



TRANSFORMATION DES SUCRES ISSUS DE LA BIOMASSE EN PRODUITS CHIMIQUES POUR L'INDUSTRIE

[KIM LARMIER](#)

KIM.LARMIER@IFPEN.FR





Institut Public
R&I

Centre de
Formation

Groupe
Industriel

ACTEUR INTERNATIONAL SCOPE dans les domaines de
ENERGIE, MOBILITÉ et **ENVIRONNEMENT**

1531 employés
dont **1078** Ingénieurs et
Techniciens R&I

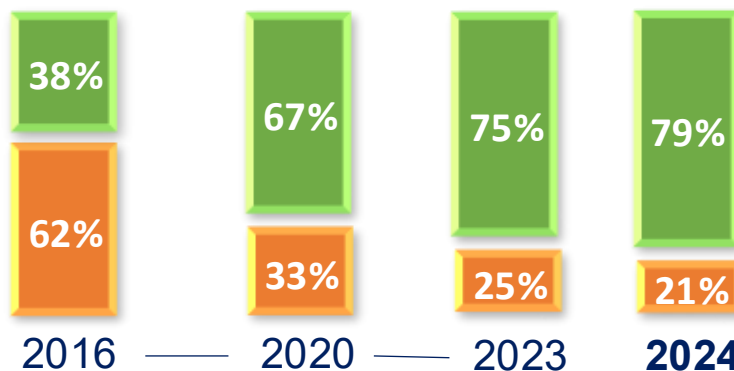
124.1 M€ Dotation en 2023

156.7 M€ Ressources propres en 2023

Activités
R&I

*Nouvelles Technologies de
l'Energies*

Hydrocarbures Responsables



NOS DOMAINES DE RECHERCHE

ENERGIES RENOUVELABLES

- Biofuels & e-fuels
- Chimie biosourcée
- Energie eolienne et océanique
- Stockage d'énergie
- Hydrogène naturel
- Energie géothermique
- Traitement de gaz renouvelable

MOBILITE DURABLE

- Electrification et hybridisation
- Stockage d'électricité
- Mobilité connectée
- Mobilité hydrogène
- Matériaux stratégiques pour une mobilité durable

CLIMAT ENVIRONNEMENT ECONOMIE CIRCULAIRE

- Recyclage des métaux et plastiques
- Capture, stockage et utilisation du CO₂
- Qualité de l'air
- Interaction climats/sols et qualité de l'eau
- Analyse environnementale/analyse de cycles de vie

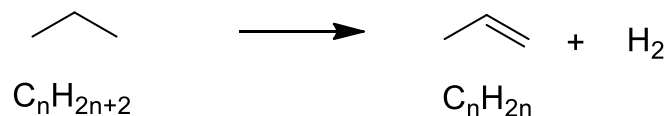
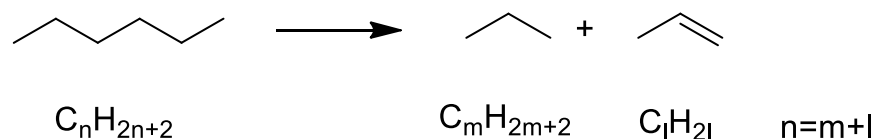
HYDROCARBURES RESPONSABLES

- Carburants
- Pétrochimie
- Traitement du gaz naturel

Recherche fondamentale : le socle commun pour l'innovation future

● Pétrochimie : vapocraquage

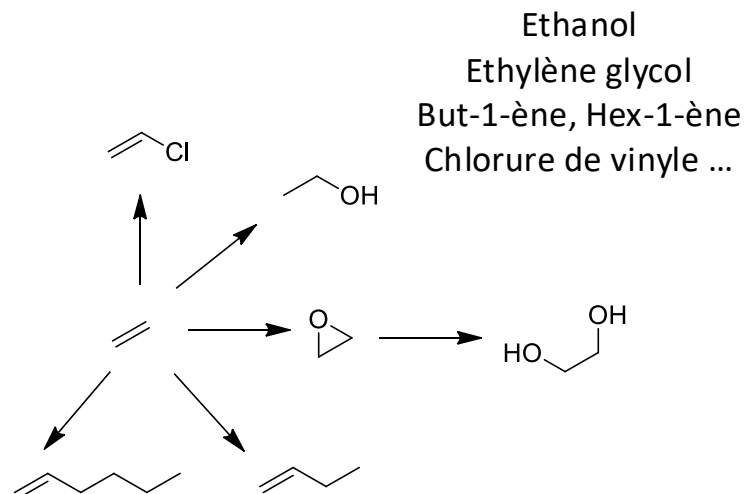
- Charge naphta (C_4 - C_{10} alcanes) ou éthane (C_2 ex-gaz de schistes)
- Conditions: $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, basse pression, diluant eau (30-90 % pds)



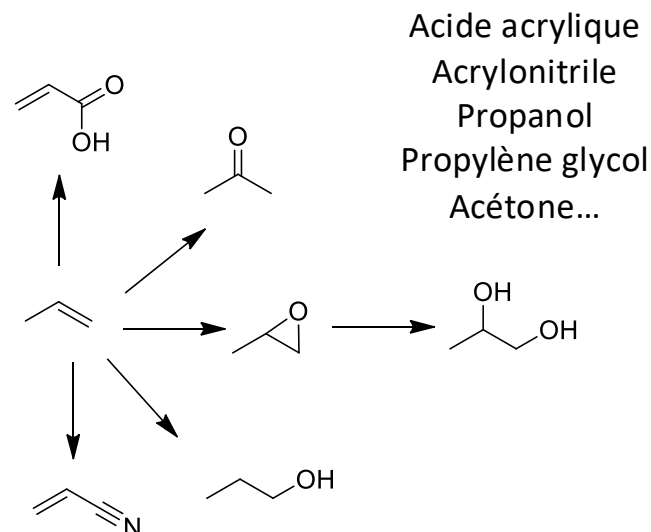
CO-PRODUITS ISSUS DU CRAQUAGE DU NAPHTA ET DE L'ÉTHANE

	Vapocraquage naphta	Vapocraquage éthane
Hydrogène – H ₂	1,5 %	9 %
Ethylène – C ₂	30 %	78 %
Propylène – C ₃	16 %	2 %
Méthane – fuel	21 %	6 %
Coupes C ₄ – butadiène, etc.	9 %	
Coupes C ₆ – benzène, etc.	11 %	5 %
Coupes C ₇ – toluène, xylène, etc.	7,5 %	
Lourds	3,5 %	
Total	100 %	100 %

➤ Arbre Ethylène

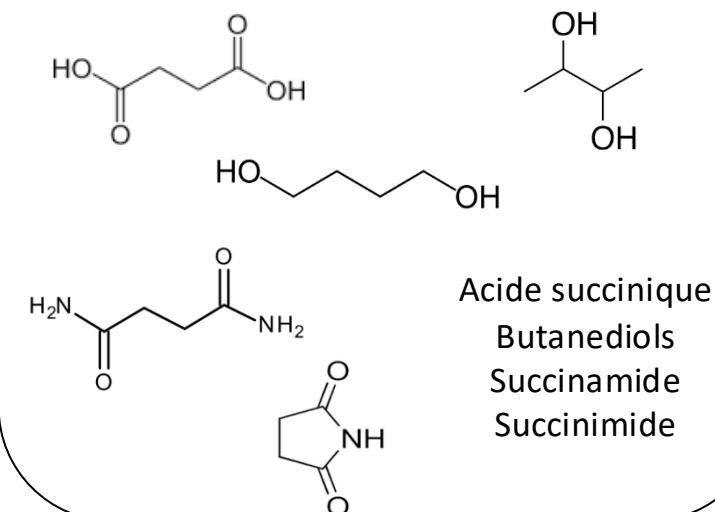


➤ Arbre Propylène (C₃)



