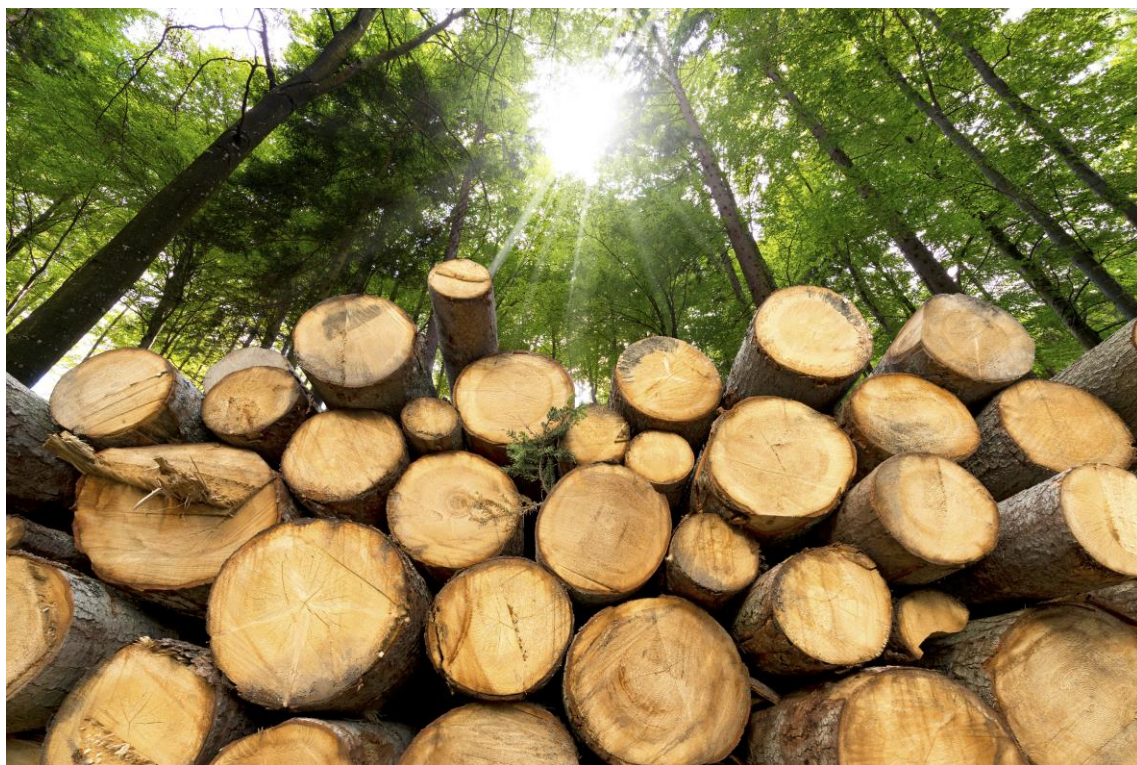


Mars 2015

Molécules issues de la valorisation de la lignine



Jean-Luc Wertz

Avec la collaboration du Pr Aurore Richel (1) et du Pr Patrick Gerin (2)

(1) Laboratoire de Chimie biologique industrielle, Université de Liège – Gembloux Agro-Bio Tech

(2) Laboratoire de Génie biologique, Université catholique de Louvain

La valeur ajoutée, tant économique qu'environnementale, visée par ValBiom repose essentiellement sur son positionnement indépendant, sa rigueur scientifique et sur son approche intégrée des filières de valorisation non-alimentaire de la biomasse¹⁾.

Date d'édition	Mars 2015
Version	1
Auteur	Jean-Luc WERTZ
Comité de relecture	2015
Convention	BIOMASER
Thématique	Produits biobasés

1) ValBiom produit ses meilleurs efforts pour que les informations contenues dans ce document soient le plus actuelles, complètes et correctes possibles. Cependant, ValBiom ne peut en aucun cas être tenu responsable des conséquences qui découleraient de toute utilisation des informations contenues dans ce document et les inexactitudes éventuelles ne peuvent en aucun cas donner lieu à un quelconque engagement de sa responsabilité.



Table des matières

1 	INTRODUCTION	5
1.1	Contexte	5
1.2	Biomasse lignocellulosique	5
1.3	Bioraffinage et développement durable	6
2 	OBJECTIFS DU RAPPORT	7
3 	STRUCTURE DE LA LIGNINE	8
3.1	Structure moléculaire	8
3.2	Structure macromoléculaire	9
3.3	Intégration dans la biomasse lignocellulosique	12
4 	PRINCIPAUX PROCÉDÉS D'EXTRACTION DE LA LIGNINE	14
4.1	Procédé Kraft au sulfure, alcalin	14
4.2	Procédé au sulfite, acide	15
4.3	Procédé organosolv, au solvant organique	16
5 	PROPRIETES ET APPLICATIONS DES LIGNINES EXTRAITES	18
5.1	Propriétés des lignines	18
5.2	Applications à court, moyen et long terme	18
5.2.1	Résumé des applications présentes et potentielles	19
5.2.2	Applications établies	20
5.2.3	Applications à moyen terme	20
5.2.4	Applications à long terme / à haute valeur ajoutée	23
6 	ACTIVITÉS INDUSTRIELLES ET PROJETS DE BIORAFFINAGE	26
6.1	Borregaard : une bioraffinerie	26
6.2	Burgo : un producteur de lignosulfonates	28
6.3	LignoBoost : extraction de la lignine de la liqueur noire	28



6.4	Lignol	29
6.5	CIMV	30
6.6	Derbigum	31
6.7	Wageningen	32
6.8	Université d'Etat de l'Iowa	33
7	CONCLUSIONS	34
8	RECOMMANDATIONS	34
9	PERSPECTIVES	34
10	BIBLIOGRAPHIE	35



1 | Introduction

1.1 Contexte

La valorisation de la lignine, dans le cadre de la bioraffinerie lignocellulosique du futur, est une thématique particulièrement prometteuse¹. En effet, la lignine est la principale matière première renouvelable composée de motifs aromatiques. Ce polymère est le plus souvent valorisé uniquement par combustion dans les papeteries pour la production d'énergie. La mise en route de bioraffineries destinées à convertir la biomasse lignocellulosique en carburants de transport générera en général plus de lignine que nécessaire pour alimenter l'installation en énergie². Dès lors, des efforts sont en cours pour transformer la lignine en produits à valeur ajoutée. Sa valorisation en composés aromatiques de bas poids moléculaires (tels que benzène, toluène, xylènes: BTX) permettrait une plus-value considérable dans la mesure où les BTX sont des molécules de base de la pétrochimie et représentent en 2015 un marché de 100 milliards de dollars³.

On estime généralement que l'étude de la valorisation de la cellulose en particulier en éthanol a eu lieu il y a 20 ans, celle de la valorisation des hémicelluloses il y a 10 ans et celle de la valorisation de la lignine a lieu actuellement.

1.2 Biomasse lignocellulosique

La biomasse lignocellulosique, appelée parfois simplement biomasse, est constituée de trois composants majeurs: la cellulose (polysaccharide linéaire de glucose), les hémicelluloses (polysaccharides branchés de sucres à 5 et 6 atomes de carbone) et la lignine (un polymère complexe aromatique). En moyenne, la biomasse lignocellulosique (bois, paille) contient 45% de cellulose, 25% d'hémicelluloses et 25% de lignine (**Figure 1**).

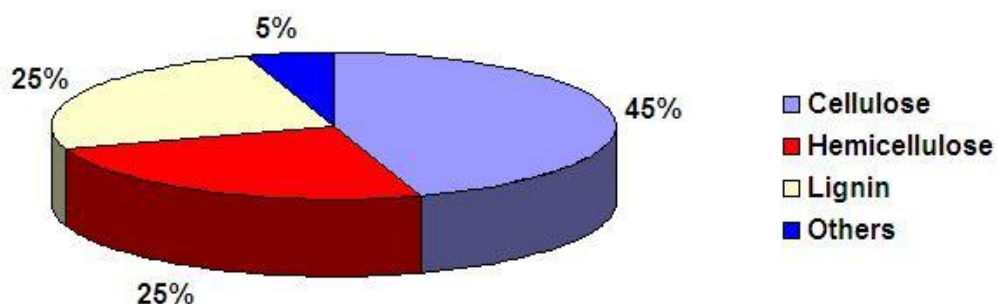


Figure 1 Composition typique de la biomasse lignocellulosique⁴

¹ <http://www.valbiom.be/files/gallery/9rbaurorerichelgxabt1353074212.pdf>

² A.J. RAGAUSKAS, ...and C.E. WYMAN, Science 344, DOI: 10.1126/science.1246843 disponible sur http://ipst.gatech.edu/faculty/ragauskas_art/publications/Ragauskas%20et%20al%20%20Science%2016-May-2014.pdf

³ <http://anellotech.com/sites/default/files/Anellotech-release05-07-2014.pdf>

⁴ J.L. WERTZ, O. BEDUE and J.P. MERCIER, *Cellulose Science and Technology*, EPFL Press, 2010

1.3 Bioraffinage et développement durable

Le bioraffinage est le processus de transformation de la biomasse en produits biobasés (aliments, produits chimiques et matériaux) et en bioénergie (biocarburants, électricité et chaleur).

Dans une démarche de durabilité, les bioraffineries du futur devront valoriser au mieux la plante entière pour produire des molécules jusqu'à présent fabriquées à partir du pétrole, tout en minimisant l'empreinte environnementale⁵. Les bioraffineries de première génération partent de la partie alimentaire de la biomasse (sucre, amidon, huile végétale) tandis que celles de deuxième génération partent de la biomasse non alimentaire constituée principalement de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine. Comme dans la partie alimentaire de la biomasse, le glucose est aussi présent dans la biomasse lignocellulosique mais de manière moins accessible. Les bioraffineries de première génération déjà sont nombreuses sur la planète, tandis que celles de deuxième génération sont encore rares⁶.

Deux voies principales existent pour le bioraffinage de la biomasse lignocellulosique : la voie biochimique et la voie thermochimique. La voie biochimique, particulièrement étudiée pour la production de bioéthanol, comprend trois étapes principales : le prétraitement de la biomasse, l'hydrolyse des polysaccharides et la fermentation des sucres obtenus par l'hydrolyse. Sauf exception, les raffineries biochimiques ne sont pas axées sur la valorisation de la lignine.

Le bioraffinage, au cœur de la bioéconomie du futur, devrait permettre l'avènement d'une société plus innovante, plus économe en ressources, plus compétitive, qui concilie la sécurité alimentaire et l'utilisation durable des ressources renouvelables tout en protégeant l'environnement⁷. La bioraffinerie du futur devrait valoriser la lignine en produits à haute valeur ajoutée comme (**Figure 2**) :

- > la fibre de carbone ;
- > les polymères utilisés dans des plastiques, élastomères, mousses, membranes... ;
- > une variété de carburants et produits chimiques, tous déjà dérivés du pétrole ².

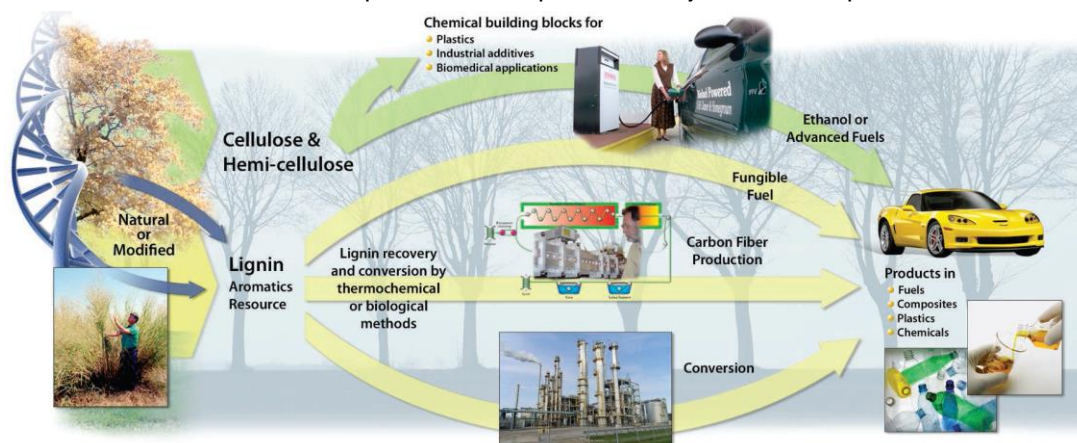


Figure 2 La production de biocarburants à partir de biomasse lignocellulosique requiert la séparation de grandes quantités de lignine. Le génie génétique, des méthodes d'extraction plus performantes et une meilleure compréhension de la structure de la lignine apportent des opportunités pour la conversion de cette ressource renouvelable. [Crédit: Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy].

⁵http://www.romandie.com/news/n/Chimie_du_vegetal_les_bioraffineries_doivent_valoriser_les_plantes_entieres16112_0111111.asp

⁶ <http://www.ethanolrfa.org/bio-refinery-locations/>

⁷ http://ec.europa.eu/research/bioeconomy/pdf/201202_innovating_sustainable_growth_fr.pdf

Ces produits à base de lignine doivent être peu onéreux et avoir une performance équivalente aux produits issus du pétrole.

