***Acide glucarique*** *(26)* : complexant des métaux proposé en adoucissement de l'eau ou comme agent anticorrosion. Son hydrodésoxygénation catalytique est une voie d'accès à l'acide adipique.

Enfin, dans le domaine des polymères, il ne faut pas oublier la fermentation de sucres ou d'acides gras volatils en polyhydroxyalcanoates (PHA). Au fur et à mesure de leur formation, ces polyesters s'accumulent dans les micro-organismes qui les produisent, ce qui complique la récupération de ces polymères qu'il faut extraire de la biomasse après lyse des cellules, mais le procédé est industriel.

Molécules obtenues au départ de triglycérides

À température ambiante, les triglycérides peuvent se présenter sous forme solide (graisses et cires) ou sous forme liquide (huile). Leur structure générique est néanmoins la même : ce sont des triesters de glycérol estérifiés par des acides gras, c'est-à-dire des monoacides terminaux linéaires comportant un nombre pair d'atomes de carbone qui varie entre C8 et C24, les plus répandus étant en C18/C16. Ces acides gras peuvent aussi comporter une ou plusieurs doubles liaisons généralement non conjuguées, ainsi que, dans le cas de l'acide ricinoléique, un groupement hydroxy. Leur état physique, notamment leur point de fusion, dépend de la nature de ces acides gras ; dans la série des acides gras saturés, le point de fusion augmente avec la longueur de la chaine grasse ; à longueur de chaine grasse équivalente, le point de fusion diminue avec le nombre de doubles liaisons présentes. Un triglycéride d'origine végétale ou animale donné comporte généralement plus d'un seul type d'acide gras.

Il existe deux sites réactifs sur ces triglycérides : la fonction ester et les doubles liaisons de la chaine grasse.

La chimie impliquant les fonctions ester

La réaction de saponification, c'est-à-dire la réaction d'un hydroxyde alcalin avec un triglycéride conduisant au glycérol et aux sels alcalins des acides gras, appelés savons, est probablement la plus vieille réaction connue conduisant à un tensioactif. Après séparation des sels d'acide gras du glycérol, on peut récupérer les acides gras libres par acidification, mais ceux-ci peuvent aussi être obtenus par hydrolyse acidocatalysée des triglycérides. L'autre réaction que l'on pratique couramment sur les triglycérides est la transestérification avec des monoalcools généralement courts. Les utilisations de ces monoesters vont du biodiesel pour les esters méthyliques, aux solvants. Dans ce dernier cas, l'utilisation d'un monoalcool branché permet d'abaisser le point de fusion du monoester obtenu. Un exemple particulier de transestérification/estérification de triglycérides comportant plusieurs doubles liaisons par chaine avec des polyols (pentaérythritol) et de l'anhydride phtalique conduit aux résines alkydes, bases des peintures à l'huile.

La chimie impliquant les doubles liaisons

Elle peut se pratiquer directement sur les triglycérides, sur les esters obtenus à partir de ces triglycérides ou sur les acides gras libres.

- *Époxydation* : les époxys obtenus à partir des triglycérides peuvent être utilisés en tant que plastifiants, mais en les faisant réagir avec des acides insaturés, comme l'acide acrylique par exemple, on obtient des résines à réticulation radicalaire. L'hydrolyse des fonctions époxy conduit à des polyols pour résines polyuréthane.
- *Coupure oxydante des doubles liaisons* conduisant à des diacides et des monoacides plus courts, le cas le plus typique étant la coupure de l'acide oléique en acide nonadioïque et en acide nonanoïque (pélargonique) utilisable comme désherbant, ou comme lubrifiant après estérification avec des polyols.
- *Coupure alcaline de l'acide ricinoléique* conduisant à de l'acide décadioïque (sébacique) et de l'octanol valorisable en solvant. Le ricinoléate de méthyle peut être craqué thermiquement en heptanal, précurseur d'heptanol ou d'acide heptanoïque, et en 10-undécènoate de méthyle, précurseur de polyamide 11.
- *Auto-métathèse d'oléate de méthyle* conduisant à de l'octadécènedioate de méthyle et du 9-octadecène. La métathèse d'huiles riches en acide oléique avec de l'éthylène conduit à du décène-1, un précurseur pour les lubrifiants ; l'autre fragment, un triester de glycérol, est hydrolysé en acide 9-décènique, précurseur de polyamide 10.
- *Dimérisation catalytique des acides gras polyinsaturés en C18* conduisant à des acides gras dimères en C36, en fait un mélange de diacides gras cycliques obtenus par réaction de Diels Alder après isomérisation d'une partie des doubles liaisons en doubles liaisons conjuguées et de diacides non cycliques. Tous les diacides ou diesters d'alcools légers mentionnés ci-dessus sont des précurseurs importants pour des polyesters, des polyamides ou des plastifiants.