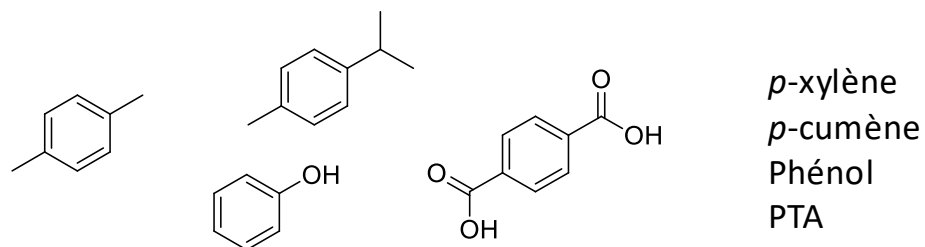
➤ Arbre C₄

Butane, Butènes, Butadiène



➤ Arbre aromatiques

B, T, X, EB

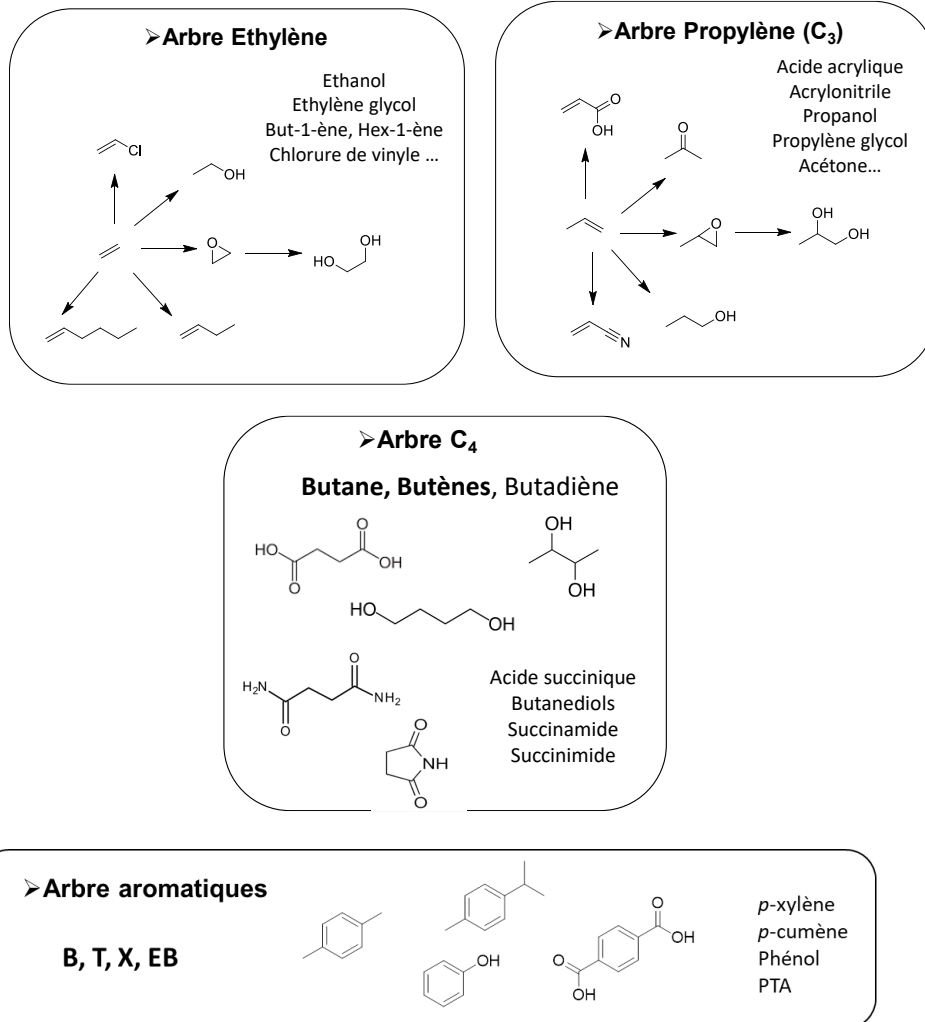


Applications principales :
 Solvants, Intermédiaires
Monomères (PE, PP, PVC, PET...)

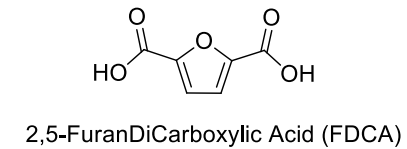
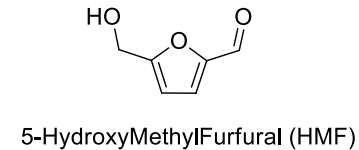
QUE PEUT-ON FAIRE AVEC DE LA BIOMASSE ?

ÉNERGIES NOUVELLES

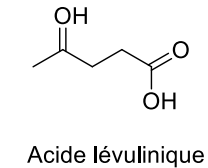
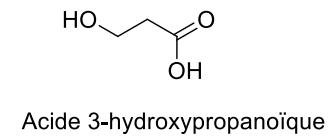
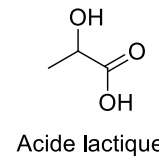
● Ressources alternatives au vapocraqueur



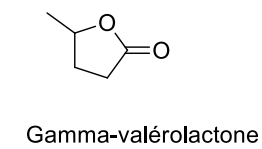
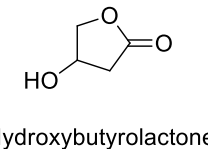
● Nouvelles molécules, nouvelles fonctionnalités



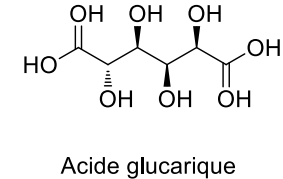
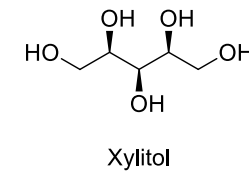
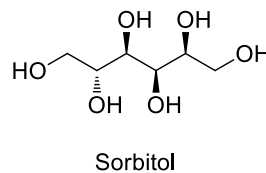
Composés
furaniques



Acides



Lactones



Dérivés de
sucres

QUELLE BIOMASSE? QUELLES MOLÉCULES

NEW ENERGIES

● Biomasse « 1G » :

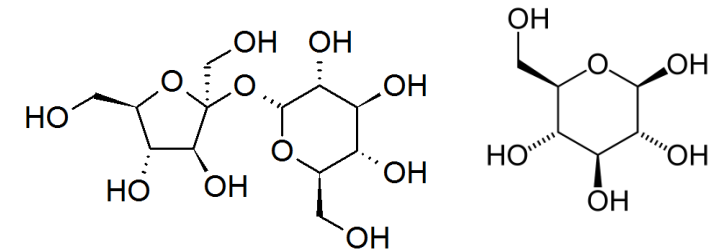
- Sources productives en graines amylacées (ex. maïs, blé)



- Sources productives en saccharose (ex. canne à sucre, betterave)



Sucres



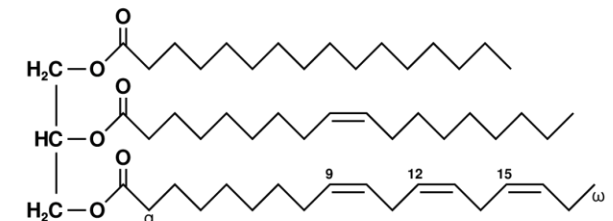
Saccharose, glucose, fructose...

15-20 MJ/kg, H/C ~ 2, O/C ~ 1

- Sources productives en graines oléagineuses (ex. huiles de colza, tournesol...)



Triglycérides



45 MJ/kg, H/C ~ 1,7, O/C ~ 0,1

QUELLE BIOMASSE? QUELLES MOLÉCULES

NEW ENERGIES

● Biomasse « 2G » :

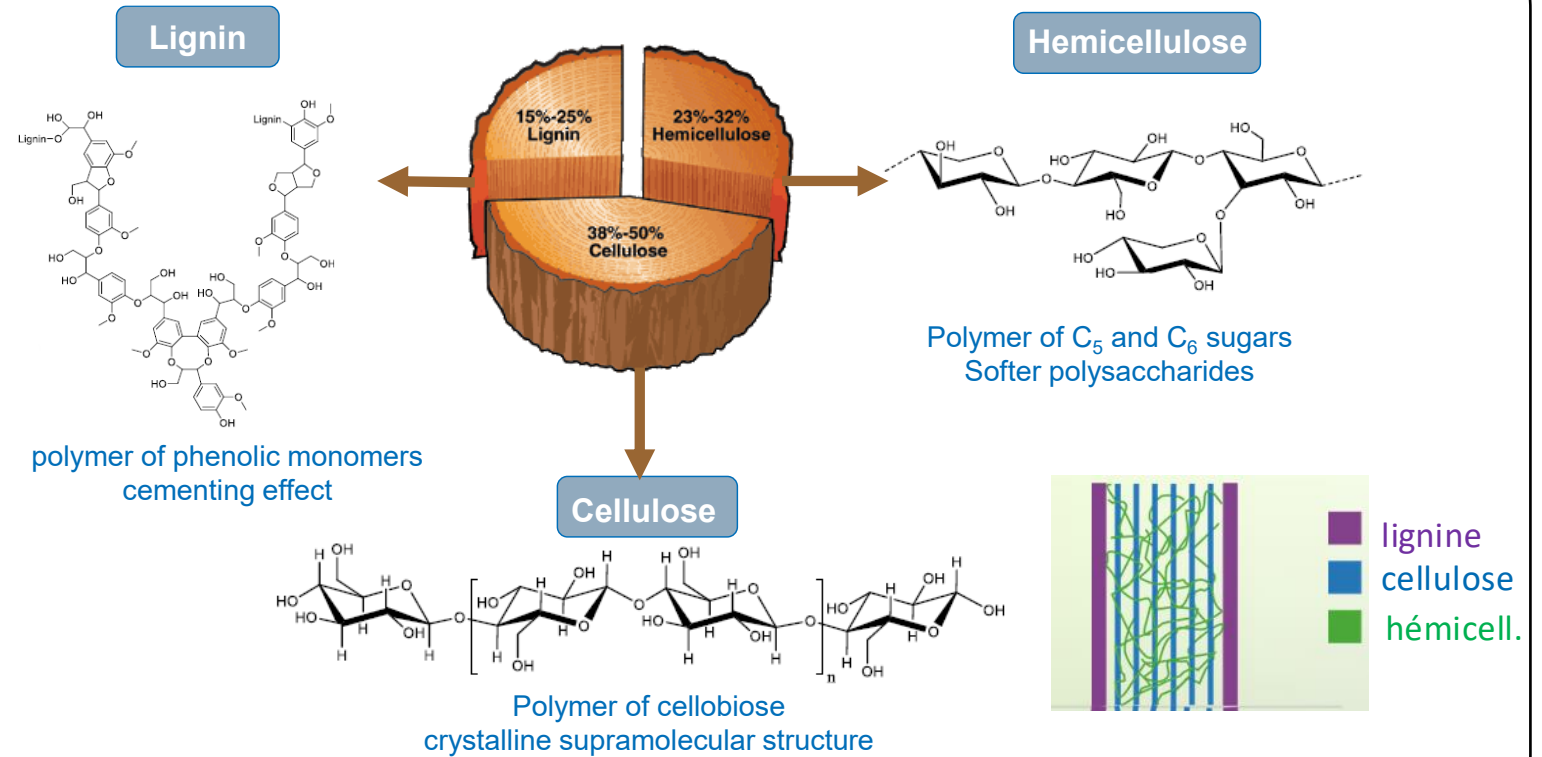
● Cultures dédiées à courtes rotations



● Résidus agricoles et forestiers



Biomasse lignocellulosique = « sucres + lignine »