Chaque flux de produits a ses propres défis distincts² :

- > Le développement de polymères issus de la lignine nécessite des procédés améliorés couplés à des plantes sélectionnées sur base des propriétés chimiques et physiques désirées de la lignine.
- > Pour la production de carburants et de produits chimiques, de multiples stratégies ont émergé pour la dépolymérisation des structures lignocellulosiques, y compris les traitements thermochimiques et la catalyse homogène et hétérogène.
- > La nature multifonctionnelle de la lignine a conduit historiquement à des flux de produits multiples, qui nécessitent des procédures de séparation et de purification, mais l'ingénierie des plantes pour une plus grande homogénéité structurale et une fonctionnalité adaptée réduit ce défi.

2 | Objectifs du rapport

L'objectif du rapport est de synthétiser les principales voies utilisables pour extraire la lignine de la biomasse et ensuite la valoriser de manière optimale dans un contexte de bioraffinage lignocellulosique². Il est aussi de déterminer quelles applications potentielles de la lignine peuvent voir le jour et dans quel délai, et d'identifier les projets pilotes et industriels qui ont déjà réussi à valoriser la lignine.



3 | Structure de la lignine

La lignine est le terme générique désignant un vaste groupe de polymères aromatiques. Elle constitue le principal groupe de polymères biosynthétisés à squelette aromatique.

3.1 Structure moléculaire

La lignine est généralement polymérisée à partir de trois précurseurs monomères phénylpropanoïdes : les alcools *p*-coumarylique, coniférylique et sinapylique, qui sont aussi connus comme les monolignols (**Figure 3**). Les trois monomères diffèrent par leur degré de méthylation des noyaux aromatiques.

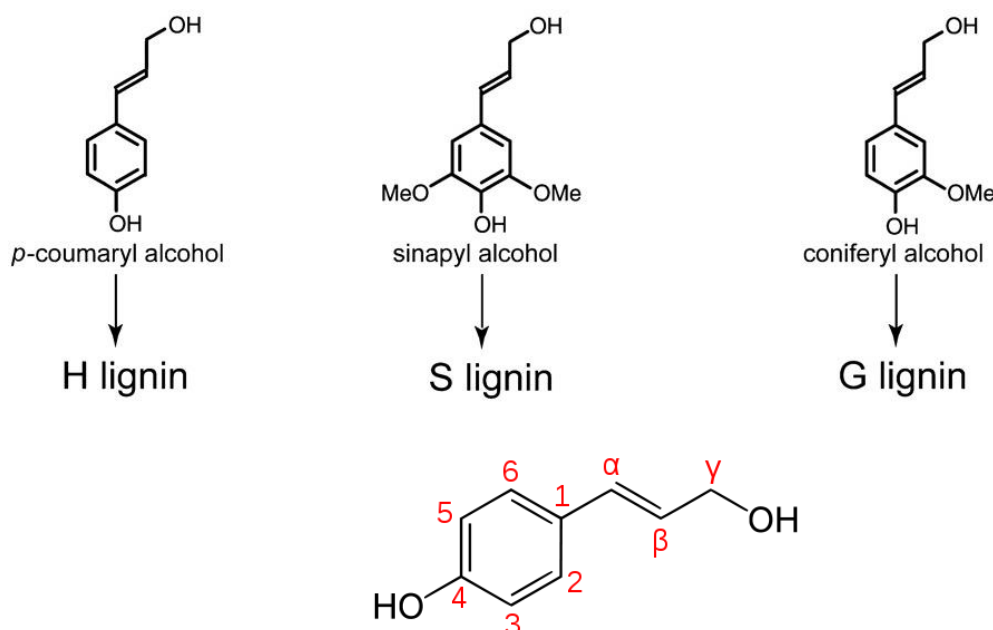


Figure 3 Les trois principaux monolignols qui donnent naissance à la lignine et numérotation des carbones des monolignols⁸.

Une fois transportés dans la paroi cellulaire, les monolignols subissent une oxydation radicalaire (c.-à-d. une déshydrogénation) en radicaux phénoliques. 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, O5 ou C β peuvent se coupler pour former un dimère, établissant une liaison covalente entre les deux sous-unités (**Figure 3 et 4**)⁸. 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** (plantes à fleurs) **dicotylédones** contiennent les deux **unités G et S** avec de faibles quantités d'unités H. Les **angiospermes monocotylédones** (graminées, liliacées, palmiers...) 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

⁸ F.R.D. VAN PARIJS, K. MOREEL, J. RALPH, W. BOERJAN and R.M.H. MERKS, Plant Physiol. **153**, 1332, 2010 disponible sur <http://www.plantphysiol.org/cgi/content/full/153/3/895>

l'espèce végétale mais aussi avec les tissus, la strate pariétale, l'âge des cellules et l'environnement⁹. Ainsi, des paramètres liés à la fois au développement et à l'environnement influencent la composition et la structure de la lignine.

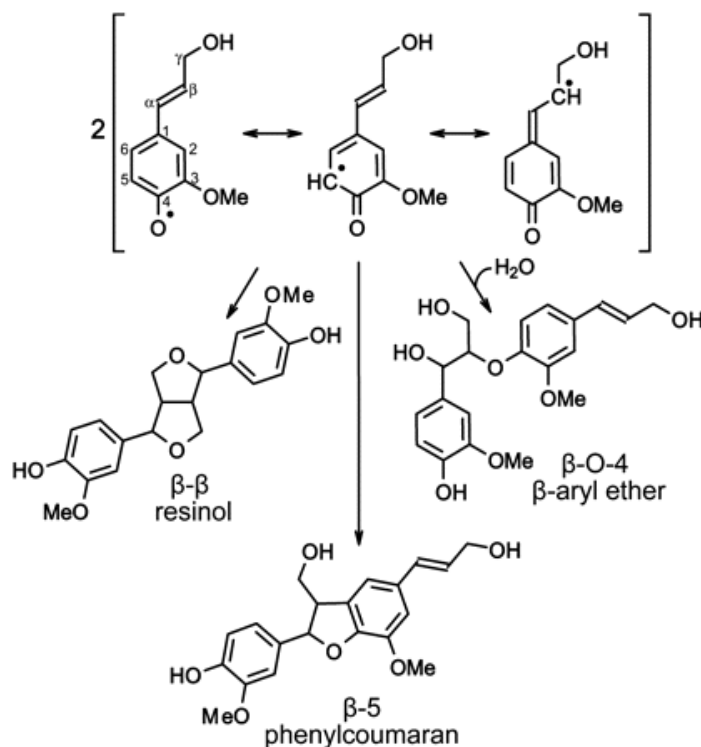


Figure 4 Dimérisation de deux monomères conféryles déshydrogénés Les formes de résonance avec les électrons non appariés localisés en C1 et C3 ne sont pas représentées parce que les réactions de couplage radicalaire ne se produisent pas à ces positions¹⁰.

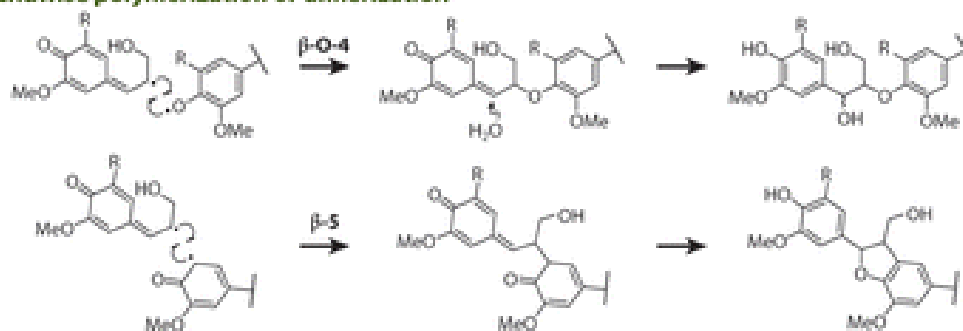
3.2 Structure macromoléculaire

Le couplage des radicaux monolignols est favorisé à leur position β , et conduit à la formation de liaisons β -O-4 (β -aryl ether), β -5 (structure phénylcoumaran), et β - β (structure résinol). Le phénylcoumaran β -5 est une structure plus rigide et plus hydrophobe que celle produite par un couplage β -O-4. Ensuite, le dimère doit être déshydrogéné avant de pouvoir se coupler à un autre radical monomère. Ce mode de polymérisation selon lequel un monomère radical s'ajoute à un polymère en croissance plutôt que de se combiner l'un à l'autre est appelée polymérisation « endwise ».

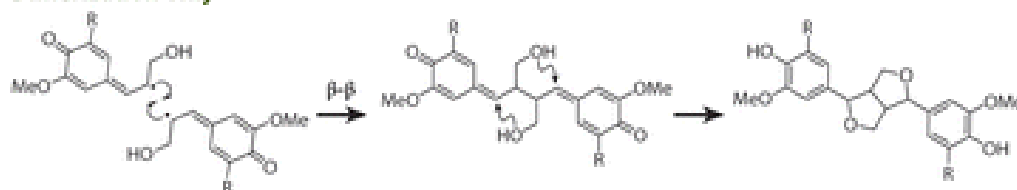
⁹ L. JOUANIN, *Biologie moléculaire de la lignification, l'art de faire des lignines à façon*, Académie d'Agriculture de France, 2010 disponible sur <http://www.academie-agriculture.fr/mediatheque/seances/2010/20100217resume2.pdf>

¹⁰ R. VANHOLME, B. DEMEDTS, K. MORREEL, J. RALPH and W. BOERJAN, *Plant Physiol.* **153**, 895, 2010 disponible sur <http://www.plantphysiol.org/cgi/content/full/153/3/895>

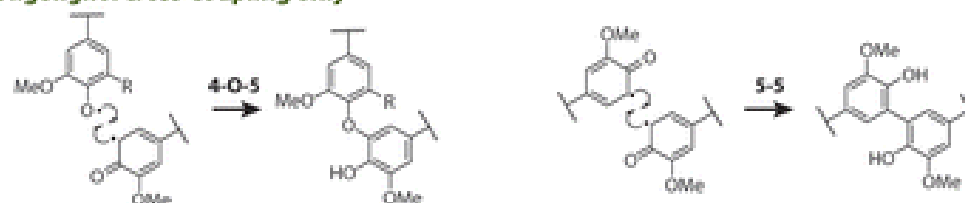
Endwise polymerization or dimerization



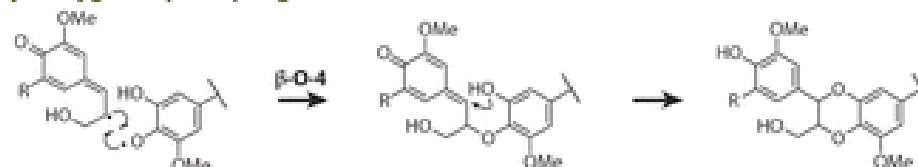
Dimerization only



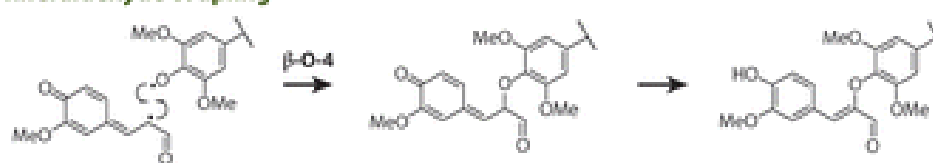
Oligolignol cross-coupling only



5-Hydroxyguaiacyl coupling



Coniferaldehyde coupling




 Bonawitz ND, Chapple C. 2010.
Annu. Rev. Genet. 44:337–63

Figure 5 Principales unités structurales de la lignine, comprenant des monomères sélectionnés moins abondants et les réactions de couplage bimoléculaires qui leur donnent naissance. Les flèches en demi-tête montrent des mécanismes à un électron et les flèches pleines montrent des mécanismes à deux électrons, comme la position de l'attaque nucléophile dans les réactions de ré-aromatisation¹¹.

¹¹ N.D. BONAOWITZ and C. CHAPPLE, Annu. Rev. Genet. 44, 337, 2010 disponible sur <http://www.annualreviews.org/doi/pdf/10.1146/annurev-genet-102209-163508>



Les unités H, G et S sont liées dans la lignine par diverses liaisons chimiques qui peuvent être regroupées en deux classes de propriétés chimiques différentes¹².

- > 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 de structure des lignines provient de l'association des trois monolignols par différentes liaisons chimiques sans caractère ordonné ni répétitif (**Figure 6**)¹³. Delmas¹⁴ pense par contre qu'il y a une certaine répétition dans le motif. Il pense aussi que la lignine est linéaire.