Pour compléter ce tableau, il faut également mentionner les réactions d'hydroformylation et d'hydroaminométhylation, toutes deux catalytiques et permettant d'introduire des

fonctions hydroxy ou amine sur les triglycérides ou sur d'autres esters d'acides gras, générant ainsi des précurseurs de polyuréthanes ou de polyurées.

Valorisation du glycérol

Le glycérol peut être utilisé tel quel comme ingrédient dans diverses formulations où l'on valorise sa viscosité ou son pouvoir de retenir l'eau. Il peut être :
- métabolisé par certains micro-organismes et se substituer aux sucres dans certaines fermentions ;
- oligomérisé pour servir de plastifiant ou d'agent de rétention d'eau par exemple en agroalimentaire ou en cosmétique ;
- hydrogéné catalytiquement en propylène glycol ;
- converti en épichlorhydrine, un intermédiaire important pour la production de résines époxy ;
- déhydraté en acroléine, un intermédiaire dans la synthèse de l'acide acrylique ;
- oxydé en dihydroxy acétone (agent bronzant) ou en acide glycolique.

La filière terpénique

Certaines plantes produisent de l'isoprène et des oligomères linéaires ou (poly)cycliques d'isoprène. Des réactions complémentaires d'oxydation peuvent ensuite intervenir conduisant à des alcools, des aldéhydes, cétones, acides. L'ensemble de ces composés est globalement désigné sous le nom générique de terpènes ; il existe plus de 40 000 molécules répertoriées dans cette famille.

Biocarburants et pétrochimie biosourcée

Qu'appelle-t-on biocarburants ?

En 2012, la consommation mondiale de carburants dans le secteur des transports routiers atteint 1,89 GTep. La filière biocarburants représente 3,4 % (62 MTep) de cette consommation (tous carburants confondus), l'incorporation de biocarburants dans les autres formes de transport, aérien et maritime, restant peu significative.

On peut classer les biocarburants en deux générations. La première génération (1G) est produite à partir de cultures alimentaires telles que la canne à sucre, le maïs, le blé, le colza, l'huile de palme, la betterave, etc. Il s'agit principalement de l'éthanol pour les moteurs à essence, le plus utilisé des biocarburants avec une part d'environ 75 %, essentiellement consommé en Amérique du Nord, Amérique latine et Brésil, et de l'ester méthylique d'huile végétale (colza, soja, palme par ex.), dit EMHV ou biodiesel. Ce dernier représente une part d'environ 25 % des consommations mondiales des biocarburants. Cependant, l'impact de ces carburants 1G est controversé et leur utilisation très largement décriée : compétition d'usage entre ressources agricoles et énergétiques, niveau de réduction des GES, prise en compte des changements indirects d'usage des sols... Ceci a amené la Commission européenne à proposer un plafonnement d'incorporation de la première génération autour de 7 %.

Pour augmenter la disponibilité des biocarburants, les carburants dits de deuxième génération (2G) ont été introduits. Ces carburants avancés sont issus de constituants végétaux non alimentaires ou de biomasse forestière/industrie du bois tels que les pailles de céréales, tiges, bagasses de cannes à sucre, bois et résidus, cultures dédiées à fort rendement tel le miscanthus, déchets ménagers, etc. Le gisement de cette biomasse est beaucoup plus important que les ressources de première génération, son coût est moindre et sa culture nécessite moins d'entrants (énergie, eau), avec pour conséquence un bilan GES *a priori* plus favorable. On estime actuellement que 5 % au moins de la production totale de biomasse mondiale pourrait être mobilisable pour la production d'énergie, soit 6 Gtep d'énergie primaire.

Il existe une autre source potentielle de biocarburants avancés, nommée la 3G : la filière algale. Celle-ci reste encore en phase exploratoire (bilans énergétiques encore négatifs et coûts prohibitifs).

La production des biocarburants : des filières variées

Comme décrit précédemment, les biocarburants se distinguent par la ressource utilisée pour les produire : 1G, 2G et 3G. Ils peuvent se distinguer également par leur mode de production, c'est-à-dire par le mode de conversion de la biomasse qu'ils mettent en jeu.