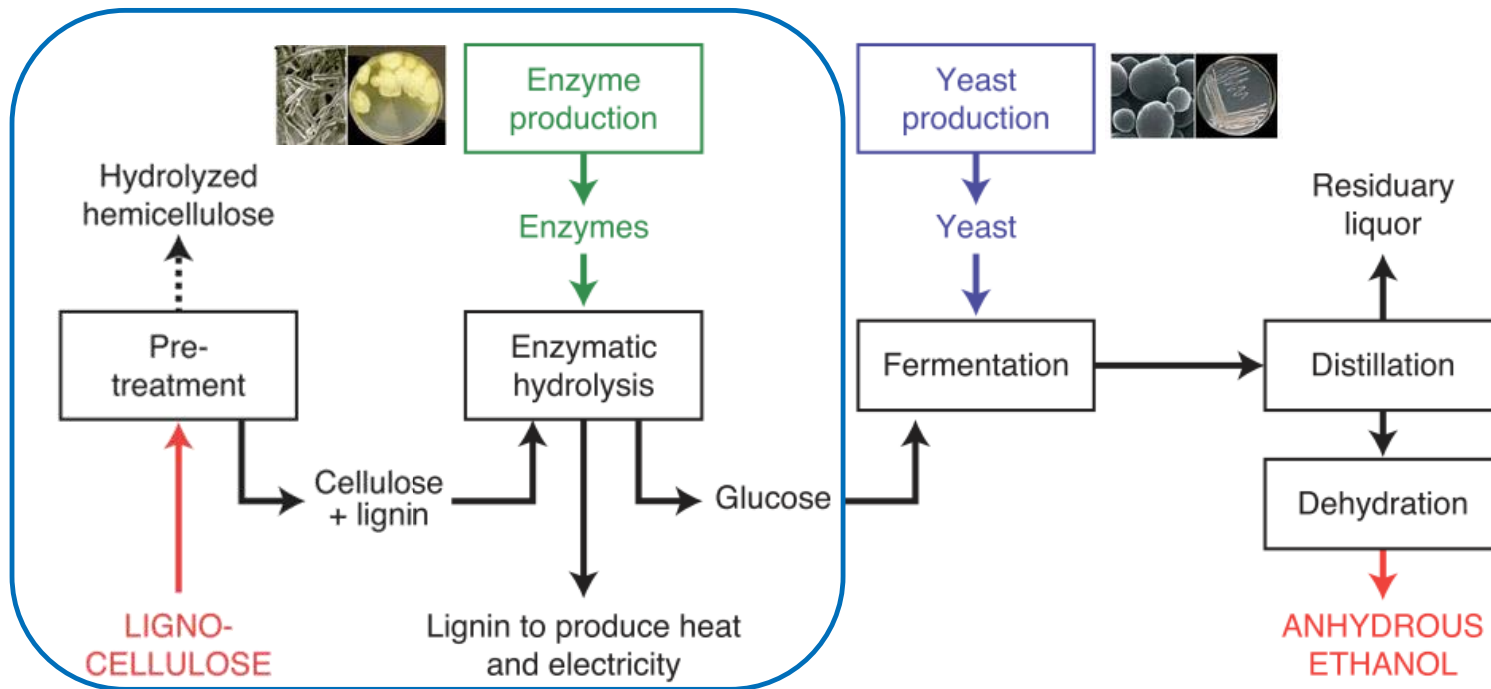


15-20 MJ/Kg, H/C ~ 1-1.5, O/C ~ 0,4-0,6 (mass of oxygen ~ 50%)

COMMENT EXTRAIRE LES SUCRES DE LA BIOMASSE 2G ?

● Projet Futurol

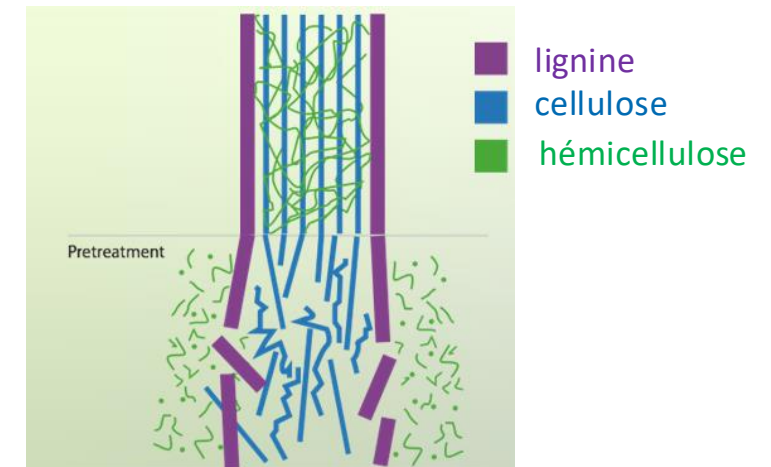
● Nécessité d'un « fractionnement » chimique de la biomasse



Challenges for enzymatic hydrolysis

- **High solid biomass loading**
- **Low enzymes concentration**

Prétraitement : explosion à la vapeur



Hydrolyse enzymatique : cocktail d'enzymes (cellulases)

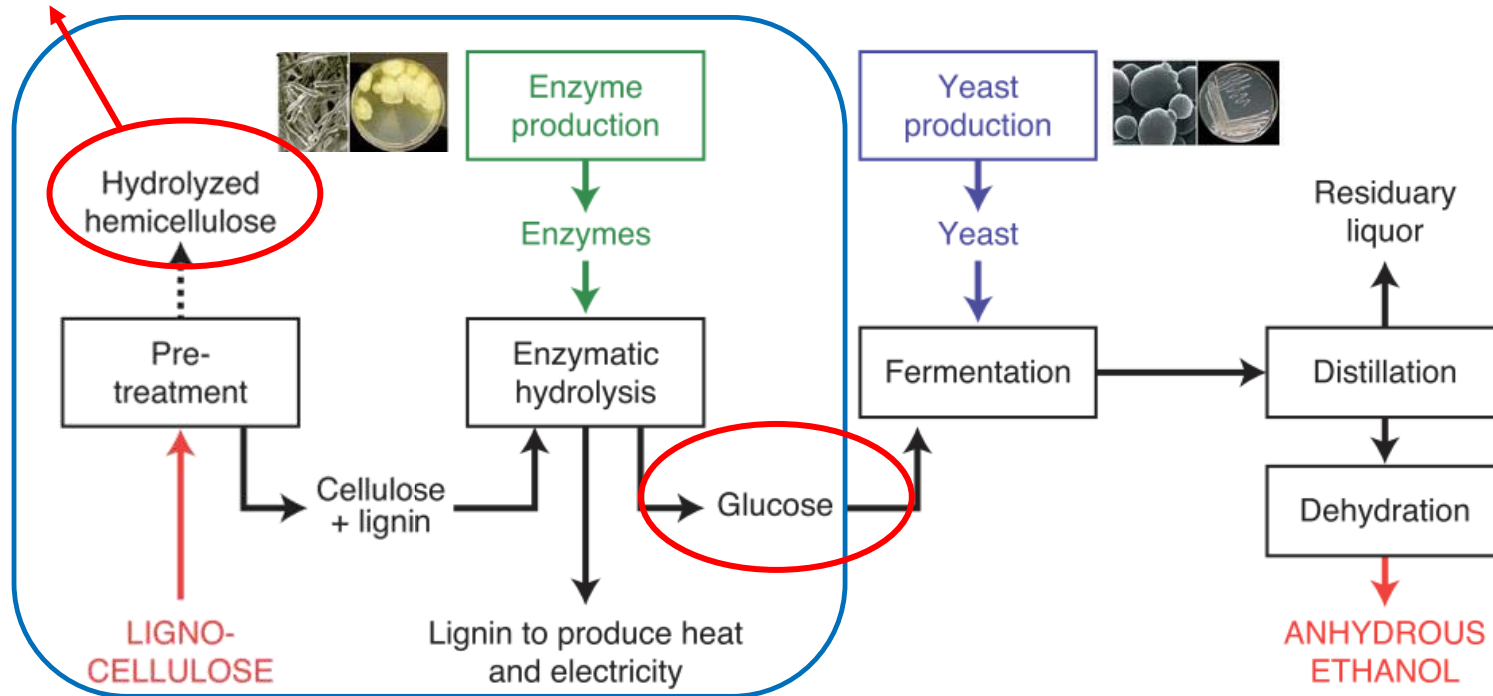
Fermentation : *Saccharomyces cerevisiae* (levure)

COMMENT EXTRAIRE LES SUCRES DE LA BIOMASSE 2G ?

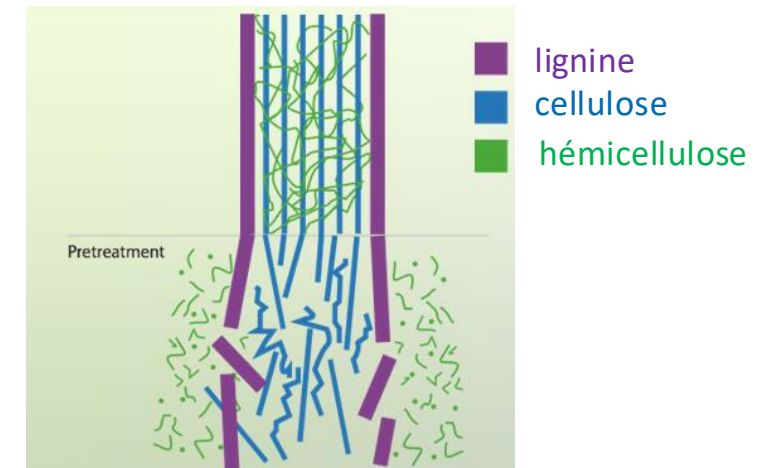
● Projet Futurol

● Nécessité d'un « fractionnement » chimique de la biomasse

Xylose et glucose



Prétraitement : explosion à la vapeur



Hydrolyse enzymatique : cocktail d'enzymes (cellulases)

Fermentation : *Saccharomyces cerevisiae* (levure)



Challenges for enzymatic hydrolysis

- **High solid biomass loading**
- **Low enzymes concentration**

QUELLES BIOMASSE ? QUELLES MOLÉCULES ?