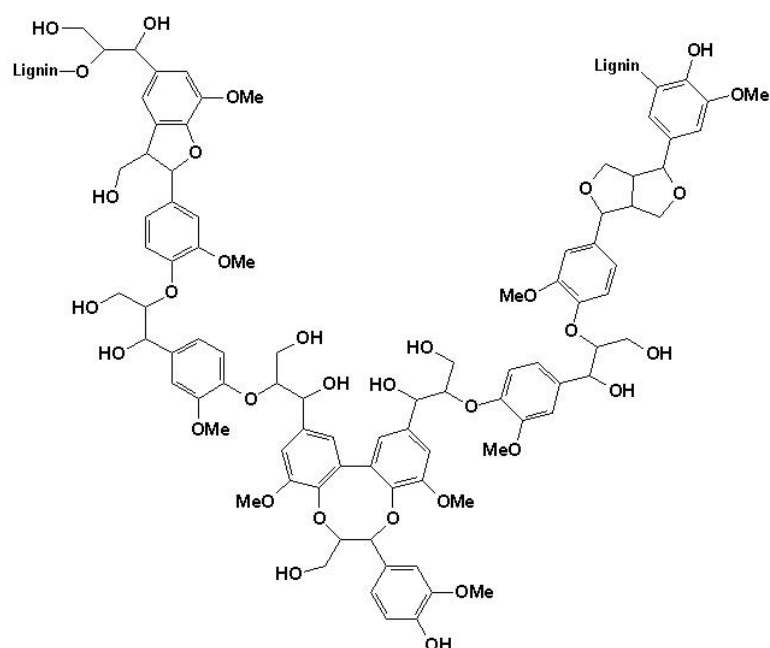


Figure 6 Structure d'un fragment de lignine¹⁵.

Comme polymère biobasé, la lignine sort du commun en raison de son hétérogénéité de composition et du manque d'une structure primaire définie.

Les proportions des principales liaisons inter-unités pour l'épicéa et le bouleau sont données au **Tableau 1**^{16, 17}. La liaison β -O-4 est la plus fréquente dans les lignines.

¹² C. LAPIERRE, *Les lignines, des polymères uniques au monde*, Académie d'Agriculture de France disponible sur <http://www.academie-agriculture.fr/mediatheque/seances/2010/20100217resume1.pdf>

¹³ J.F. MOROT-GAUDRY, *Les Lignines, Introduction*, Académie d'Agriculture de France, 2010 disponible sur <http://www.academie-agriculture.fr/mediatheque/seances/2010/20100217introduction.pdf>

¹⁴ <http://ethesis.inp-toulouse.fr/archive/00001605/01/delmas.pdf>

¹⁵ <http://fr.wikipedia.org/wiki/Lignine>

¹⁶ <http://dwb4.unl.edu/Chem/CHEM869E/CHEM869ELinks/www.chem.vt.edu/chem-dept/helm/3434WOOD/notes1/lignin.html>

¹⁷ 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 disponible sur <http://www.springerlink.com/content/t307k06420k745r3>

Tableau 1 Proportions des principales liaisons entre unités de la lignine pour l'épicéa et le bouleau¹⁶.




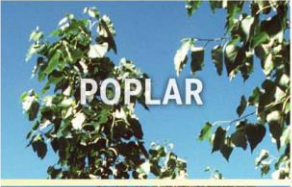
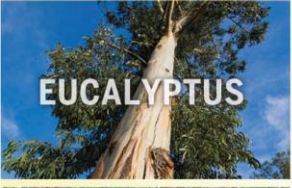

Type de liaison	Structure de la liaison	Epicéa (%)	Bouleau (%)
β-O-4	Arylglycerol- β -aryl éther	50	60
β-5	Phénylcoumaran	10	6
β-β	Résinol	5	5
5-5	Biphényl	10	5
5-O-4	Diaryl éther	5	5

3.3 Intégration dans la biomasse lignocellulosique

La lignine est déposée principalement dans les parois secondaires des cellules végétales, les rendant rigides et imperméables. La lignine, qui protège les polysaccharides de la paroi cellulaire de la dégradation enzymatique et microbienne, est par la même occasion un des facteurs limitants les plus importants à la conversion de la biomasse lignocellulosique.

La lignine joue le rôle de lien entre les molécules de cellulose et d'hémicelluloses¹⁴. Ces liens sont principalement des liaisons covalentes de type éther et ester. C'est en grande partie le clivage de ces liaisons, lors des procédés papetiers, qui libère la lignine et fragmente la matière végétale en ses trois composants.

La **Figure 7** met en évidence les quantités relatives de lignine et de polysaccharides dans différentes plantes agricoles et forestières².

Plant resource	% Hemicellulose	% Cellulose	% Lignin*
 MISCANTHUS	24-33	45-52	9-13
 SWITCHGRASS	26-33	37-32	17-18
 CORN STOVER	31	37	18
 POPLAR	16-22	42-48	21-27
 EUCALYPTUS	24-28	39-46	29-32
 PINE	23	46	28

*Typical aromatic polymer containing:

Syringyl

Cc1ccc(Cc2cc(OC)c(OC)c2)cc1O

Guaiacyl

Cc1ccc(Cc2cc(OC)c(O)c2)cc1O

Hydroxyphenyl

Cc1ccc(Cc2cc(O)cc2)cc1O

Depending on the bioresource and isolation methodology, molecular weights for native lignin have been reported from 78,400 [in spruce (118)] to 8300 [in Miscanthus (119)] g mol⁻¹, which are derived from C9 monolignols as described in Fig. 2.

Figure 7 Constituants de la biomasse dans différents végétaux².

Onze enzymes sont impliquées dans la synthèse des monolignols primaires (alcools *p*-coumarillyque, coniférylique et sinapylique) à partir de la phénylalanine.

4 | Principaux procédés d'extraction de la lignine

Tous les procédés chimiques papetiers procèdent en deux étapes pour la séparation des polymères lignocellulosiques :

- > libération et solubilisation des hémicelluloses et de la lignine sous forme de «liqueur noire» ;
- > filtration de la cellulose restée insoluble, et concentration du filtrat (liqueur noire).

4.1 Procédé Kraft au sulfure, alcalin

Le procédé Kraft est le procédé chimique principal de fabrication de la pâte à papier dans le monde¹⁸. Il utilise une base forte avec le sulfure de sodium comme catalyseur pour séparer la lignine des fibres de cellulose (**Figure 8**). La lignine et les hémicelluloses dissoutes au stade fabrication de la pâte sont connues comme la liqueur noire et sont envoyées dans un système de récupération où elles sont brûlées. Ce stade de récupération est crucial au fonctionnement d'une usine Kraft : il fournit une bonne partie de l'énergie nécessaire au fonctionnement de l'usine et régénère les produits chimiques inorganiques de fabrication de la pâte.

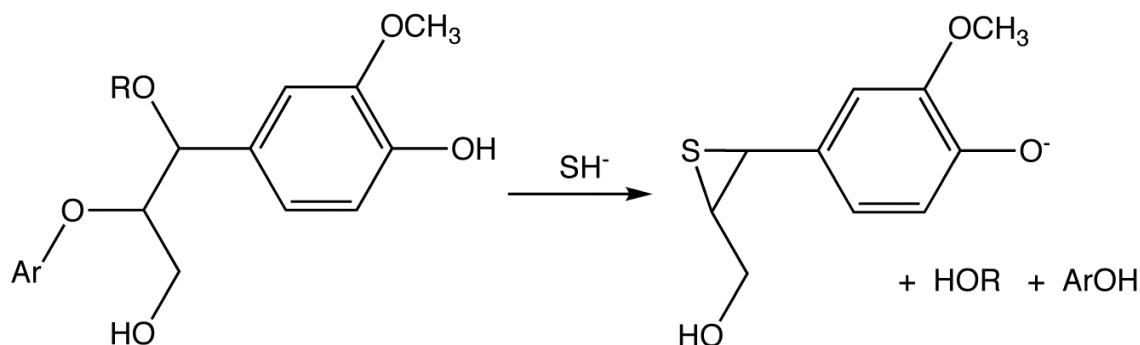


Figure 8 Réaction nette dans la dépolymérisation de la lignine par SH^- (Ar=aryl, R=alkyl groups)¹⁹.

La lignine Kraft est seulement soluble dans des solutions alcalines (pH supérieur à 10) Elle peut ainsi être précipitée de la liqueur noire en descendant le pH à moins de 10 avec un acide convenable²⁰. Cette lignine est employée dans des applications de niche telles que des dispersants pour les colorants et pesticides.

Par acidification de la liqueur noire, la plus grande partie de la lignine dissoute peut être isolée par précipitation, mais les fragments de lignine de bas poids moléculaire restent en solution. Le rendement de la précipitation dépend du pH final et de la force ionique de la solution. L'acidification par CO_2 est bénéfique pour des raisons techniques, mais le pH ne peut être descendu sous 8,5. Une plus grande partie de la lignine peut être précipitée si un acide fort minéral est employé. En employant du CO_2 les groupes hydroxyles phénoliques de faible acidité de la lignine sont protonés, mais pas les groupes acides carboxyliques.

¹⁸ Lignoworks, 2014 disponible sur <http://www.lignoworks.ca/content/what-lignin>

¹⁹ http://en.wikipedia.org/wiki/Kraft_process

²⁰ <http://cerig.pagora.grenoble-inp.fr/memoire/2013/bioraffinerie-usine-pate-papier.htm>

Les lignosulfonates peuvent être employés comme agents liants, agents dispersants, agents complexants, agents émulsifiants/stabilisateur d'émulsion, détergents industriels, produits anti-parasites, agent de traitement et conditionnement de l'eau, inhibiteurs de corrosion, dépoussiérant, aides à l'extrusion, retardateurs, adjuvants pour béton, flottation minérale, modificateur de croissance cristalline, agent de conditionnement du sol et modificateur/contrôleur rhéologique^{24, 25}. Des applications existent aussi dans les domaines des briquettes, batteries, mines, alimentation animale, céramiques et briques réfractaires, stabilisation du sol, noir de carbone, granulation minérale²⁶.

4.3 Procédé organosolv, au solvant organique

Les procédés de prétraitement organosolv utilisent un solvant organique ou des mélanges de solvants organiques avec de l'eau pour solubiliser la lignine avant l'hydrolyse enzymatique de la fraction cellulosique². L'hydrolyse des hémicelluloses se produit simultanément à la solubilisation de la lignine, avec comme conséquence une meilleure digestibilité de la cellulose. Des solvants habituels pour ces procédés incluent l'éthanol, le méthanol, l'acétone, l'éthylène glycol et des acides organiques. Les températures employées peuvent atteindre 200°C, mais des températures inférieures peuvent être suffisantes en fonction notamment du type de biomasse et de l'usage d'un catalyseur.

Développés originellement dans les années 1980-1990 comme une alternative respectueuse de l'environnement aux procédés Kraft et sulfite, ces procédés ont connu récemment un regain d'intérêt suite au développement des bioraffineries.

Les principales réactions durant les procédés organosolv sont l'hydrolyse des liaisons éther dans la lignine et des liaisons hémicelluloses-lignine. Les liaisons α -aryl éther facilement hydrolysables sont plus facilement rompues, mais il est vraisemblable que les liaisons β -aryl éther soient scindées dans les conditions de nombreux procédés. Des composés modèles ont montré que les scissions des liaisons α -aryl éther sont favorisées en particulier lorsqu'elles se produisent dans une unité de lignine contenant un groupe hydroxyle libre en position para. Dans ce cas, la formation d'une méthylène quinone comme intermédiaire est possible (**Figure 10**). Autrement, une réaction de substitution nucléophile se produit à la position benzilique (**Figure 11**). En présence d'un acide, l'hydrolyse des liaisons benzyl éther est facilitée par catalyse acide comme le montre la Figure 11.

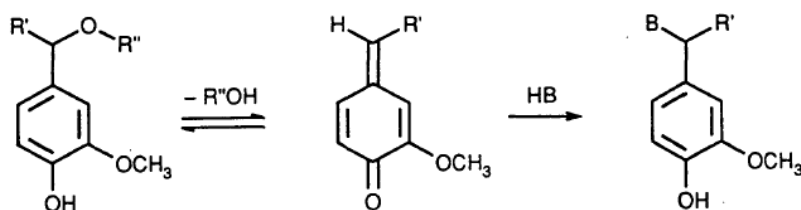


Figure 10 Rupture solvolytique d'une liaison phénolique α -aryl éther via une méthylène quinone comme intermédiaire. B = OH, OCH₃²⁷.

²⁴ <http://www.borregaard.com/About-us/Organisation>

²⁵ http://www.burgo.com/sites/default/files/files/brochure_bretax.pdf

²⁶ P.A. SORLIE, Borregaard, Corporate presentation, 2011 disponible sur <http://hugin.info/111/R/1565694/486007.pdf>

²⁷ T.J. MCDONOUGH, *The chemistry of organosolv delignification*, IPST Technical Paper Series Number 455, 1992 disponible sur <http://smartech.gatech.edu/bitstream/handle/1853/2069/tps-455.pdf?sequence=1>

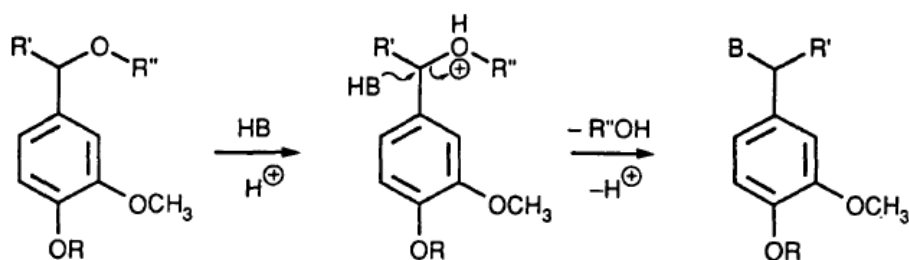


Figure 11 Rupture solvolytique d'une liaison α -aryl éther par substitution nucléophile. R = H or CH₃; B = OH, OCH₃, etc.²⁷.