Biocarburants 1G

- *Le biodiesel (EHVM)* est obtenu par une réaction catalysée de transestérification des triglycérides de l'huile végétale avec un alcool léger comme le méthanol. Les carburants EHVM issus de ces technologies éprouvées ont d'excellentes qualités pour les motorisations diesel : indice de cétane élevé, absence de soufre et d'hydrocarbures aromatiques, propriétés à froid ajustables. Cependant, ces EHVM contiennent de l'oxygène ; leur stabilité à l'oxydation peut poser des problèmes et leurs propriétés restent dépendantes des charges utilisées pour leur production. Leur niveau d'incorporation au diesel fait l'objet de limitations règlementaires. Pour contourner ces limitations, une autre voie, décrite ci-après, a été développée [8].
- *Les huiles végétales hydrotraitées (« hydrotreated vegetable oils », HVO)* : la structure chimique des huiles végétales présente l'intérêt d'être composée de chaines grasses hydrocarbonées similaires à celles des hydrocarbures des coupes gazoles. Il est alors possible de les hydrotraiter pour produire des paraffines linéaires comme bases gazoles mais également kérosènes, moyennant une hydro-isomérisation complète des paraffines pour atteindre les propriétés à froid. Ces bases sont complètement exemptes d'oxygène, et donc largement compatibles et complètement miscibles avec les carburants d'origine fossile, sans modification du véhicule. Ces HVO présentent en outre l'avantage de pouvoir être produites à partir de graisses animales et d'huiles usagées. Leur consommation et leur production (1 Mtep en 2011) mondiales est encore faible comparée aux EMHV (17,2 Mtep consommées en 2011 dans le monde) [9].

Biocarburants 2G

La fabrication de biocarburants 2G fait appel à deux voies principales de transformation : la voie thermochimique (*via* gazéification ou pyrolyse rapide, pyrolyse catalytique ou liquéfaction directe) et la voie biochimique (*figure 3*). Une voie hybride est également développée (par exemple par INEOS Bio) qui combine une voie thermochimique (gazéification) et une biochimique (fermentation du gaz de synthèse en alcools notamment).
- *Voie thermochimique « biomass to liquid » (BtL)* : les voies thermochimiques (traitement thermique) décomposent la