NEW ENERGIES

● Biomasse « 1G » :

- + : Faible complexité, industrie mature
- - : Compétition avec usage alimentaire



● Biomasse « 2G »:

- + : Valorisation de déchets, pas de compétition avec usage alimentaire
- - : Procédés de transformation complexes



● La biomasse pour la chimie : une réponse à différents enjeux

● Enjeu d'indépendance vis-à-vis de la disponibilité des ressources

- Développement de voies de synthèses à partir de ressources alternatives
- Valorisation de déchets

● Enjeu d'innovation et de compétitivité

- Développement de molécules avec de nouvelles fonctionnalités
- Simplification de certains schémas de fabrication (nouveaux intermédiaires)

● Logique de création d'emplois et de (re)localisation de productions industrielles

- Ressources disponibles localement
- Créations d'emplois industriels et agricoles

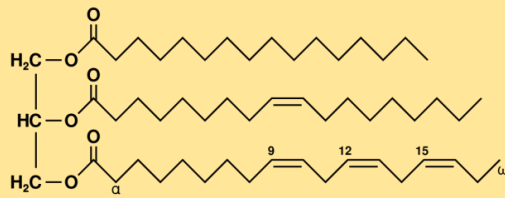
QUELLE PARTIE DE LA BIOMASSE UTILISER ?

ÉNERGIES NOUVELLES

Biomasse 1G

Biomasse 2G (lignocellulosique)

Triglycérides

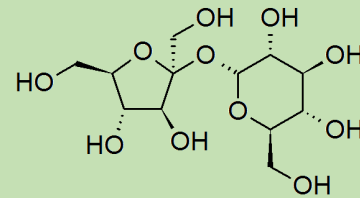


Acides gras : inertes, réactivité limitée

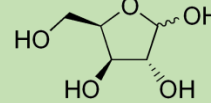


Glycérol : conversion possible (hydrogénolyse)

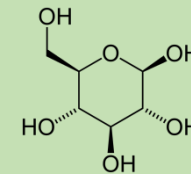
Sucres



Saccharose



Xylose



Glucose



Structures « simples »



Fermentables

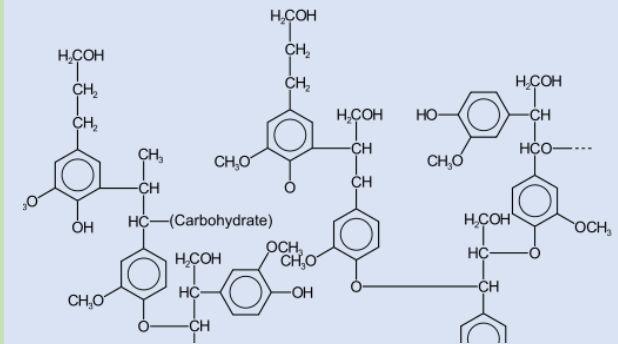


Arbre produit riche et varié



Réactivité difficile à contrôler

Lignine (phénoliques)



Structures complexes, relativement réfractaires

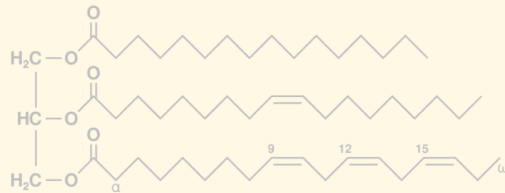


Certains motifs intéressants pour cosmétique/pharma

Biomasse 1G

Biomasse 2G (lignocellulosique)

Triglycérides

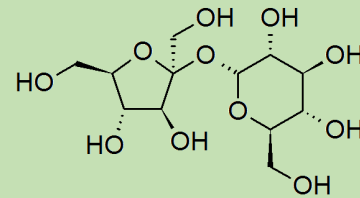


Acides gras : inertes, réactivité limitée

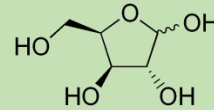


Glycérol : conversion possible (hydrogénolyse)

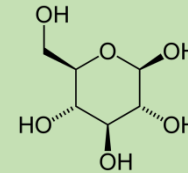
Sucres



Saccharose



Xylose



Glucose



Structures « simples »



Fermentables

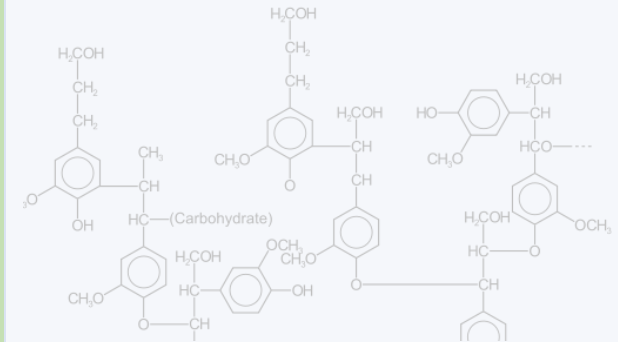


Arbre produit riche et varié



Réactivité difficile à contrôler

Lignine (phénoliques)



Structures complexes, relativement réfractaires



Certains motifs intéressants pour cosmétique/pharma

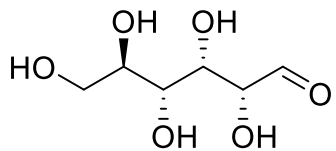
QU'EST-CE QUE C'EST QU'UN SUCRE ?

● Définition : monosaccharide $C_n(H_2O)_n$ avec $7 \geq n \geq 3$ (« carbohydrate » en anglais)

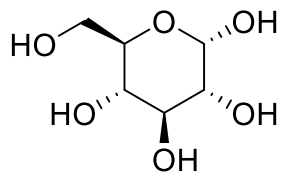
● Jusqu'à 5 formes tautomères en équilibre!

(valeurs à l'équilibre dans l'eau à 25 °C)

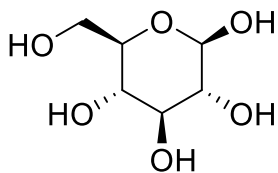
Glucose (n = 6)



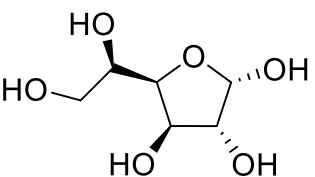
Forme linéaire (< 0.25 %)



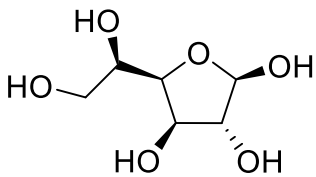
α-glucopyranose (36 %)



β-glucopyranose (64 %)

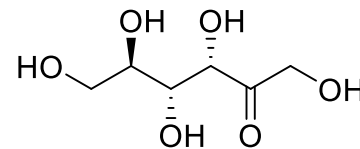


α-glucofuranose (Traces)

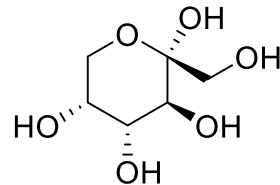


β-glucofuranose (Traces)

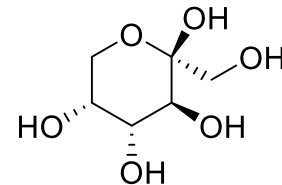
Fructose (n = 6)



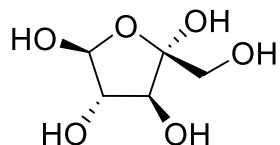
Forme linéaire (< 0.25 %)



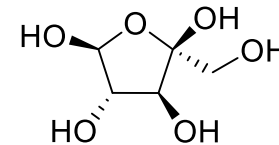
α-fructopyranose (2 %)



β-fructopyranose (73 %)

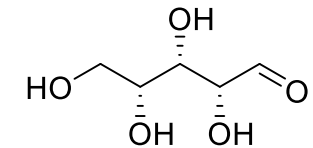


α-fructofuranose (5 %)

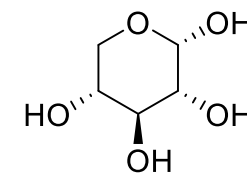


β-fructofuranose (20 %)

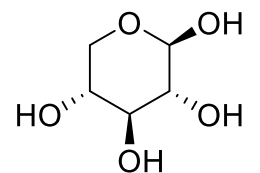
Xylose (n = 5)



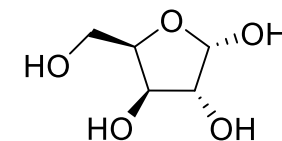
Forme linéaire (< 1 %)



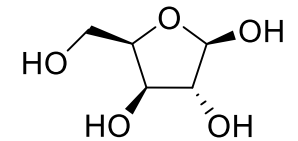
α-xylopyranose (35 %)



β-xylopyranose (65 %)