Quelques procédés organosolv importants sont mentionnés au **Tableau 2**.

Tableau 2 Quelques procédés organosolv importants

Nom du procédé organosolv	Système solvant
Asam (alkali-sulfite-anthraquinone-methanol, pâte alcaline)	Eau + sulfite alcalin + méthanol
Organocell (alkali-anthraquinone-methanol, pâte alcaline)	Eau + hydroxyde de sodium + méthanol
Alcell (APR)	Eau + éthanol
Milox	Eau + acide formique + peroxyde d'hydrogène
Acetosolv	Eau + acide acétique + acide chlorhydrique
Acetocell	Eau + acide acétique
Formacell	Eau + acide acétique + acide formique
Formasolv	Eau + acide formique + acide chlorhydrique

Les applications démontrées de la lignine organosolv de Lignol (système Alcell) incluent^{28, 29} :

- > résines phénol-formaldehyde ;
- > 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 ;
- > ingrédient fonctionnel dans les thermoplastiques.

²⁸ Lignol Energy, Cellulosic Ethanol – The sustainable Fuel, TAPPI, International Conference on Renewable Energy, 2007 disponible sur <http://www.tappi.org/content/Events/07renew/07ren06.pdf>

²⁹ http://www.lignol.ca/news/News-2011/Lignol%20Thermoplastics%20NR%205Oct11%20final%20_3_.pdf

5 | Propriétés et applications des lignines extraites

5.1 Propriétés des lignines

Les lignines sont des polymères amorphes tridimensionnels, thermoplastiques, qui peuvent être mélangés avec la plupart des thermoplastiques pour produire des composites. Généralement, les lignines de bois tendre ont un T_g (température de transition vitreuse) légèrement supérieur aux lignines de bois dur, ce qui est probablement dû à une structure plus réticulée dans les bois tendres ou à une association avec des polysaccharides. La nature des unités de base est également différente : G ou bien G+S. La lignine native dans le bois a le T_g le plus bas (65-105°C) et les lignines modifiées sont connues pour avoir un T_g supérieur : 110-160°C pour la lignine du bois broyé et 124-174°C pour la lignine Kraft soufrée (lignine trouvée dans la liqueur noire des usines Kraft)³⁰. Les lignines isolées ont généralement un poids moléculaire voisin de 2.000 à 5.000³¹.

5.2 Applications à court, moyen et long terme

La lignine est le second polymère biobasé sur Terre après la cellulose. Mondialement, environ 50 millions de tonnes de lignine sont produites annuellement comme résidu de la fabrication du papier³². La plus grande partie de la lignine est brûlée pour générer de l'énergie pour les usines de pâte à papier. Cependant, la lignine offre des perspectives pour des applications à plus haute valeur ajoutée dans des produits biobasés. La production mondiale de lignosulfonates issus du procédé au sulfite est estimée à environ un million de tonnes. La production mondiale de lignines Kraft non utilisées comme combustible est d'environ 0,1 million de tonnes^{33, 34}.

Les bioraffineries lignocellulosiques produiront de très grandes quantités de lignine. Dès lors, l'utilisation optimale de la lignine pour la rentabilité de la bioraffinerie doit être déterminée. Une approche qui ne retiendrait que la combustion de la lignine se révèle trop étroite. Des produits à plus haute valeur tels que biocarburants et produits biobasés présentent des opportunités économiques.

La valorisation de lignine présente de nombreux défis pour le bioraffinage. Chimiquement, elle diffère des sucres par une sous-structure aromatique complexe. Contrairement à la cellulose qui a une sous-structure linéaire de sous-unités glucose, la lignine a un haut degré de variabilité de structure, qui diffère suivant la source de biomasse et le procédé de récupération employé. Outre sa variabilité structurale, la lignine est aussi réactive.

³⁰ I. BRODIN, *Chemical Properties and Thermal Behaviour of Kraft Lignins*, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, 2009 disponible sur <http://kth.diva-portal.org/smash/get/diva2:234300/FULLTEXT01>

³¹ <http://epatras.economie.fgov.be/DisplayPDF/ExtraData/FR/5086/571654.pdf>

³² J. VAN DAM, R. GOSSELINK and E. DE JONG, *Lignin Applications*, Wageningen UR, Agrotechnology & Food Innovations disponible sur <http://www.biomassandbioenergy.nl/infolyers/LigninApplications.pdf>

³³ <http://www.valbiom.be/files/library/Docs/Biopolymeres/rapportlignine2411101294320328.pdf>

³⁴ http://www.tappsa.co.za/archive3/Journal_papers/Black_Liquor_Components/black_liquor_components.html



Les applications offertes par l'utilisation de la lignine tombent dans trois catégories : court terme (~2015), moyen terme (~2019) et long terme (~2025) ³⁵.

Dans la catégorie des applications établies (court terme), la lignine est employée uniquement comme source de carbone et des moyens agressifs sont utilisés pour rompre sa structure macromoléculaire. Dans les applications à moyen terme, la structure macromoléculaire est avantageusement conservée. La troisième catégorie de produits se situe entre les deux premières et emploie des technologies qui dégradent la structure macromoléculaire de la lignine mais maintiennent la nature aromatique des molécules produites.

5.2.1 Résumé des applications présentes et potentielles

Un résumé des applications présentes et potentielles de la lignine est donné au **Tableau 2**.

Tableau 2 Principales applications à court terme (~2015), moyen terme (~2019) et long terme (~2025) de la lignine*

Catégories	Exemples
Court terme/faible valeur ajoutée	Bioénergie, gaz de synthèse Chaleur, électricité
Moyen terme/moyenne à haute valeur ajoutée	Macromolécules Fibres de carbone Modificateurs de polymère Résines/colles/liants
Long terme ou haute valeur ajoutée	Monomères et oligomères aromatiques Benzène, toluène, xylène Vanilline Molécules de lignine monomères Molécules plateformes (phénoliques, styrène)

*Analyse ValBiom

³⁵ J.E. HOLLADAY, J.F. WHITE, J.J. BOZELL, D. JOHNSON, Pacific Northwest National Laboratory, *Top Value Added Chemicals from Biomass – Volume II: Results of screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin*, 2007 disponible sur <http://www1.eere.energy.gov/bioenergy/pdfs/pnnl-16983.pdf>



5.2.2 Applications établies

Plusieurs applications à la fois établies et à relativement basse valeur ajoutée existent pour la lignine²² :

- > combustible, fournissant plus d'énergie par unité de masse que la cellulose, électricité, gaz de synthèse;
- > additif pour le ciment, en particulier comme retardateur de prise;
- > additif d'asphalte, en particulier en raison de ses caractéristiques anti-oxydantes;
- > liant dans l'alimentation animale pour plastifier et assurer la cohésion des pellets et additif pour les pellets de biomasse servant de combustible.

La production de vanilline est une application établie à haute valeur ajoutée.

L'application comme liant macromoléculaire pour bois et panneaux à base de bois est déjà actuelle et à moyenne valeur ajoutée (panneaux de fibres à moyenne densité (MDF) et contreplaqué)³⁶.

5.2.3 Applications à moyen terme

Les applications à moyen terme, et moyenne à haute valeur ajoutée incluent :

- > synthèse de macromolécules;
- > composites à base de lignine et composant de matériaux polymères tels que film d'amidon, polymères conducteurs, polyesters et polyuréthanes;
- > molécule plateforme pour la production de fibres de carbone et conditionneur de sol³⁷.

5.2.3.1 Fibres de carbone

La lignine constitue une molécule plateforme pour la production de fibres de carbone. Parmi de nombreuses applications, les pales des éoliennes sont la plus grande application de composites techniques dans le monde. Ces grandes structures composites sont principalement faites à partir de résines époxy renforcées de fibres de verre. Les fibres de carbone peuvent fournir une plus grande performance mécanique que les fibres de verre, en raison de leur densité inférieure et de leur plus haute tenue à la fatigue, qui accroît la durée de vie des pales. Les coûts élevés de la fibre de carbone conventionnelle, dont le procédé de fabrication commence avec comme précurseur le coûteux polyacrylonitrile (PAN, polymère de la famille des acryliques issu du pétrole), ont limité son utilisation étendue dans les pales des éoliennes (**Figure 12**)³⁸.

³⁶ Wageningen UR, 2010 disponible sur <http://www.biobasedproducts.wur.nl/UK/projects/fibres>

³⁷ H. HATAKEYAMA, *Chemical Modification, Properties and Usage of Lignin*, T.Q. HU Ed., 2002 disponible sur <http://www.springer.com/life+sciences/forestry/book/978-0-306-46769-1>

³⁸ Iowa State University; *Advanced Carbon Fibers from Lignin*, 2014 disponible sur <http://polycomp.mse.iastate.edu/advanced-carbon-fibers-from-lignin>





Figure 12 Pales d'éoliennes fabriquées à partir de composites renforcés de fibres de carbone

Par conséquent, il y a un large potentiel à réduire le coût de production des fibres de carbone en remplaçant le PAN par des matériaux à bas coût en provenance de sources naturelles (**Figure 13**).

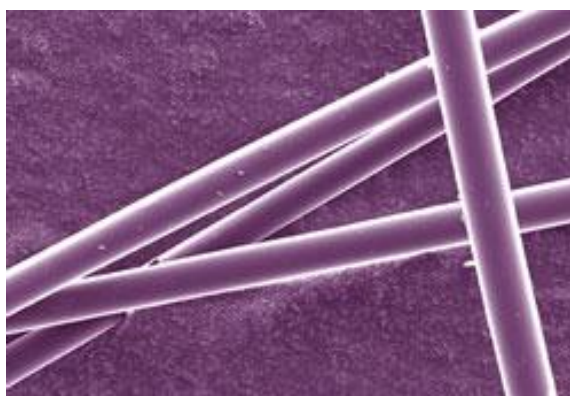


Figure 13 Microphotographie d'un précurseur de fibre de carbone produit en brûlant une fibre contenant 99% de lignine. La lignine est dissoute au départ du bois lors de la fabrication du papier³⁹.

La lignine peut être utilisée comme précurseur renouvelable de fabrication de fibres de carbone. Le bas coût de la lignine devrait résulter dans des économies de 37 à 49% du coût final de production de la fibre de carbone⁴⁰. Le remplacement du PAN par de la lignine pour les pales d'éoliennes ou d'autres applications a un triple effet : il emploie des ressources renouvelables, il optimise l'énergie et les coûts matière pour produire les fibres de carbone, et les fibres elles-mêmes seront utilisées dans des éoliennes pour produire de l'énergie renouvelable. Cependant, la lignine est un polymère biobasé très cassant qui ne peut être filé et étiré en fibres sans modification.

L'Université d'Iowa développe un procédé robuste pour fabriquer des fibres de carbone de haute qualité et de faible coût à partir d'un précurseur basé sur la lignine. Le but de l'Université est de mettre au point des méthodes pour améliorer la processabilité du précurseur basé sur la lignine

³⁹ http://web.ornl.gov/info/ornlreview/v33_3_00/carbon.htm

⁴⁰ <http://polycomp.mse.iastate.edu/advanced-carbon-fibers-from-lignin/>

de manière à ce qu'une fibre de lignine de fin diamètre puisse être produite, filée et étirée avant d'être pyrolysée en fibre de carbone³⁸. Pour obtenir une fibre de carbone dérivée de la lignine, la lignine est généralement d'abord transformée en fibres en extrudant un gel fondu ou gonflé par un solvant.² Ensuite, les fibres filées sont oxydées dans l'air². A ce stade, les filaments deviennent pyrolysables sans fusion. Durant la pyrolyse sous azote ou atmosphère inerte, les fibres sont carbonisées, avec élimination d'hydrocarbures volatils, de dérivés oxydés, de monoxyde de carbone et d'humidité.

L'ORNL (Oak Ridge National Laboratory) abrite l'unité de technologie de la fibre de carbone du DOE^{41, 42}. L'ORNL a estimé le coût de production des fibres de lignine produites par soufflage à l'état fondu pour former une nappe qui est ensuite stabilisée et carbonisée à \$9-11/kg.^{38, 43}

5.2.3.2 Plastiques et composites : résines phénol-formaldéhyde

Une autre application à haut volume de la lignine est son incorporation dans les plastiques et composites dérivés de plantes². La synthèse de plastiques techniques et d'élastomères thermoplastiques, de mousses polymériques et de membranes à partir de lignine avec des propriétés comparables aux mêmes matériaux issus du pétrole a été rapportée il y a quelque temps.

Le développement futur de polymères de spécialité pour une variété d'applications de matériaux basés sur la lignine pivote sur de nouveaux procédés couplés à des plantes sélectionnées, contenant de la lignine de propriétés chimiques et physiques désirées².