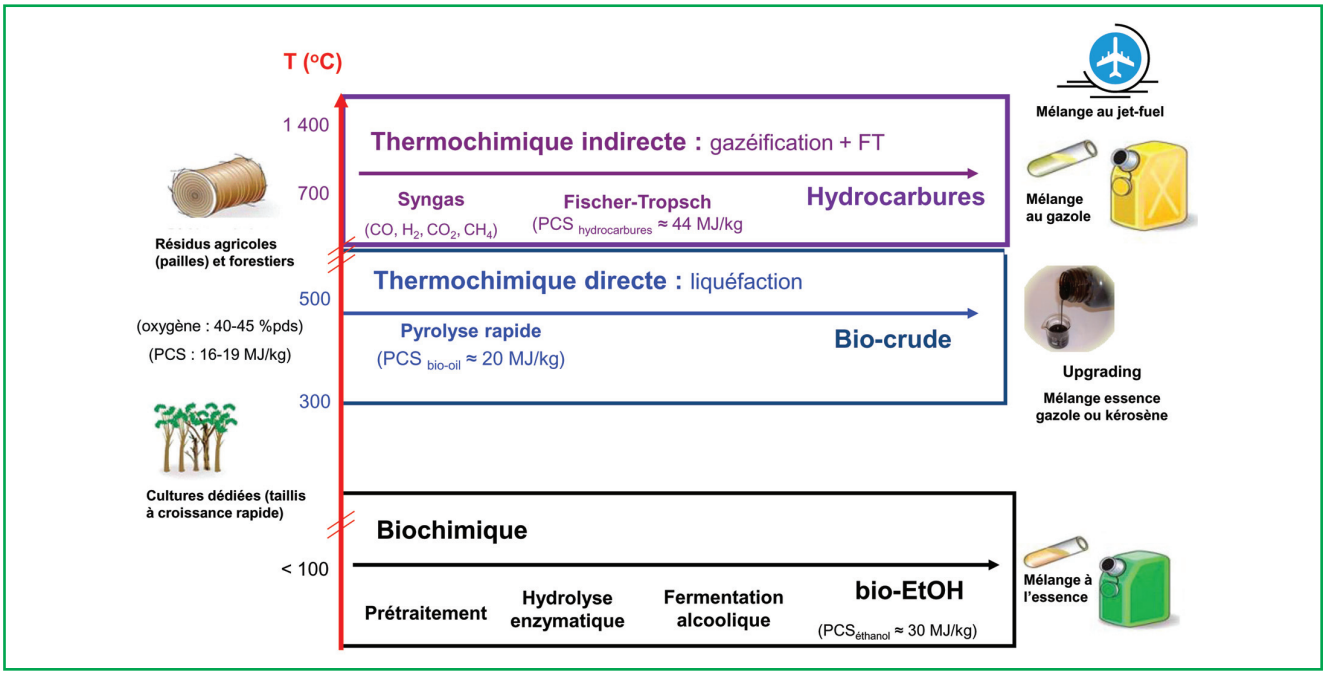

Figure 3 - Différentes voies de conversion de la biomasse lignocellulosique pour la production de biocarburants.

biomasse lignocellulosique solide et hétérogène en gaz (gaz de synthèse ou méthane de synthèse) ou en liquide (bio-oil ou huile de pyrolyse). La voie BtL fait intervenir une gazéification pour produire du gaz de synthèse (CO + H_2) qui, après purification, est transformé par synthèse catalytique Fischer-Tropsch en produits liquides de type gazole ou kérosène. Cette voie est développée dans le projet français BioTfuel porté par six partenaires [10]. Deux unités pilotes de démonstration sont en construction : pour la préparation de la biomasse par torréfaction (site d'Avril en Picardie) et pour la gazéification (site de Total, Flandre).

- *Voie biochimique vers l'éthanol 2G* : la voie biochimique fait intervenir les étapes successives de prétraitement, d'hydrolyse enzymatique des polysaccharides en sucres monomères et de fermentation des sucres en alcool (aujourd'hui éthanol). Comme évoqué plus haut, l'étape de prétraitement (action chimique et/ou physico-chimique) de la biomasse est très différente de celle des procédés thermochimiques. En France, le projet FUTUROL, qui associe onze acteurs majeurs du domaine, entre dans sa phase de prototypage. La mise au point du procédé s'est effectuée dans le pilote de Pomacle-Bazancourt [11].

De la pétrochimie d'aujourd'hui à la production de polymères par chimie biosourcée

Les ressources fossiles comme le gaz, le charbon et le pétrole servent essentiellement à fournir de l'énergie pour le chauffage et le transport. La pétrochimie récupère environ 10 % de ces ressources sous forme de produits raffinés (naphta, éthane, gaz de synthèse).

Quelles sont les moteurs du développement des produits biosourcés ?

On assiste à une tendance de fond du consommateur qui fait le choix croissant de produits responsables et notamment biosourcés.

Il existe déjà de nombreux exemples de produits biosourcés pour la cosmétique, les détergents, les fibres textiles, les produits d'hygiène, d'entretien et les plastiques, mais les productions sont à petite échelle. Dans le cas des matières plastiques, qui représentent environ 40 % en volume de l'activité pétrochimique, le taux d'incorporation du biosourcé n'est estimé qu'à 0,5 % en 2012. D'après les estimations de European Bioplastics (association professionnelle du secteur), la capacité de production mondiale de bioplastiques devrait atteindre 7,8 Mt en 2019 (1,7 Mt en 2014). Le bio-PET30 (partie éthylène glycol seule biosourcée), non biodégradable, est en tête des parts de marché en 2014 (35,4 %), devant les polyesters biodégradables ou l'acide polylactique (PLA).

L'éthanol 2G : une molécule plateforme ?

Dans une logique d'accompagnement des biocarburants 2G, l'éthanol pourrait devenir une molécule plateforme pour la chimie des grands intermédiaires biosourcés (*figure 4*). À titre d'exemple, nous pouvons citer le développement de la technologie de production de bioéthylène par déshydratation de l'éthanol (procédé Atol™, développé conjointement par Total Raffinage-Chimie, Axens et IFP Energies nouvelles). Le bioéthylène rentre dans la chaine de valeur de la pétrochimie pour produire des biopolymères (LLDPE et HDPE) et des bioplastiques (MEG pour PET). Le bioéthanol peut également permettre de produire du biobutadiène pour la fabrication de caoutchouc synthétique, particulièrement pour les pneus. Enfin, la production de grandes capacités de bioaromatiques (BTX : benzène-toluène-p-xylène) à un coût compétitif peut être envisagée par un procédé de pyrolyse rapide (« catalytic fast pyrolysis », CFP) directement à partir de biomasse non alimentaire (alliance Anellotech, Axens et IFP Energies nouvelles [12]).