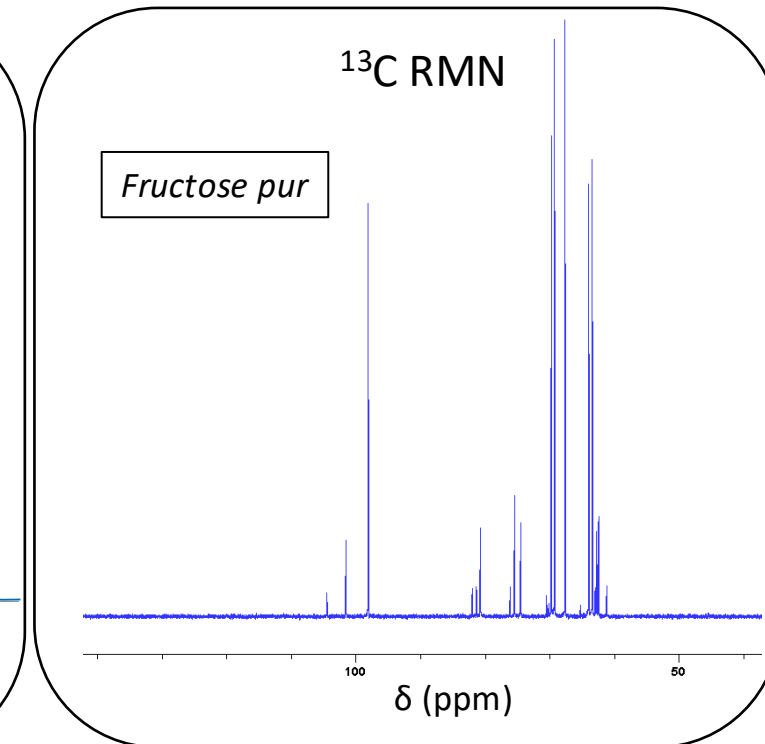
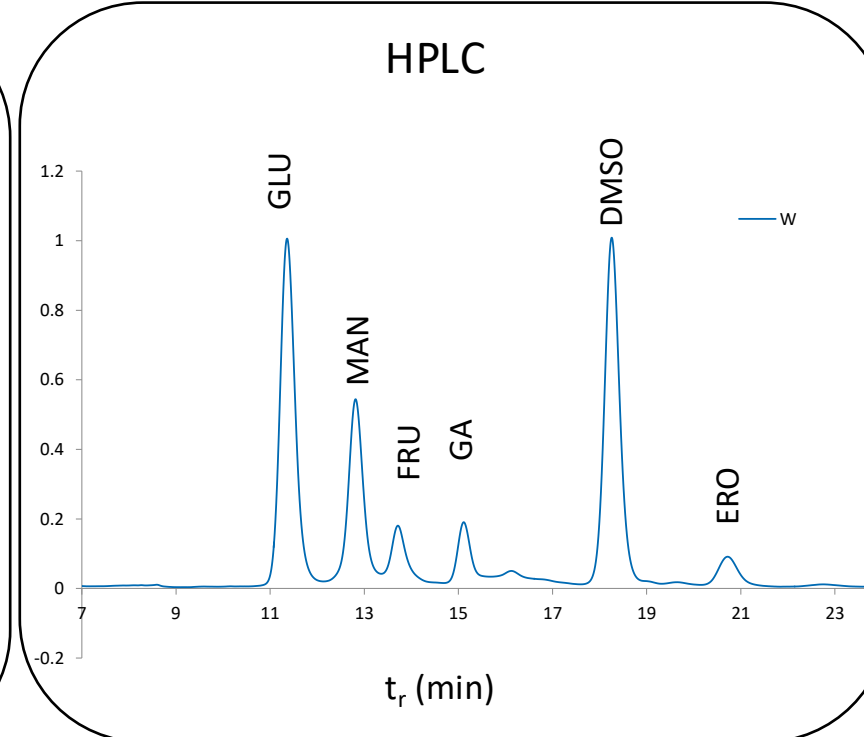
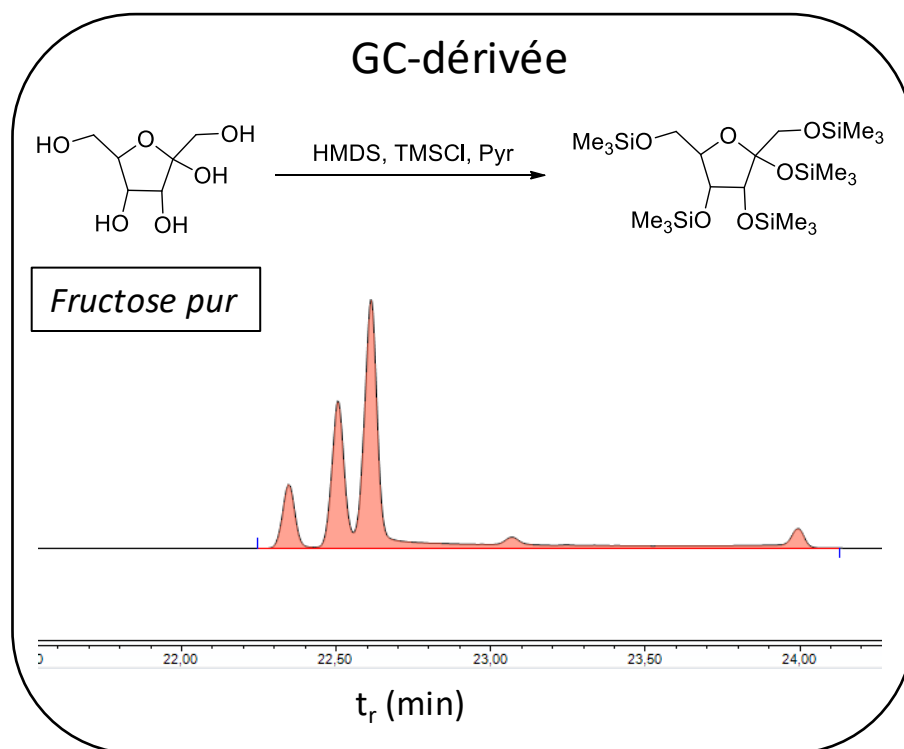
α-xylofuranose (< 1 %)



β-xylofuranose (< 1 %)

QU'EST-CE QUE C'EST QU'UN SUCRE ?

- Grosse différence avec les hydrocarbures : sucres notoirement instables en température
 - Non distillables !
 - Séparation par distillation impossible
 - Pas de vaporisation = pas de réaction en phase gaz ; phase liquide uniquement
 - Analyse (directe) par GC impossible



QU'EST-CE QUE C'EST QU'UN SUCRE ?

● Grosse différence avec les hydrocarbures : sucres notoirement instables en température

- Formation d'humines = **perte de rendements**
- Possible de les **limiter** en travaillant à **basse concentration en sucres**



Solubles...



... goudrons...

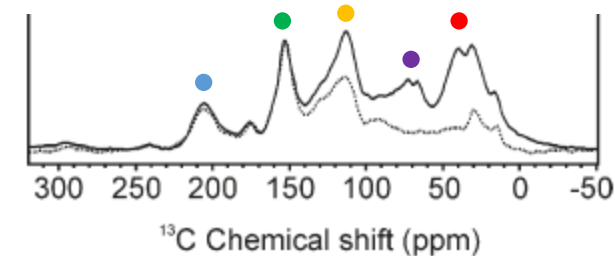
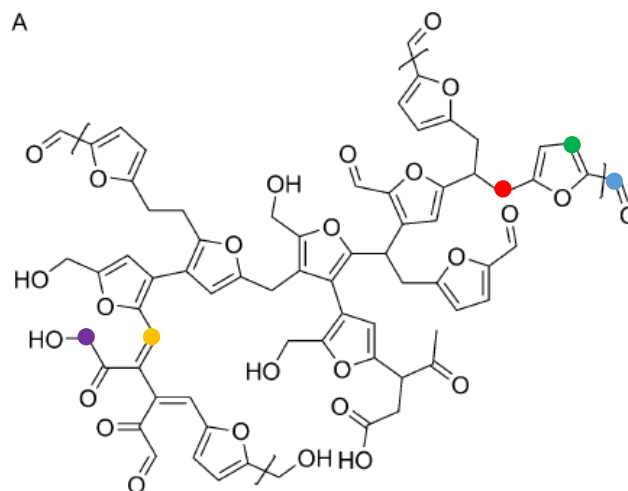


... ou solides.



« Coke très oxygéné » difficile à brûler...

● Espèces polymériques de condensations furaniques et sucres (et intermédiaires de conversion)...