La lignine Kraft a été étudiée comme substitut de phénols depuis plus de 100 ans mais les applications industrielles sont encore rares. Etant la colle naturelle dans les plantes et ayant une nature phénolique, la lignine constitue une alternative attractive pour le collage du bois. La raison de l'intérêt actuel est la grande disponibilité et le bas prix de la lignine. Un système de collage pour les composites de bois composé principalement de lignine doit cependant encore être développé. La lignine a moins de sites réactifs sur les noyaux aromatiques que les phénols, et les effets stériques causés par sa structure macromoléculaire entravent encore sa réactivité. La basse réactivité conduit à un durcissement lent et cause des problèmes lorsque la vitesse de durcissement est un paramètre-clé. Des modifications telles que la phénolation, la méthylolation et la déméthylation ont un effet positif sur la réactivité de la lignine⁴⁴.

Les résines phénol-formaldéhyde sont formées par polycondensation de phénol et de formaldéhyde. Les groupes hydroxyles phénoliques aux positions para et ortho réagissent principalement avec le formaldéhyde. Les adhésifs phénol-formaldéhyde sont habituellement employés pour lier du contreplaqué de grade extérieur qui nécessite une force de liaison élevée et une résistance à l'eau. Cependant, tous les composants sont basés sur des produits pétrochimiques, c.-à-d. des matériaux non-renouvelables. Le domaine le plus étudié a été l'utilisation de la lignine dans des résines phénol-formaldéhyde quoique de nombreuses études aient aussi été faites sur l'emploi de la lignine dans d'autres résines telles que l'urée-formaldéhyde, le résorcinol-formaldéhyde ou le mélamine-formaldéhyde.

⁴¹ Oak Ridge National Laboratory, Commercialization of New Carbon Fiber Materials Based on Sustainable Resources for Energy Applications, 2013 disponible sur <http://info.ornl.gov/sites/publications/files/Pub41318.pdf>

⁴² Oak Ridge National Laboratory, http://www.ornl.gov/ees/transportation/CarbonFiber_Brochure.pdf

⁴³ <http://www.carbonfiberworkshop.com>

⁴⁴ http://publications.polymtl.ca/1474/1/2014_PierreOlivierBontems.pdf



Danielson et al. ont étudié le remplacement partiel le phénol par de la lignine Kraft dans la résine phénol-formaldéhyde utilisée dans la production de contreplaqué.⁴⁵ La lignine Kraft, considérée comme plus respectueuse de l'environnement que le phénol, a été précipitée de la liqueur noire. La résine lignine Kraft - phénol - formaldéhyde a été préparée en une étape avec différentes additions de lignine. Le remplacement de 50% en poids du phénol par de la lignine Kraft a été, dans les conditions utilisées, considéré comme optimal. La résine consiste en un réseau intégré lignine Kraft-phénol.

5.2.4 Applications à long terme / à haute valeur ajoutée

Les applications potentielles à haute valeur ajoutée et à long terme pour la lignine incluent²² :

- > produits chimiques à base aromatique (tels que les phénols, benzène, toluène, xylènes) résultant de la dépolymérisation de la lignine, qui peut s'obtenir par catalyse alcaline suivie par une hydrodéoxygénation, une pyrolyse et un fractionnement, une liquéfaction catalytique ou une dépolymérisation supercritique (**Figure 12**)³⁰ ;
- > stabilisant UV et agent colorant ;
- > tensioactif.

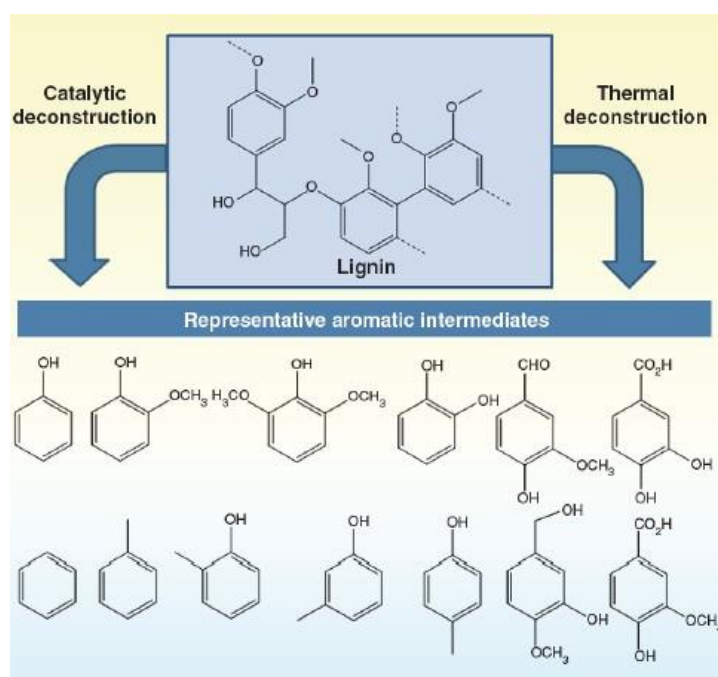


Figure 12 Déconstruction catalytique et thermique de la lignine en composés de bas poids moléculaire².

5.2.4.1 Catabolisme des noyaux aromatiques

Jusqu'à présent, la lignine n'a pas été convertie efficacement en carburants et en produits chimiques issus de la biomasse⁴⁶. Dans la nature cependant, certains microorganismes ont

⁴⁵

http://www.researchgate.net/publication/249574372_Kraft_lignin_in_phenol_formaldehyde_resin_Part_1_Partial_replacement_of_phenol_by_kraft_lignin_in_phenol_formaldehyde_adhesives_for_plywood

⁴⁶ J.G. LINGER, D.R. VARDON, M.T. GUARNIERI, E.M. KARP, G.B. HUNSINGER, M.A. FRANDEN, C.W. JOHNSON, G. CHUPKA, T.J. STRAHMANN, P.T. PIENKOS and G.T. BECKAM, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 111, 12013, 2014 disponible sur <http://www.pnas.org/content/111/33/12013.full>

développé des voies métaboliques qui permettent l'utilisation des molécules aromatiques dérivées de la lignine comme sources de carbone. Le fractionnement de la biomasse peut apporter des flux enrichis en lignine et polysaccharides, qui peuvent être convertis suivant des procédés parallèles.

Le catabolisme aromatique se produit généralement via des voies qui agissent comme un « entonnoir métabolique » capable de convertir une grande diversité de molécules aromatiques vers un nombre restreint de molécules intermédiaires, comme le protocatéchuate ou le catéchol, transformable par un métabolisme central unique (**Figure 13**). Ces intermédiaires subissent une rupture du noyau aromatique et sont ensuite convertis par le métabolisme central du carbone via la voie du β -kétoadipate (β -KA). L'utilisation de ces voies cataboliques permet une approche de valorisation de la lignine apte à produire des carburants, des produits chimiques et des matériaux.

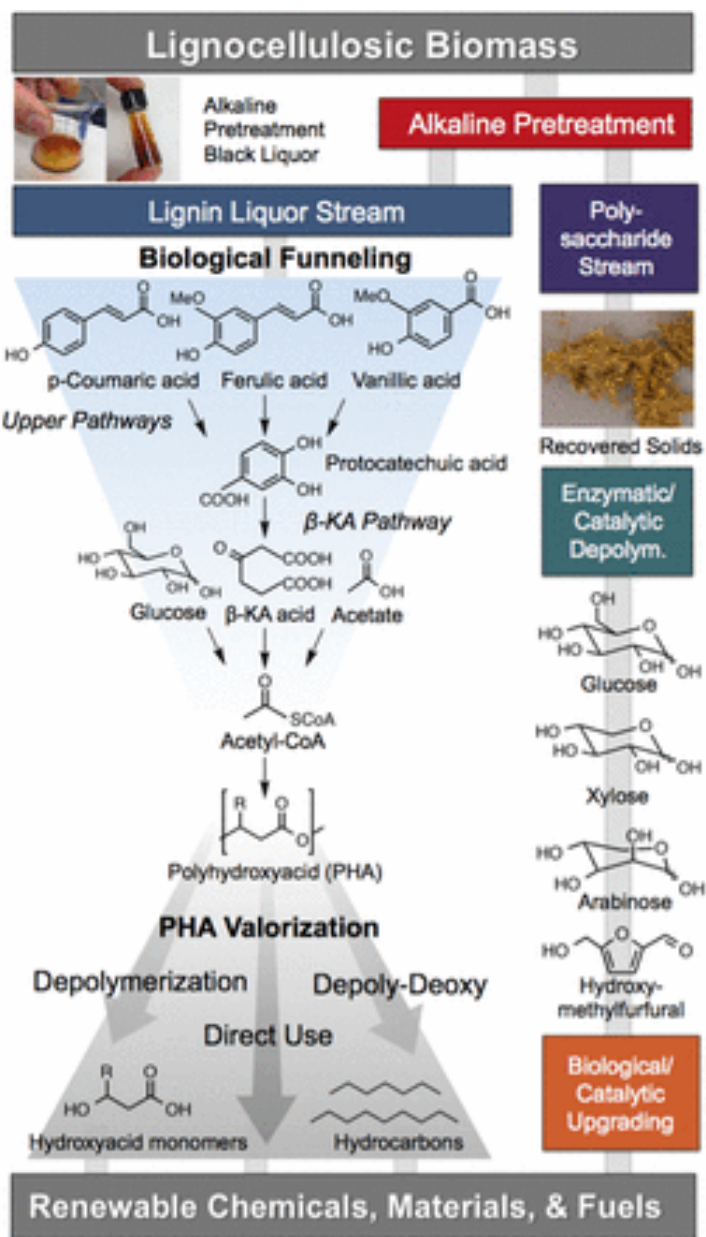


Figure 13 Production intégrée de carburants, de produits chimiques et de matériaux à partir de la lignine dérivée de la biomasse via des chemins cataboliques naturels aromatiques et de catalyse chimique. Les défis associés à la diversité

moléculaire de la lignine sont surmontés en exploitant les processus d' « entonnoir métabolique » disponibles dans le monde vivant, qui permettent de convertir les diverses molécules en acide protocatéchoïque comme intermédiaires central alimentant les voies en aval. Les dioxygénases oxydent et rompent les noyaux aromatiques de cet intermédiaire, qui est métabolisé en acétyl-CoA via la voie β -kétoadipate. Le glucose et l'acétate résiduels présents sont aussi métabolisés en acétyl-CoA, à l'origine de la production de Poly-Hydroxy-Alcanoates (PHA). Les PHAs peuvent ensuite être convertis en acides alcénoïques, et ensuite dépolymérisés et désoxygénés (dépoly-désoxy) en hydrocarbures⁴⁶.

5.2.4.2 Carburants

En dépit des améliorations anticipées dans la maîtrise de la structure de la lignine modifiée et dans la chimie des prétraitements sur mesure, certaines fractions de la lignine issues d'une bioraffinerie ne devraient pas convenir pour des applications de chimie de synthèse de matériaux mais peuvent convenir pour une conversion en carburants². La dépolymérisation de la lignine fait face à des défis importants vu la grande distribution des forces de liaison dans les diverses liaisons C-O et C-C dans la lignine et la tendance pour les espèces de bas poids moléculaire de subir une recondensation, souvent vers des espèces plus récalcitrantes. Les flux qui en résultent sont par conséquent difficiles à valoriser, étant donné l'hétérogénéité des espèces de bas poids moléculaire, qui possèdent souvent différents groupes fonctionnels.



6 | Activités industrielles et projets de bioraffinage

Les études de cas qui suivent incluent les projets connus des entreprises Borregaard, Burgo et LignoBoost.

6.1 Borregaard : une bioraffinerie

Depuis le début du 20^{ème} siècle, la société norvégienne Borregaard est active dans la valorisation des produits lignocellulosiques. Faisant maintenant partie du Groupe Orkla (32.000 employés et 7,5 milliards d'euros de chiffres d'affaires), Borregaard est divisé en cinq divisions suivant le marché et le type de produits : (1) Borregaard ChemCell est responsable de la cellulose de spécialité et du bioéthanol ; (2) Borregaard LignoTech responsable des produits à base de lignine et des activités de trading ; (3) Borregaard Synthesis responsable des produits chimiques et pharmaceutiques fins ; (4) Borregaard Ingredients responsable de la vanilline et des oméga-3 pour l'alimentaire et (5) Borregaard Energie responsable pour la production d'électricité²⁴.

Borregaard LignoTech est le plus grand producteur de produits basés sur la lignine et lignosulfonate du monde, avec plus de 60 ans de fourniture d'agents liants et dispersants à l'industrie chimique²⁴. Les applications des produits LignoTech basés sur la lignine sont mentionnées au § 4.2 (procédé au sulfite). Les domaines d'application incluent en particulier les produits agrochimiques, les batteries, le forage pétrolier, les matériaux en céramiques, et les briquettes. Le potentiel pour les applications commerciales de lignine est estimé particulièrement grand dans les prochaines décennies.

Borregaard vise à valoriser le plus possible ses matières premières grâce à ses procédés de fabrication (**Figures 14 et 15**)^{47, 26}. La société utilise les différents composants du bois dans une gamme de différents produits.