Conclusions et perspectives

La concrétisation du concept de bioraffinerie [7] pourrait insuffler un nouvel essor économique à l'ensemble de notre société. Cependant, les bioraffineries doivent traiter des matières premières aussi diversifiées que la cellulose,

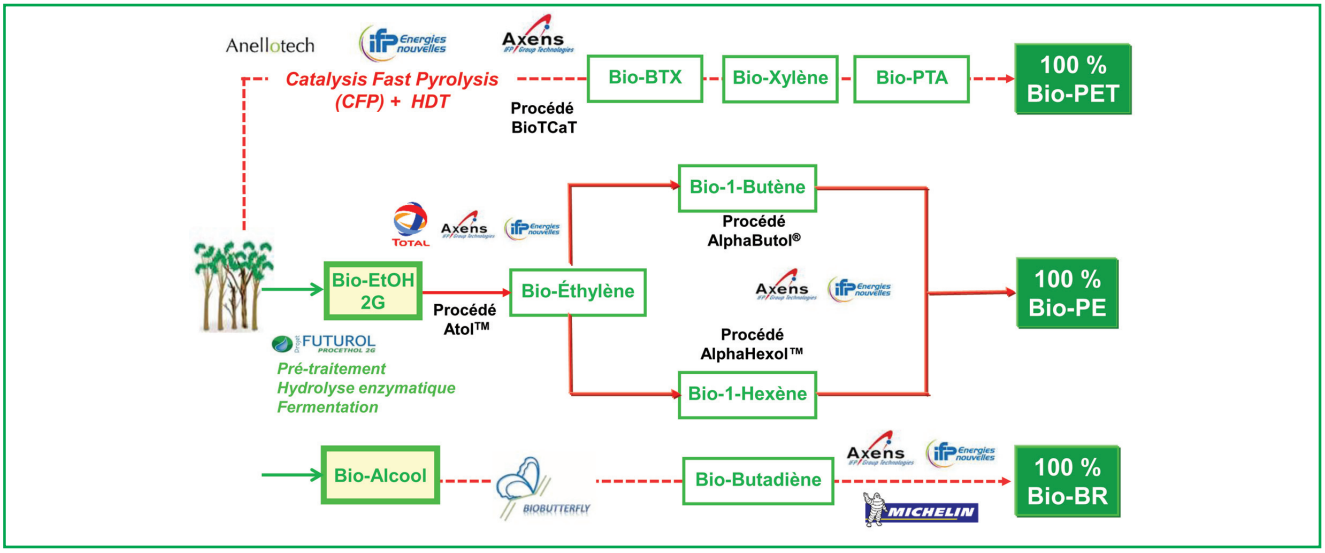

Figure 4 - Schéma de production de biopolymères et de bioplastiques, développement collaboratif entre IFP Energies nouvelles et ses partenaires industriels.

l'hémicellulose, les huiles végétales, la lignine, etc., à l'aide d'un ensemble de technologies spécifiquement développées pour tirer le meilleur parti de chaque fraction.

La production de biocarburants continue à augmenter, mais après une très forte croissance jusqu'en 2008, elle croît à un rythme moins soutenu. Ceci s'explique par un contexte économique et règlementaire assez volatil. Un cadre réglementaire stable est nécessaire pour que ces filières puissent arriver à maturité.

En réponse à la question titre : oui, la biomasse peut être l'avenir de la chimie du carbone, source de tant de valeur pour nos sociétés modernes, et ce en phase avec une diminution de notre dépendance aux hydrocarbures fossiles dans le cadre de la transition énergétique.

Les premiers obstacles à cette contribution majeure à une transition écologique ne sont pas purement techniques, mais géopolitiques et socioéconomiques. Le prix du pétrole anormalement bas en est un, mais c'est aussi un facteur de relance des économies occidentales. En regard, il sera indispensable de diminuer encore le coût de la biomasse et de son approvisionnement. L'organisation des filières d'approvisionnement à toutes les échelles territoriales, comme les choix d'implantation géographique des bioraffineries et/ou unités de prétraitement ainsi que leur dimensionnement seront cruciaux. Il s'agit de problèmes couplés d'optimisation économique et énergétique.

Notes et références

[1] Voir aussi le numéro « Biotechnologies et chimie : nouveaux développements », *L'Act. Chim.*, **2013**, *375-376*, en particulier la partie « Bioraffineries et chimie du végétal », p. 46-67.