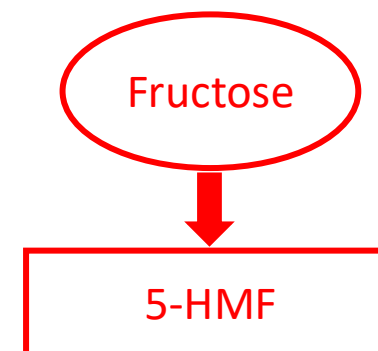
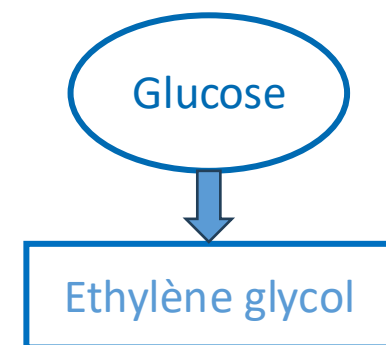
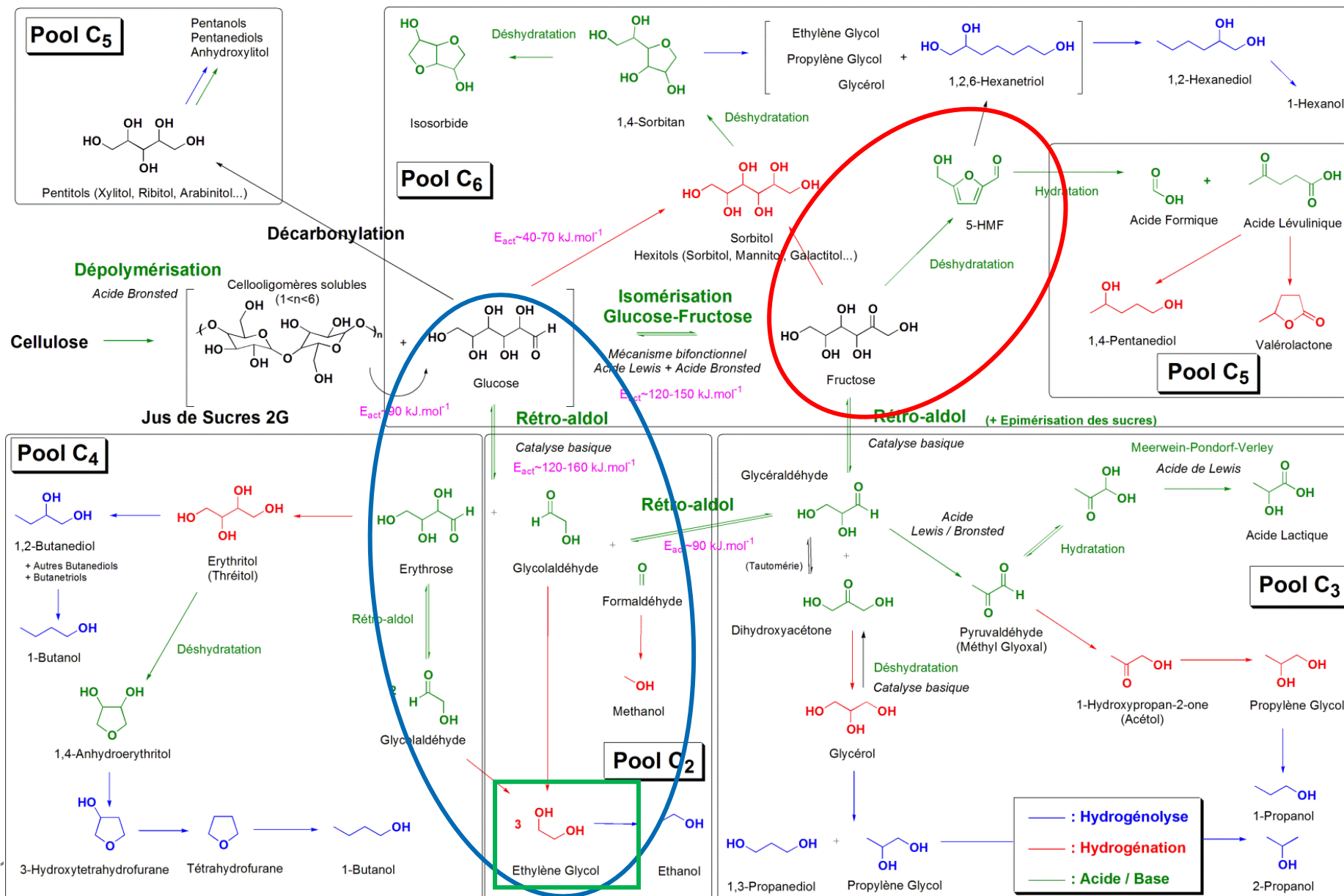


^{13}C MAS NMR

Herzfeld et al., J. Phys. Chem. B, 2011, 115, 5741
Weckhuysen et al., ChemSusChem 2013, 6, 1745

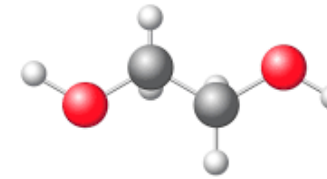
CONVERSION CHIMIQUE DES SUCRES : ARBRE PRODUIT

ÉNERGIES NOUVELLES



ETHYLÈNE GLYCOL BIOSOURCÉ

Ethylene glycol



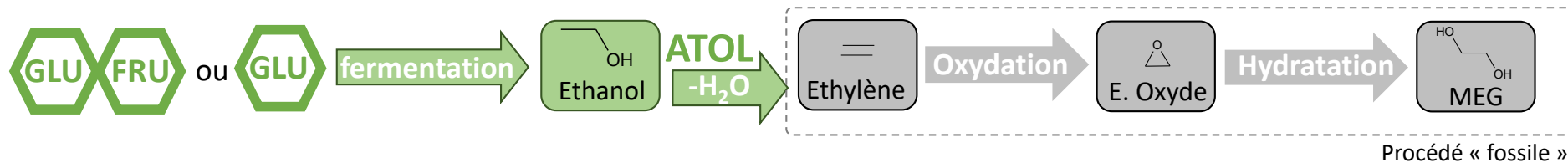
ÉNERGIES NOUVELLES

● Un grand produit industriel

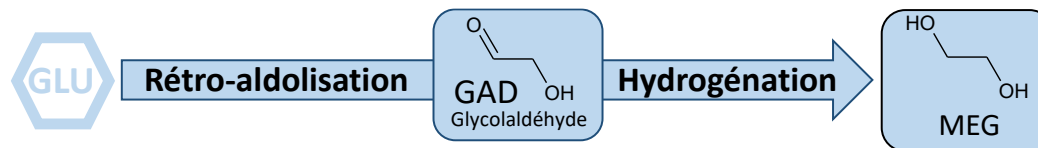
- Production de l'ordre de 50 Mt/an (2022), en forte croissance (30 Mt/an en 2014, 5-8 %)
- Utilisé comme antigel et monomère du PET

● Voies biosourcée ?

● Voie « Éthanol »

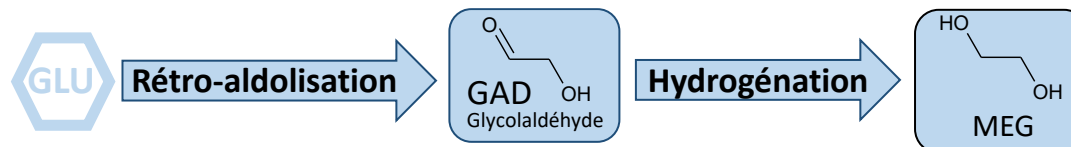


● Voie « Rétroaldolisation 1 étape »

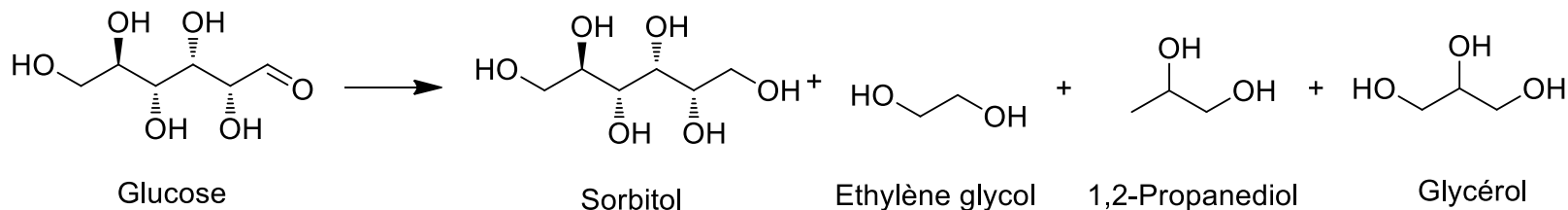


Solvant eau

● Voie « Rétroaldolisation 2 étapes »



● Hydrogénolyse de la cellulose ou du glucose :



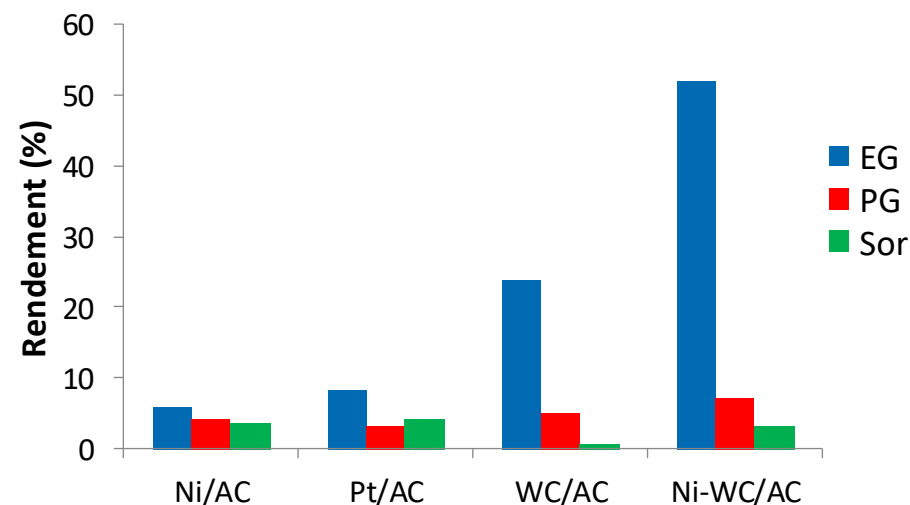
US1963997 : NiCrO_4 , 275 °C, 200 bar H_2
 US2209055 : Ni Raney, 150 °C, 140 bar H_2