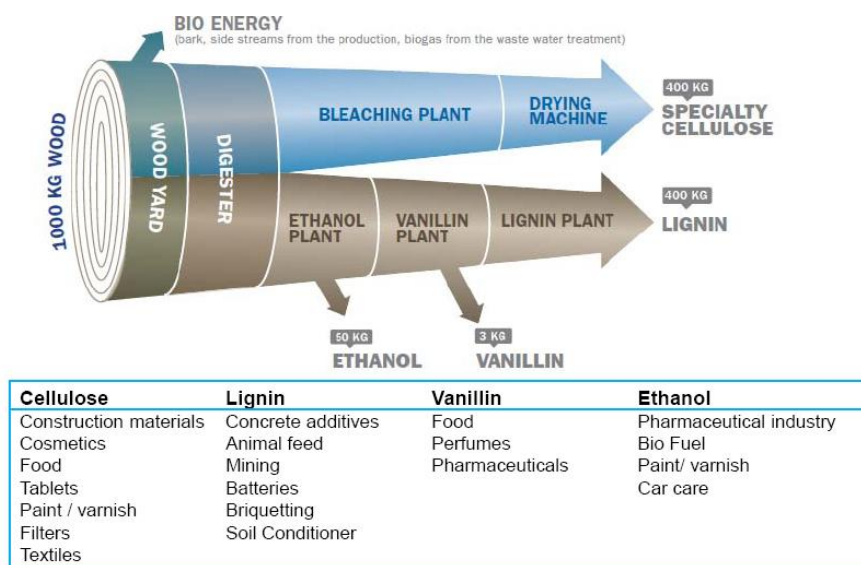


Figure 14 Concept de bioraffinerie de Borregaard²⁶.

⁴⁷ <http://www.borregaard.com/content/view/full/10227>

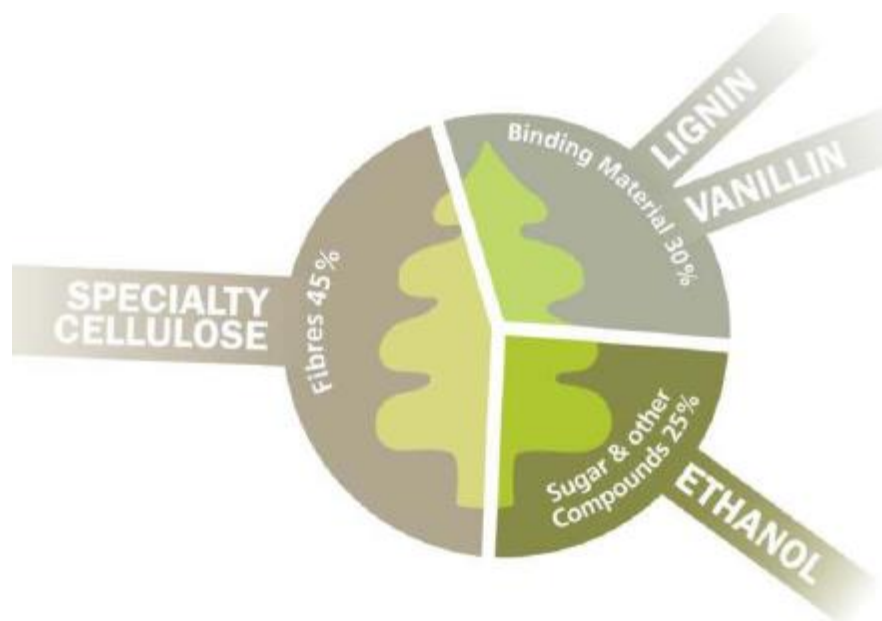


Figure 15 Produits biochimiques de Borregaard²⁶.

L'usine de fabrication de pâte à papier à Sarpsborg (Norvège) est un bon exemple du concept de bioraffinerie développé par Borregaard⁴⁸. L'usine consomme du bois d'épicéa et le transforme en pâte de cellulose et en produits chimiques. La bioraffinerie de Sarpsborg emploie chaque année 650.000 m³ de bois et produit 20 millions de litres d'éthanol, 160.000 tonnes de cellulose de spécialité (pour la production d'acétate de cellulose, de nitrocellulose, de viscose...), environ 150.000 tonnes de lignosulfonates et 1.000 tonnes de vanilline.

Le procédé inclut plusieurs étapes :

1. L'écorce est enlevée et la bille de bois est coupée en copeaux. L'écorce est utilisée comme combustible pour la production de vapeur.
2. Les copeaux sont digérés à chaud selon le procédé acide au sulfite. Dans ces conditions, les résidus de lignine sont oxydés et transformés presque complètement en lignosulfonates⁴⁹.
3. La cellulose insoluble est séparée de la liqueur et reste dans le procédé de fabrication de la pâte. Le flux de liqueur contenant les sucres et les lignosulfonates est envoyé à l'usine d'éthanol, où les sucres sont convertis en éthanol par fermentation.
4. La liqueur résiduaire désucriée par la fermentation contient les lignosulfonates, qui sont un point de départ pour la production de produits de valeur incluant la vanilline. (**Figure 16**) Les lignosulfonates formés ont des tailles moléculaires polydispersées (20-80kDa) et contiennent 0,6-1,2 groupe sulfonate par monomère. La vanilline (employée en alimentation, parfums...) est obtenue par oxydation catalytique de ces lignosulfonates.

⁴⁸ M. LERSCH, Creating value from wood. The Borregaard biorefinery, disponible sur http://www.bioref-integ.eu/fileadmin/bioref-integ/user/documents/Martin_Lersch_Borregaard_Creating_value_from_wood_-_The_Borregaard_biorefinery.pdf

⁴⁹ <http://en.wikipedia.org/wiki/Lignosulfonates>

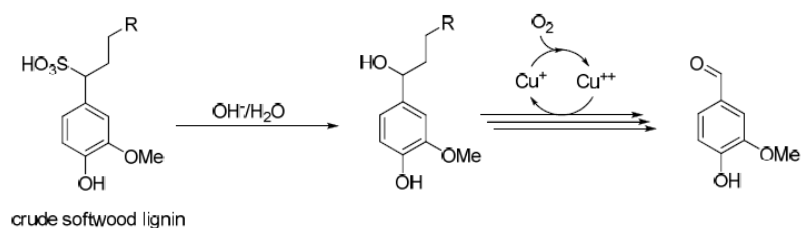


Figure 16 Oxydation du lignosulfonate en vanilline⁵⁰

5. Les résidus non récupérés sont épurés par voie biologique anaérobie. Dans ce procédé, du biogaz (méthane) est produit, qui est utilisé comme source d'énergie. Après séparation de la fraction liquide, le digestat est brûlé avec l'écorce dans une chaudière.

6.2 Burgo : un producteur de lignosulfonates

Les lignosulfonates du Groupe Burgo sont entièrement produits à partir d'épicéa de Norvège, pour s'assurer que le niveau de qualité est constant, une qualité qu'il est difficile d'obtenir si différents bois sont utilisés^{51, 25}. Les lignosulfonates de Burgo peuvent être employés dans différents domaines mentionnés au § 4.2. La gamme Burgo de lignosulfonates inclut deux types, Bretax pour les applications chimiques et Taulin pour les applications zootechniques. Ces produits sont disponibles sous forme de poudre ou liquide pour rencontrer les besoins de tous les types d'usage. Les propriétés liantes des lignosulfonates Taulin les rend un des meilleurs additifs pour pelletiser des aliments pour animaux.

La gamme de lignosulfonates de Burgo est produite à l'usine de Tolmezzo (Italie), qui a une capacité de 45.000 tonnes par an de pâte au sulfite^{52, 53}.

6.3 LignoBoost : extraction de la lignine de la liqueur noire

Le procédé LignoBoost est une technologie unique pour extraire de la lignine de haute qualité de la liqueur noire d'une usine Kraft (**Figure 17**)⁵⁴. Le procédé LignoBoost commence par une précipitation de la lignine de la liqueur noire en abaissant le pH avec du CO₂ gazeux.

Le procédé est basé sur une collaboration de recherche entre Innventia, une société de R&D suédoise, et l'Université Chalmers suédoise de Technologie⁵⁵. En 2008, Innventia vendit le procédé à la société finlandaise Metso. En 2010, l'Agence de l'Energie suédoise accordait son support à une unité de démonstration située dans une usine de pâte à papier suédoise.

⁵⁰ 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

⁵¹ <http://www.burgo.com/en/group/figures/ls>

⁵² M. PAYNE, Pulp & Paper International, 1993 disponible sur http://www.risiinfo.com/db_area/archive/ppi_mag/1993/9308/93080107.htm

⁵³ <http://www.burgo.com/en/group/paper-mills/tolmezzo>

⁵⁴ Innventia disponible sur <http://www.innventia.com/en/Our-Expertise/Chemical-Pulping-and-bleaching/Biorefinery-products/Biorefinery-separation-processes/LignoBoost>

⁵⁵ Innventia, Press release: *EU approves Swedish support to LignoBoost demonstration* disponible sur http://www.innventia.com/templates/STFIPage_9421.aspx

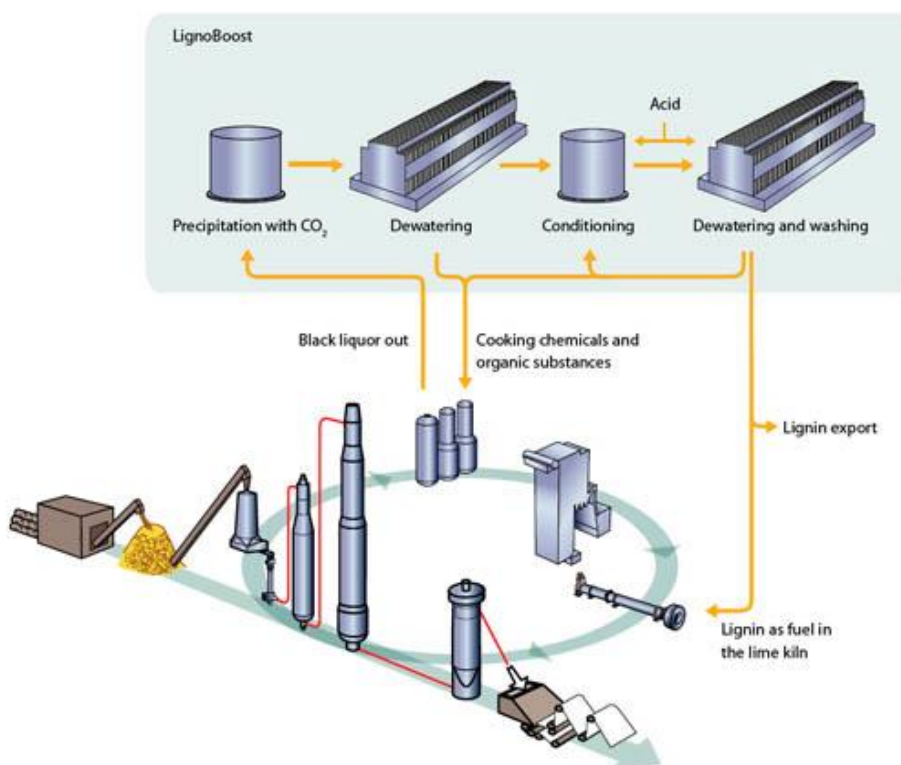


Figure 17 Extraction de la lignine à partir de la liqueur noire d'un procédé Kraft par le procédé LignoBoost. © 2012 Metso⁵⁶.

En mai 2013, Domtar, une société papetière canadienne, commença avec succès une unité de séparation LignoBoost à l'échelle commerciale dans son usine de Plymouth, Caroline du Nord, USA. Ce fut la première installation commerciale d'une unité LignoBoost dans le monde et la technologie fut fournie par Metso. Le nom commercial de la lignine séparée produite à la bioraffinerie de Domtar à Plymouth fut BioChoice™. En 2014, UPM et Domtar passait un accord pour qu'UPM devienne le distributeur exclusif de la lignine BioChoice™ en Europe.

6.4 Lignol

La société canadienne Lignol Energy Corporation (LEC) produit de la lignine de grande pureté comme un coproduit de l'éthanol via un procédé organosolv. Un avantage clair de tout procédé organosolv est qu'il fractionne la biomasse en ses trois composants à une relativement haute pureté. La lignine organosolv de Lignol convient pour les applications mentionnées au § 4.3.⁵⁷

La filiale de LEC, Lignol Innovations Ltd (LIL), réalise un bioraffinage au stade post-pilote, avec des outputs incluant l'éthanol cellulosique, la cellulose de haute valeur et la lignine de haute pureté (**Figure 18**)⁵⁸.