[2] Cette partie est largement inspirée d'un travail collectif réalisé à partir de l'été 2015 sous l'impulsion du département Innovation de l'Union des Industries Chimiques et qui a consisté à réunir des acteurs académiques de la chimie pour réfléchir aux grands enjeux de la chimie à l'horizon 5-10 ans. En particulier, les contributions de M. O'Donohue, INSA Toulouse, et F. Jérôme, IC2MP Poitiers, ont été mises à profit.

[3] Joint European Biorefinery Vision for 2030, Star-Colibri, Strategic targets for 2020 – Collaboration Initiative on Biorefineries, www.forestplatform.org/en/about-ftp/ftp-research-projects/star-colibri (consulté le 28/03/16).

[4] Corma A., Iborra S., Velty A., Chemical routes for the transformation of biomass to chemicals, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, p. 2411 ; Gallezot P., Conversion of biomass to selected chemical products, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, p. 1538 ; De Vyver S.V., Geboers J., Jacobs P.A., Sels B.F., Recent advances in the catalytic conversion of cellulose, *ChemCatChem*, **2011**, *3*, p. 82 ; Stöcker M., Biofuels and biomass-to-liquid fuels in the biorefinery: catalytic conversion of lignocellulosic biomass using porous materials, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, p. 9200 ; Mascal M., Nikitin E.B., Direct, high-yield conversion of cellulose into biofuel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, p. 7924.

[5] Holladay J.E., Bozell J.J., White J.F., Johnson D., *Top Value-Added Chemicals from Biomass, Volume II - Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery*, PNNL-16983, **2007**.

[6] Zakzeski J., Bruijnincx P.C.A., Jongerius A.L., Weckhuysen B.M., The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals, *Chem. Rev.*, **2010**, *110(6)*, p. 3552.

[7] Katryniok B., Jérôme F., Monflier E., Paul S., Dumeignil F., Biomass-derived molecules conversion to chemicals using heterogeneous and homogeneous catalysis, in *Biorefineries - An Introduction*, M. Aresta, A. Dibenedetto, F. Dumeignil (eds), de Gruyter, **2015**, Chap. 6, p. 141-164.

[8] Daudin A., Maury S., Vallée C., Production de biocarburants à partir de ressources oléagineuses, *OCL*, **2012**, *19(8)*, p. 29.

[9] Scharff Y., Asteris D., Fédou S., Catalyst technology for biofuel production: Conversion of renewable lipids into biojet and biodiesel, *OCL*, **2013**, *20(5)*, D502.

[10] Viguie J.C., Ullrich N., Porot P., Bournay L., Hecquet M., Rousseau J., BioTfueL Project: targeting the development of second-generation biodiesel and biojet fuels, *Oil & Gas Science and Technology*, **2013**, *68(5)*, p. 935.

[11] Voir : Chauvet J.M., Allais F. Le Hénaff Y., Schieb P.-A., Théoleyre M.-A., La bioraffinerie de Bazancourt-Pomacle : une plate-forme d'innovation ouverte au cœur d'un complexe agro-industriel, *L'Act. Chim.*, **2013**, *375-376*, p. 49.

[12] Tullo A.H., Anellotech advances in bioaromatics, *Chem. Eng. News*, **2015**, *93(6)*, p. 15.

F. Dumeignil

H. Strub

H. Olivier-Bourbigou

H. Toulhoat

Franck Dumeignil est professeur à l'Université de Lille et directeur de l'UCCS, Université Lille 1[1].
Henri Strub est consultant en chimie biosourcée, retraité de Total[2].
Hélène Olivier-Bourbigou est chef du Département Catalyse Moléculaire, IFP Energies nouvelles, Direction Catalyse et Séparation, Solaize[3].
Hervé Toulhoat (*auteur correspondant*) est directeur-adjoint à la Direction scientifique d'IFP Energies nouvelles[4].

1 Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, Univ. Artois, UMR 8181, UCCS – Unité de Catalyse et Chimie du solide, F-59000 Lille.
Courriel : franck.dumeignil@univ-lille1.fr
2 Courriel : henri.strub@external.total.com
3 IFP Energies nouvelles, Direction Catalyse et Séparation, Rond-point de l'Échangeur de Solaize, BP 3, F-69360 Solaize.
Courriel : helene.olivier-bourbigou@ifpen.fr
4 IFP Energies nouvelles, 1 et 4 avenue de Bois-Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex.
Courriel : herve.toulhoat@ifpen.fr