● Problème : **séparation difficile des glycols** par distillation

Produit	1,2-PDO	1,2-butanediol	EG
$T_{\text{éb}} (^{\circ}\text{C})$	188	192	197

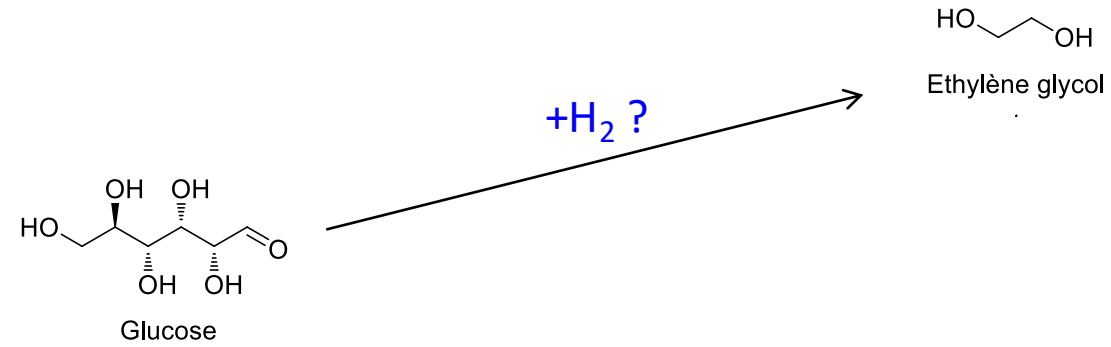
● Découverte de l'effet du **tungstène** (T. Zhang, Dalian Institute of Chemical Physics):

Cellulose
 245 °C, 6 MPa H_2 , 30 min

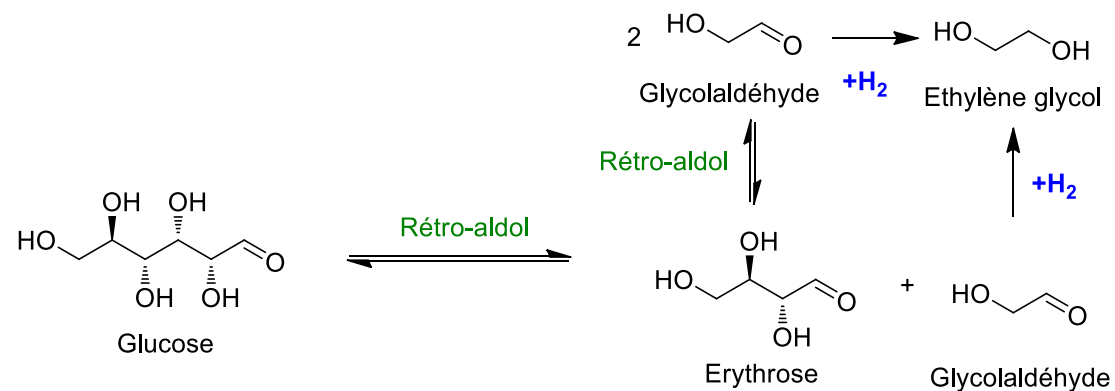


Sélectivités pour EG
 remarquables avec
 W_2C + métal hydrogénant !

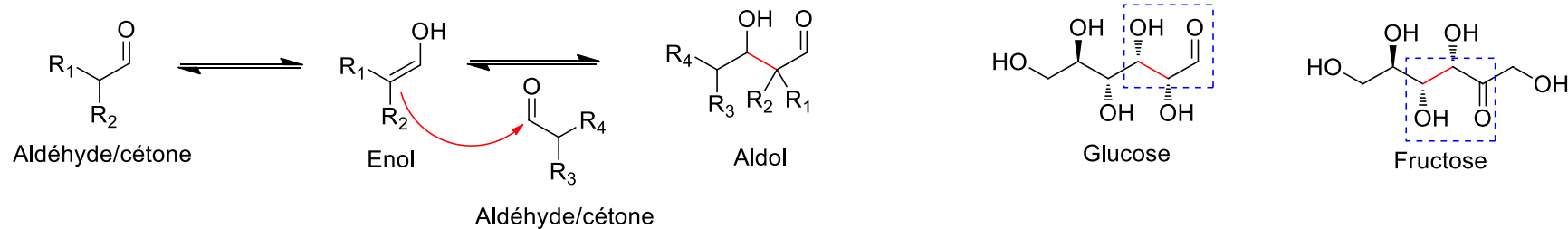
● Mécanisme :



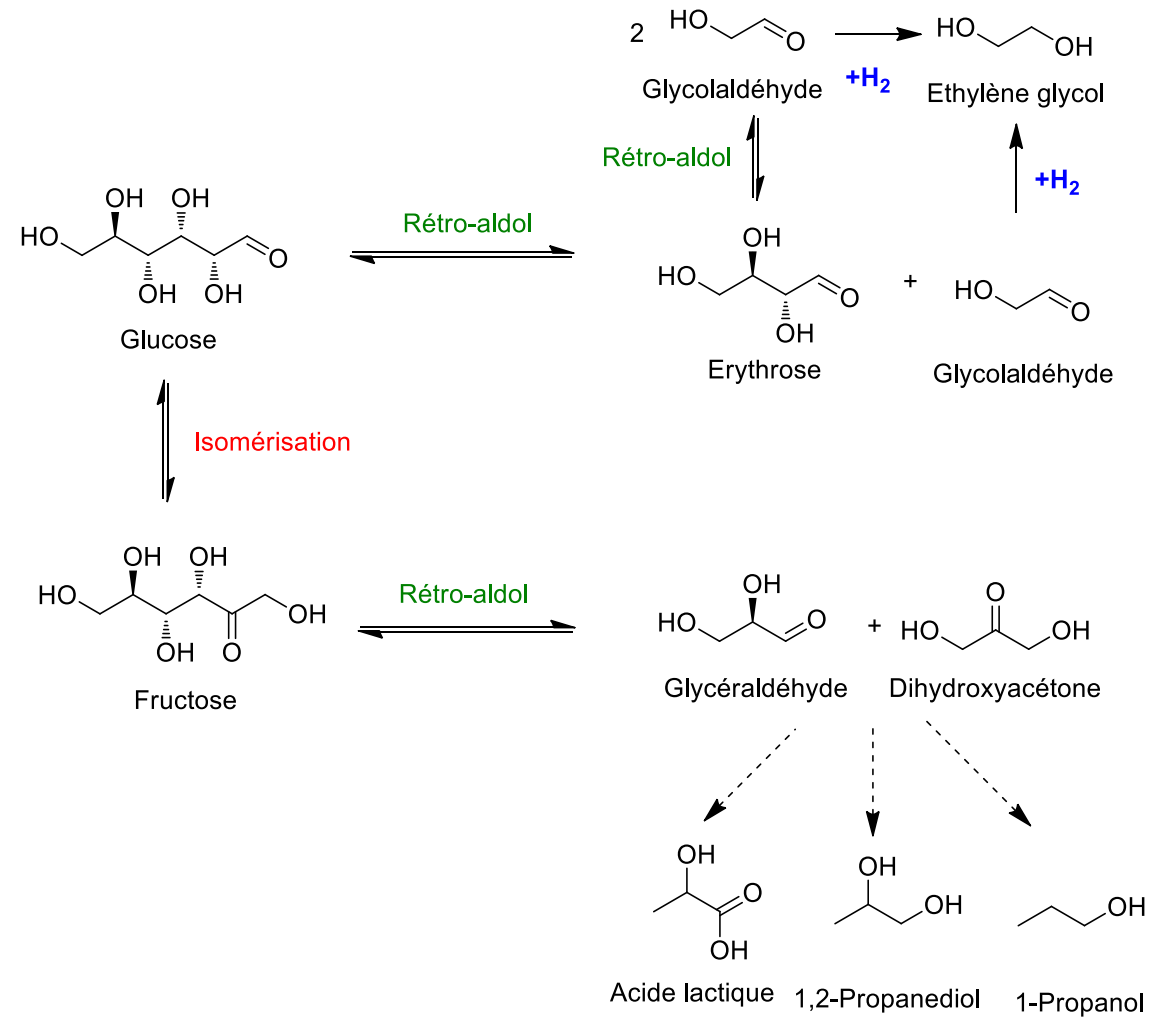
● Mécanisme :