⁵⁶ Metso, *New process extracts lignin from pulp mill black liquor: LignoBoost*, 2010 disponible sur http://www.metso.com/pulpandpaper/recovery_boiler_prod.nsf/WebWID/WTB-090518-22575-328A1?OpenDocument

⁵⁷ Lignol Energy, *Cellulosic Ethanol – The Sustainable Fuel*, TAPPI, International Conference on Renewable Energy, 2007 disponible sur <http://www.tappi.org/content/Events/07renew/07ren06.pdf>

⁵⁸ Lignol, 2013 disponible sur <http://www.lignol.ca/LIL.html>

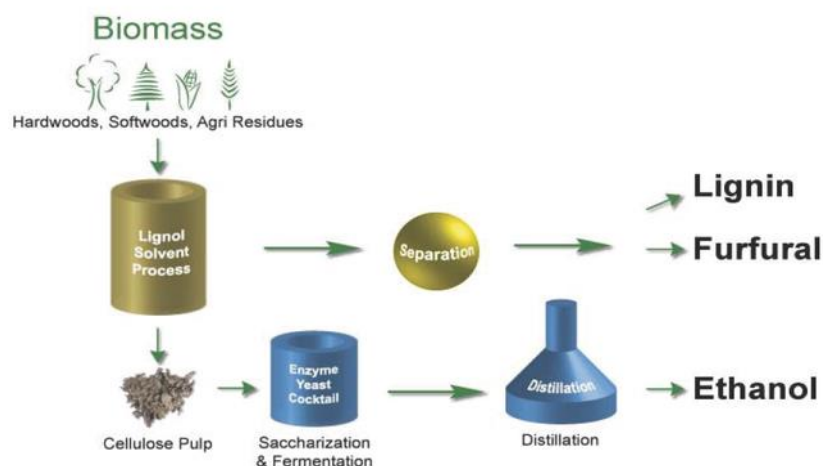


Figure 18 Le procédé et les produits de Lignol

La plateforme de bioraffinage de Lignol représente une technologie de transformation pour l'industrie mondiale des produits forestiers (**Figure 19**). La technologie de prétraitement basée sur un solvant de Lignol facilite la conversion de la cellulose en éthanol et la production de coproduits biochimiques à haute valeur ajoutée, dont la lignine de haute pureté.



Figure 19 La plateforme de bioraffinerie de Lignol Innovations⁵⁸.

Lignol croit que des revenus significatifs à plus long terme pourraient provenir de la licence ou de la vente de son portefeuille de propriété intellectuelle sur la lignine et se prépare à poursuivre sa stratégie suivant cette ligne directrice.

6.5 CIMV

En France, le procédé organosolv CIMV (Compagnie Industrielle de la Matière Végétale) utilisant le système eau/acide acétique/acide formique a été développé avec l'objectif d'isoler une lignine linéaire sans soufre pour des applications telles que des agents liants pour des résines phénoliques en poudre, le composant polyol dans des formulations polyuréthanes et le

composant phénolique des résines époxy^{59, 60}. Le procédé a été conçu pour la fabrication de pâte blanchie, de lignine linéaire non dégradée et de sirop de sucres C5 à partir de productions agricoles et de bois de feuillu (**Figure 20**). La structure linéaire des lignines CIMV permet une réactivité élevée avec différents monomères à la base de nouveaux polymères et de nouvelles formulations exemptes de formaldéhyde⁶¹.

En 2014, CIMV annonçait qu'elle avait signé un accord de collaboration pour commercialiser des biocarburants et des produits chimiques de deuxième génération avec Dyadic, une société de biotechnologie basée en Floride, USA, dont les technologies sont employées pour développer, fabriquer et vendre des enzymes et autres protéines.

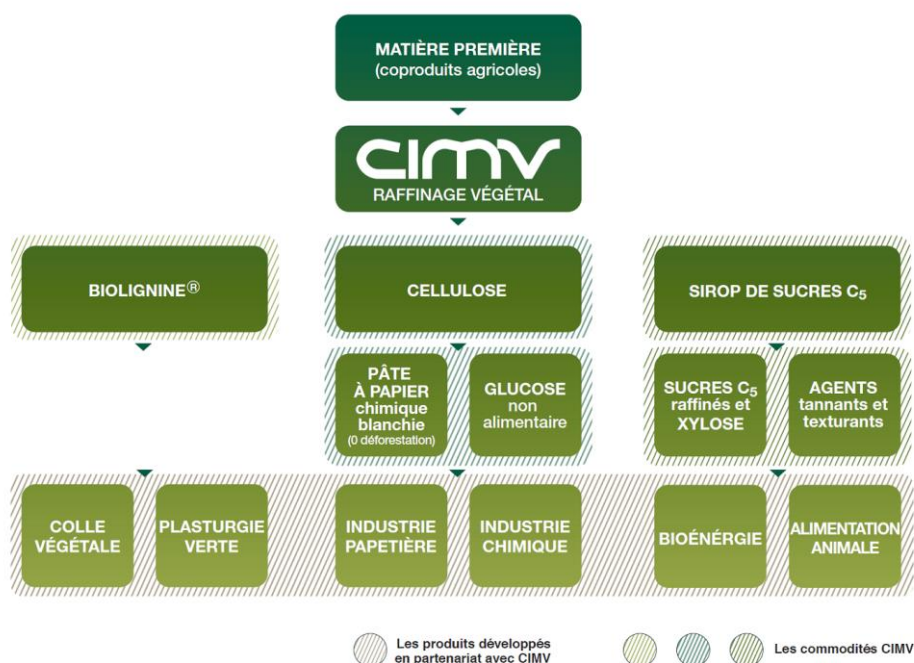


Figure 20 Valorisation de la biomasse lignocellulosique par l'approche CIMV⁵⁹

6.6 Derbigum

Dexplimar, un projet mené par Derbigum, un fabricant belge de matériaux de revêtement de toitures, vise l'utilisation de la lignine comme une source renouvelable de matériaux et de composés aromatiques⁶².

Dexplimar fut lancé en 2012. Il vise à développer une filière wallonne pour la collecte, l'extraction et l'usage de la lignine. Dans ce projet, les fermiers wallons récoltent et fournissent différentes

⁵⁹ CIMV, The Biorefinery Concept, *CIMV Technology* disponible sur <http://www.cimv.fr/cimv-technology/cimv-technology/5-.html?lang=en>

⁶⁰ Biocore Project, Chemical and thermochemical transformations disponible sur <http://www.biocore-europe.org/page.php?optim=Chemical-and-thermochemical-transformations>

⁶¹ <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ceat.200800052/abstract>

⁶² http://www.gembloux.ulg.ac.be/chimie-biologique-industrielle/?page_id=215

pailles qui ne sont pas valorisées actuellement. Ces pailles sont disponibles en quantités suffisantes pour les applications envisagées. Différentes méthodes respectueuses de l'environnement sont développées par Gembloux Agro-Bio Tech, Belgique, pour extraire la lignine des pailles. De nouveaux polymères basés sur la lignine sont synthétisés pour des applications comme les membranes d'étanchéité de toiture ne contenant ni bitume, ni polymère pétrochimique. La lignine non modifiée sera aussi testée comme matière première pour la fabrication de membranes résistantes à l'eau.

6.7 Wageningen

L'Unité « Food and Biobased Research » (la recherche alimentaire et d'origine biologique) de l'Université de Wageningen (Pays-Bas) est à la fois fondateur et coordinateur de la plateforme UR lignine lancée en 2011⁶³.

L'objectif de la plateforme lignine de Wageningen est de promouvoir la recherche interdisciplinaire, posant des défis scientifiques et précompétitive, et de créer un réseau sur la production industrielle de produits chimiques issus de la lignine.⁶⁴ La valorisation de la lignine est une part essentielle des concepts de bioraffinerie intégrale et sont un important moteur pour le développement économique de bioraffineries durables. La plateforme lignine de Wageningen rassemble des compétences uniques couvrant la chaîne entière depuis la culture de la biomasse lignocellulosique jusqu'à des produits biobasés dérivés de la lignine.

L'unité « Food & Biobased Research » de l'UR de Wageningen a été le coordinateur du projet LignoValue consacré à la valorisation de la lignine pour une bioraffinerie de lignocellulose optimisée en fonction des produits énergétiques et non-énergétiques (**Figure 21**).

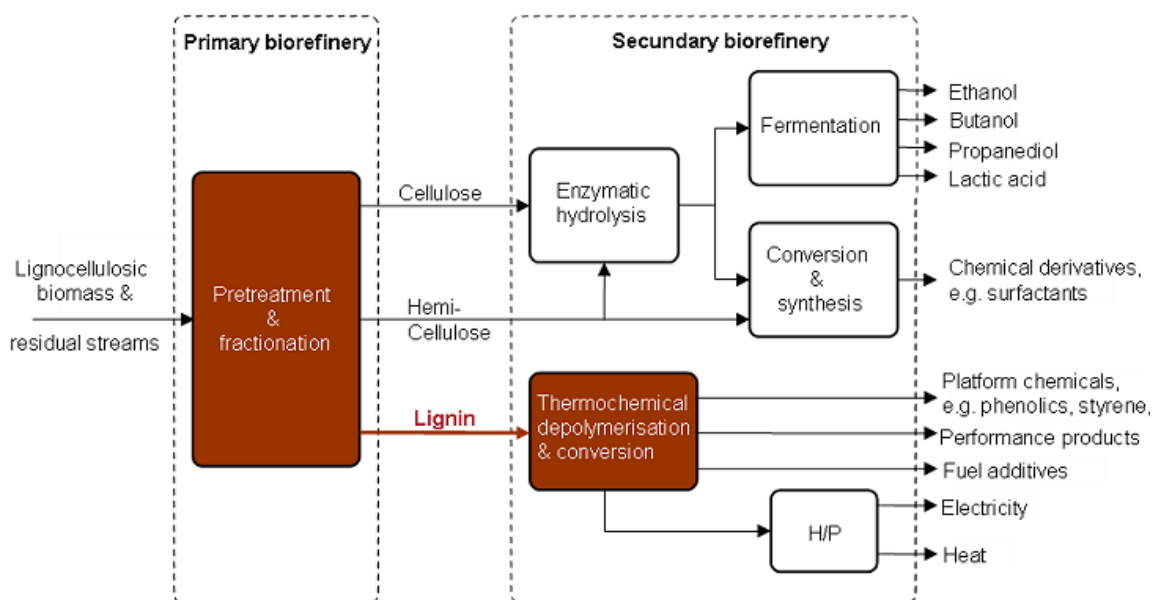


Figure 21 Bioraffinerie multi-produits incluant la valorisation de la lignine⁶⁵

⁶³ Wageningen UR, 2011 disponible sur http://www.wur.nl/UK/newsagenda/news/Launch_of_Wageningen_UR_Lignin_Platform_.htm

⁶⁴ Food & Biobased Research, Wageningen UR, 2011 disponible sur http://www.fbr.wur.nl/UK/newsagenda/archive/agenda/2011/Workshop_Wageningen_UR_Lignin_Platform.htm

⁶⁵ Biofuels & Biobased Products, *LignoValue*, 2010 disponible sur <http://www.biobased.nl/lignovalue>

Ce projet met l'accent sur :

- > La bioraffinerie primaire comprenant le prétraitement et le fractionnement pour la production de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine.
- > Le bioraffinerie secondaire dans laquelle la lignine est convertie en phénols, des produits de performance tels que résines, additifs pour carburant, électricité et chaleur via des routes thermochimiques comme la pyrolyse et la dépolymérisation en conditions supercritiques.
- > Le développement d'une bioraffinerie intégrale dans laquelle les technologies ont été optimalement intégrées et toutes les fractions de biomasse ont une qualité optimale pour le raffinage et la valorisation ultérieurs.

6.8 Université d'Etat de l'Iowa

Lorsqu'elle est soumise à pyrolyse rapide, la structure poly-aromatique de la lignine est dépolymérisée en oligomères et monomères phénoliques⁶⁶. Les composés phénoliques trouvés dans l'huile pyrolytique sont à la fois des monomères et des oligomères. Comme la fraction insoluble dans l'eau de la bio-huile consiste principalement en oligomères phénoliques, cette fraction insoluble est aussi appelée lignine pyrolytique. Tandis que les monomères phénoliques sont des molécules plateformes valorisables, la lignine pyrolytique est moins recherchée. La lignine pyrolytique est connue pour contribuer à l'instabilité thermique et la haute viscosité de la bio-huile. Pour ces raisons, les composés dérivés de la lignine seraient moins problématiques s'ils étaient présents sous forme de monomères plutôt que comme oligomères. Cependant, les rendements de conversion en monomères phénoliques dans la bio-huile sont généralement bas (<10 % en poids), tandis que la lignine pyrolytique constitue la majorité des dérivés de lignine, représentant 25-30 % en poids de la bio-huile. Comprendre le mécanisme de formation de la lignine pyrolytique durant la pyrolyse est important pour promouvoir la dépolymérisation de la lignine en monomères phénoliques. Aujourd'hui, l'origine de la lignine pyrolytique n'est pas encore très claire. Une hypothèse a été discutée dans la littérature : la repolymérisation de monomères phénoliques primaires dans la phase vapeur.

Le but de la recherche à l'Université d'Etat de l'Iowa, USA était de comprendre les mécanismes de formation de la lignine pyrolytique (**Figure 22**). L'étude révéla que les produits de lignine lors de la pyrolyse primaire sont principalement des monomères et dimères phénoliques avec un poids moléculaire inférieur à 400 Daltons (Da).

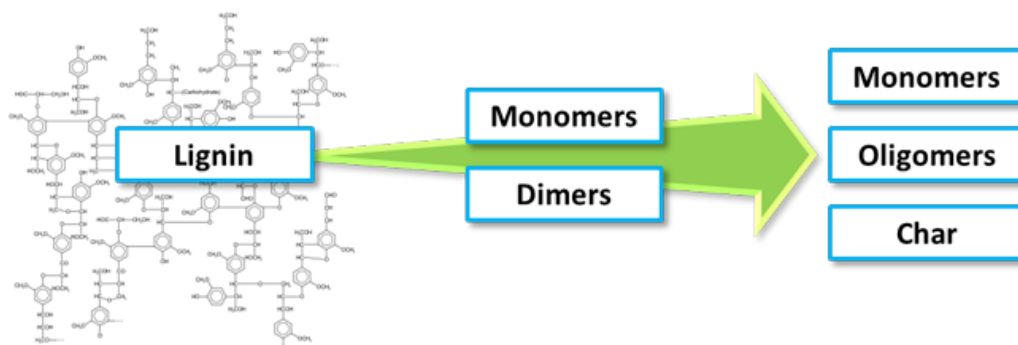


Figure 22 Schéma proposé du comportement de dégradation thermique de la lignine⁶⁶.

⁶⁶ Iowa State University, Understanding Formation of Pyrolytic Lignin, 2014, disponible sur <https://www.cset.iastate.edu/research/current-research/pyrolyticlignin/>

7 | Conclusions

La valorisation de la lignine est un des enjeux majeurs de la bioéconomie. Des technologies de prétraitement existent pour extraire la lignine de la biomasse lignocellulosique. Elles doivent cependant être optimisées et développées au niveau industriel. Les technologies de conversion de la lignine existent, certaines au stade du laboratoire, d'autres au stade industriel. Leur déploiement industriel devrait s'échelonner au cours des 10 prochaines années. Les monomères aromatiques, du type BTX, issus de la lignine ont un très grand potentiel mais leur disponibilité sur le marché n'est pas pour maintenant.

8 | Recommandations

Pour progresser dans la concrétisation de la valorisation de la lignine, il faudrait :

- une intensification de la recherche et développement sur la conversion de la lignine en composés aromatiques de bas poids moléculaire ;
- un renforcement des collaborations entre centres d'excellence de différents pays ;
- un accroissement de subsides européens (BBI et Horizon 2020) consacrés à la valorisation de la lignine ;
- une démonstration au niveau industriel de la valorisation de la lignine à partir de biomasse lignocellulosique.

9 | Perspectives

L'utilisation efficace de la lignine est cruciale pour le développement accéléré des bioraffineries lignocellulosiques². La lignine peut être une matière première viable, durable pour une nouvelle gamme de produits.

Tout d'abord, l'arrivée de nouvelles bioraffineries lignocellulosiques augmentera la disponibilité de différentes lignines. Deuxièmement, la recherche future continuera à établir à quel degré la structure de la lignine dans les plantes peut être modifiée pour conduire à un produit qui peut être facilement récupéré via un prétraitement et avec les structures voulues pour être valorisé en matériaux, produits chimiques et carburants.

D'une manière générale, le besoin de connaître la lignine et de la manipuler depuis sa localisation au sein des parois des cellules de la plante jusqu'à son extraction et sa conversion en produits à valeur ajoutée est en phase avec le potentiel d'obtenir une plus grande compréhension des structures biologiques complexes. Ceci est particulièrement vrai parce que la valorisation de la lignine ne peut se faire au détriment de l'utilisation efficace de la cellulose et des hémicelluloses.

La conversion des polysaccharides issus de la biomasse a fourni à l'humanité des carburants et produits chimiques renouvelables depuis plus d'un siècle. A contrario, le seul usage de la lignine à une échelle comparable aux carburants et produits chimiques issus de des polysaccharides est sa combustion pour produire de la chaleur et de l'électricité. Il ressort d'une étude récente qu'un catabolisme aromatique surpasse les défis inhérents à la valorisation de la lignine, rendant



possible l'utilisation des polymères de la biomasse pour produire des carburants, produits chimiques et matériaux renouvelables pour une économie durable.^{46, 67}.

10 | Bibliographie

- 1 <http://www.valbiom.be/files/gallery/9rbaurorerichelgxabt1353074212.pdf>
- 2 A.J. RAGAUSKAS, ...and C.E. WYMAN, *Science* 344, DOI: 10.1126/science.1246843 disponible sur http://ipst.gatech.edu/faculty/ragauskas_art/publications/Ragauskas%20et%20al%20%20Science%2016-May-2014.pdf
- 3 J.L. WERTZ, O. BEDUE and J.P. MERCIER, *Cellulose Science and Technology*, EPFL Press, 2010
- 4 http://www.romandie.com/news/n/Chimie_du_vegetal_les_bioraffineries_doivent_valoriser_les_plantes_entieres161120111111.asp
- 5 <http://www.ethanolrfa.org/bio-refinery-locations/>
- 6 http://ec.europa.eu/research/bioeconomy/pdf/201202_innovating_sustainable_growth_fr.pdf
- 7 F.R.D. VAN PARIJS, K. MOREEL, J. RALPH, W. BOERJAN and R.M.H. MERKS, *Plant Physiol.* **153**, 1332, 2010 disponible sur <http://www.plantphysiol.org/cgi/content/full/153/3/895>
- 8 L. JOUANIN, *Biologie moléculaire de la lignification, l'art de faire des lignines à façon*, Académie d'Agriculture de France, 2010 disponible sur <http://www.academie-agriculture.fr/mediatheque/seances/2010/20100217resume2.pdf>
- 9 R. VANHOLME, B. DEMEDTS, K. MORREEL, J. RALPH and W. BOERJAN, *Plant Physiol.* **153**, 895, 2010 disponible sur <http://www.plantphysiol.org/cgi/content/full/153/3/895>
- 10 N.D. BONAWITZ and C. CHAPPLE, *Annu. Rev. Genet.* **44**, 337, 2010 disponible sur <http://www.annualreviews.org/doi/pdf/10.1146/annurev-genet-102209-163508>
- 11 C. LAPIERRE, *Les lignines, des polymères uniques au monde*, Académie d'Agriculture de France disponible sur <http://www.academie-agriculture.fr/mediatheque/seances/2010/20100217resume1.pdf>
- 12 J.F. MOROT-GAUDRY, *Les Lignines, Introduction*, Académie d'Agriculture de France, 2010 disponible sur <http://www.academie-agriculture.fr/mediatheque/seances/2010/20100217introduction.pdf>
- 13 <http://ethesis.inp-toulouse.fr/archive/00001605/01/delmas.pdf>
- 14 <http://fr.wikipedia.org/wiki/Lignine>
- 15 <http://dwb4.unl.edu/Chem/CHEM869E/CHEM869ELinks/www.chem.vt.edu/chem-dept/helm/3434WOOD/notes1/lignin.html>
- 16 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 disponible sur <http://www.springerlink.com/content/t307k06420k745r3>
- 17 Lignoworks, 2014 disponible sur <http://www.lignoworks.ca/content/what-lignin>
- 18 http://en.wikipedia.org/wiki/Kraft_process
- 19 <http://cerig.pagora.grenoble-inp.fr/memoire/2013/bioraffinerie-usine-pate-papier.htm>
- 20 S. SVENSSON, *Minimizing the sulphur content in Kraft lignin*, STFI-PACKFORSK, 2008 disponible sur <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:1676/FULLTEXT01.pdf>
- 21 R. GOSSELINK et al. *Valorization of Lignin Resulting from Biorefineries*, Agrotechnology & Food Sciences Group, Wageningen UR, 2008 disponible sur <http://www.rrbconference.com/bestanden/downloads/145.pdf>
- 22 <http://en.wikipedia.org/wiki/Lignosulfonates>
- 23 <http://www.borregaard.com/About-us/Organisation>
- 24 http://www.burgo.com/sites/default/files/files/brochure_bretax.pdf

⁶⁷ <http://www.greenmaterials.fr/wp-content/uploads/2013/01/High-value-Opportunities-for-Lignin-Unlocking-its-Potential-Market-Insights.pdf>



25 P.A. SORLIE, Borregaard, Corporate presentation, 2011 disponible sur <http://hugin.info/111/R/1565694/486007.pdf>

26 T.J. MCDONOUGH, *The chemistry of organosolv delignification*, IPST Technical Paper Series Number 455, 1992 disponible sur <http://smartech.gatech.edu/bitstream/handle/1853/2069/tps-455.pdf?sequence=1>

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

28 I. BRODIN, *Chemical Properties and Thermal Behaviour of Kraft Lignins*, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, 2009 disponible sur <http://kth.diva-portal.org/smash/get/diva2:234300/FULLTEXT01>

29 J. VAN DAM, R. GOSSELINK and E. DE JONG, *Lignin Applications*, Wageningen UR, Agrotechnology & Food Innovations disponible sur <http://www.biomassandbioenergy.nl/infoflyers/LigninApplications.pdf>

30 J.E. HOLLADAY, J.F. WHITE, J.J. BOZELL, D. JOHNSON, Pacific Northwest National Laboratory, *Top Value Added Chemicals from Biomass – Volume II: Results of screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin*, 2007 disponible sur <http://www1.eere.energy.gov/bioenergy/pdfs/pnnl-16983.pdf>

31 Wageningen UR, 2010 disponible sur <http://www.biobasedproducts.wur.nl/UK/projects/fibres>

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

33 Iowa State University; *Advanced Carbon Fibers from Lignin*, 2014 disponible sur <http://polycomp.mse.iastate.edu/advanced-carbon-fibers-from-lignin>

34 http://web.ornl.gov/info/ornlreview/v33_3_00/carbon.htm

35 Oak Ridge National Laboratory, Commercialization of New Carbon Fiber Materials Based on Sustainable Resources for Energy Applications, 2013 disponible sur <http://info.ornl.gov/sites/publications/files/Pub41318.pdf>

36 Oak Ridge National Laboratory, http://www.ornl.gov/ees/transportation;CarbonFiber_Brochure.pdf

37 <http://www.carbonfiberworkshop.com>

38 J.G. LINGER, D.R. VARDON, M.T. GUARNIERI, E.M. KARP, G.B. HUNSINGER, M.A. FRANDEN, C.W. JOHNSON, G. CHUPKA, T.J. STRAHMANN, P.T. PIENKOS and G.T. BECKAM, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 111, 12013, 2014 disponible sur <http://www.pnas.org/content/111/33/12013.full>

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

41 M. LERSCH, *Creating value from wood; The Borregaard biorefinery*, disponible sur http://www.bioref-integ.eu/fileadmin/bioref-integ/user/documents/Martin_Lersch_Borregaard_-_Creating_value_from_wood_-_The_Borregaard_biorefinery.pdf

42 <http://en.wikipedia.org/wiki/Lignosulfonates>

43 <http://www.burgo.com/en/group/figures/ls>

44 M. PAYNE, Pulp & Paper International, 1993 disponible sur http://www.risiinfo.com/db_area/archive/ppi_mag/1993/9308/93080107.htm

45 <http://www.burgo.com/en/group/paper-mills/tolmezzo>

46 Innventia disponible sur <http://www.innventia.com/en/Our-Expertise/Chemical-Pulping-and-bleaching/Biorefinery-products/Biorefinery-separation-processes/LignoBoost>

47 Innventia, Press release: *EU approves Swedish support to LignoBoost demonstration* disponible sur http://www.innventia.com/templates/STFIPage_9421.aspx

48 Metso, *New process extracts lignin from pulp mill black liquor: LignoBoost*, 2010 disponible sur http://www.metso.com/pulpandpaper/recovery_boiler_prod.nsf/WebWID/WTB-090518-22575-328A1?OpenDocument

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

50 Lignol, 2013 disponible sur <http://www.lignol.ca/LIL.html>



- 51 CIMV, The Biorefinery Concept, *CIMV Technology* disponible sur <http://www.cimv.fr/cimv-technology/cimv-technology/5-.html?lang=en>
- 52 Biocore Project, Chemical and thermochemical transformations disponible sur <http://www.biocore-europe.org/page.php?optim=Chemical-and-thermochemical-transformations>
- 53 <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ceat.200800052/abstract>
- 54 http://www.gembloux.ulg.ac.be/chimie-biologique-industrielle/?page_id=215
- 55 Wageningen UR, 2011 disponible sur http://www.wur.nl/UK/newsagenda/news/Launch_of_Wageningen_UR_Lignin_Platform_.htm
- 56 Food & Biobased Research, Wageningen UR, 2011 disponible sur http://www.fbr.wur.nl/UK/newsagenda/archive/agenda/2011/Workshop_Wageningen_UR_Lignin_Platform.htm
- 57 Biofuels & Biobased Products, *LignoValue*, 2010 disponible sur <http://www.biobased.nl/lignovalue>
- 58 Iowa State University, Understanding Formation of Pyrolytic Lignin, 2014, disponible sur <https://www.cset.iastate.edu/research/current-research/pyrolyticlignin/>
- 59 <http://www.greenmaterials.fr/wp-content/uploads/2013/01/High-value-Opportunities-for-Lignin-Unlocking-its-Potential-Market-Insights.pdf>