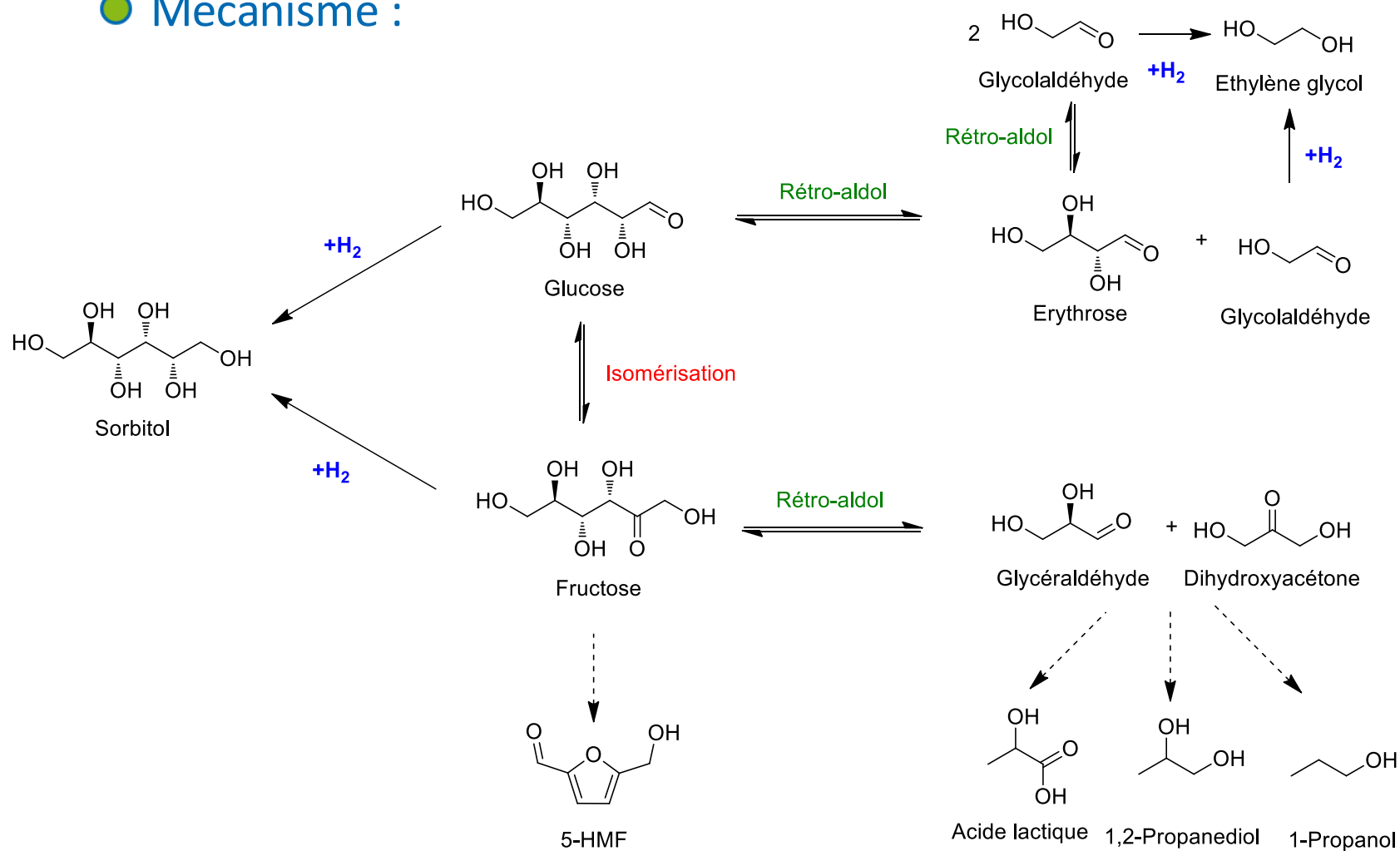
Aldolisation



● Mécanisme :

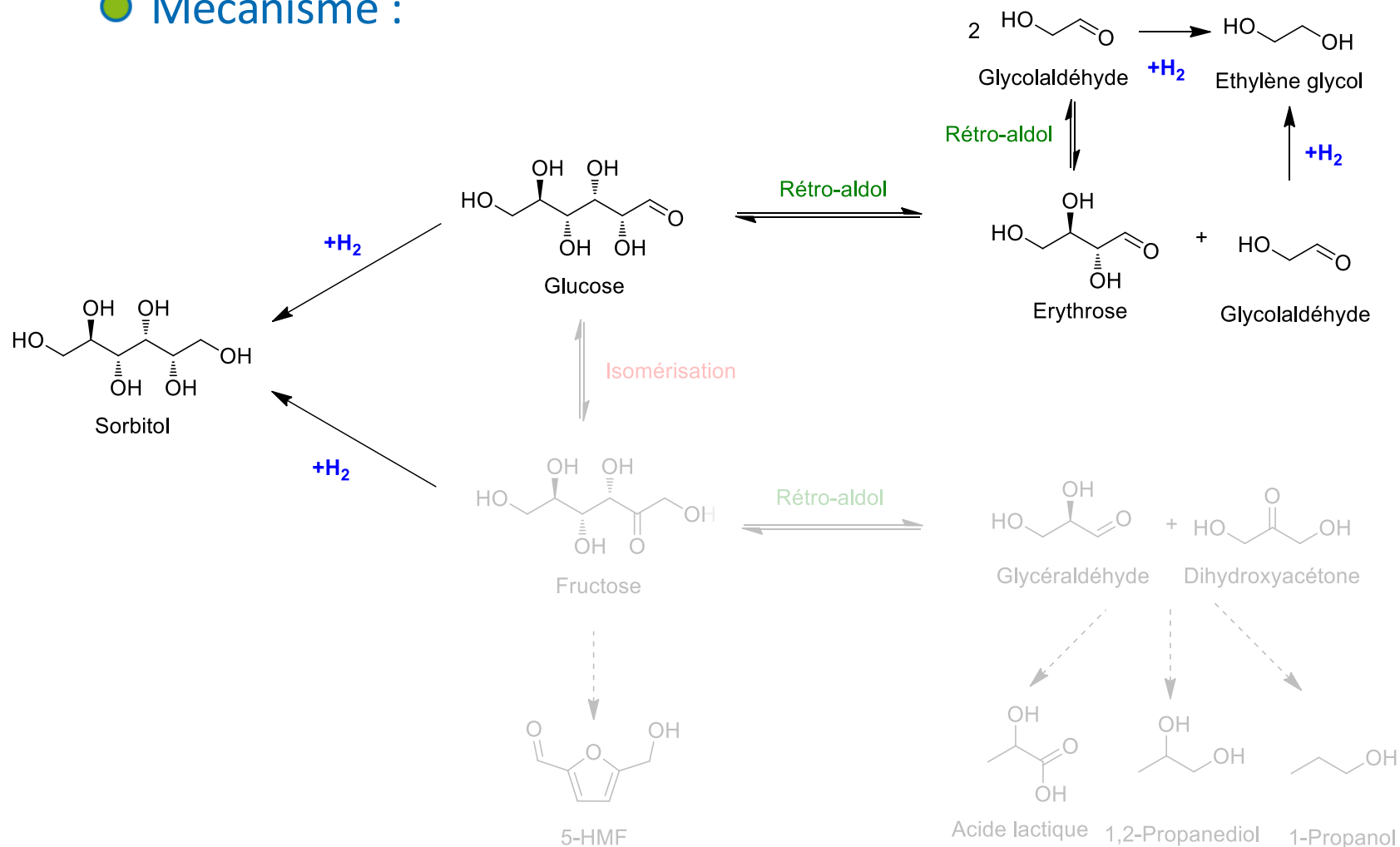


● Mécanisme :



● Contrôle de la sélectivité :

● Mécanisme :

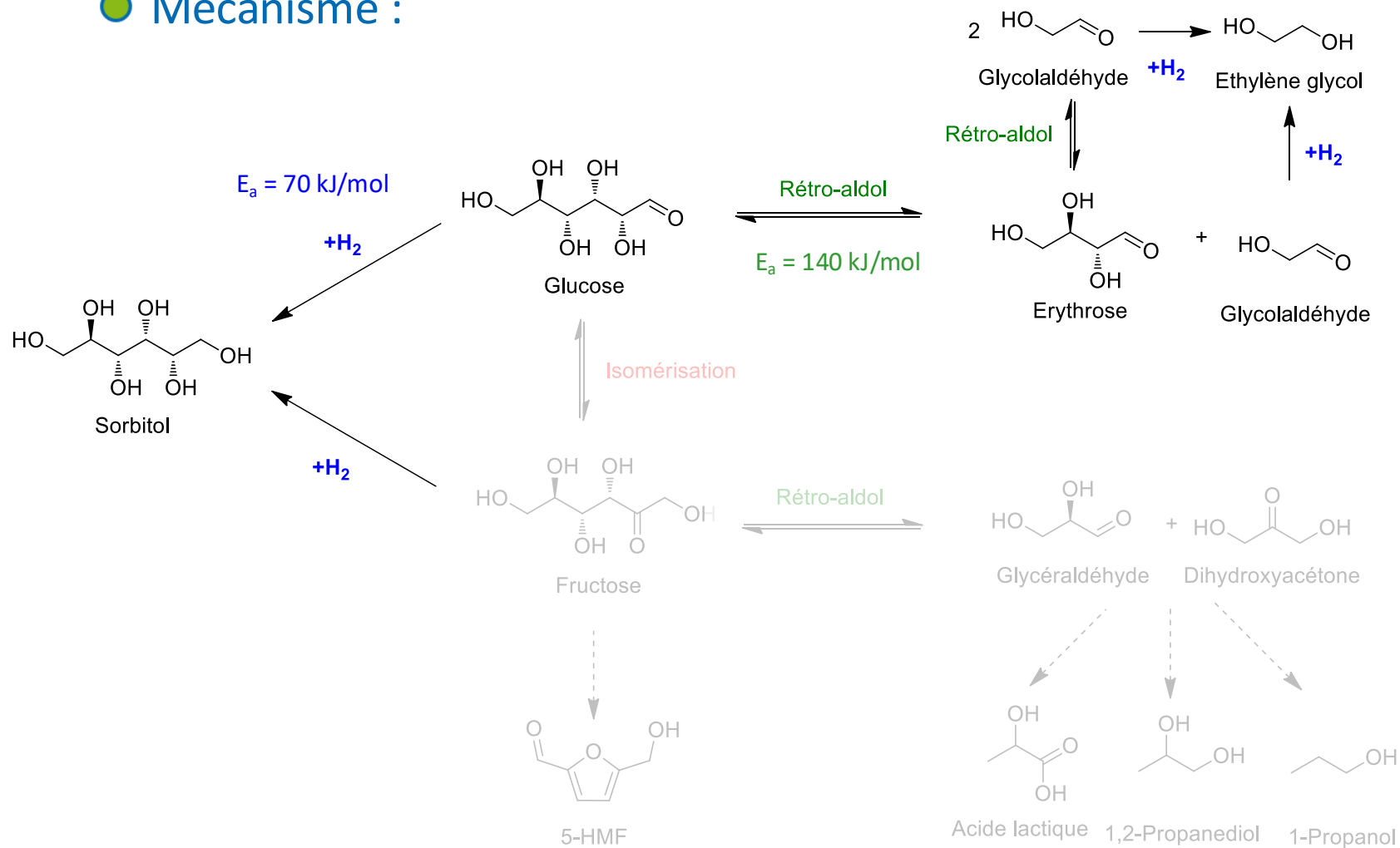


● Contrôle de la sélectivité :

● Rétro-aldol vs. Isomérisation

● Catalyseur « W »

● Mécanisme :

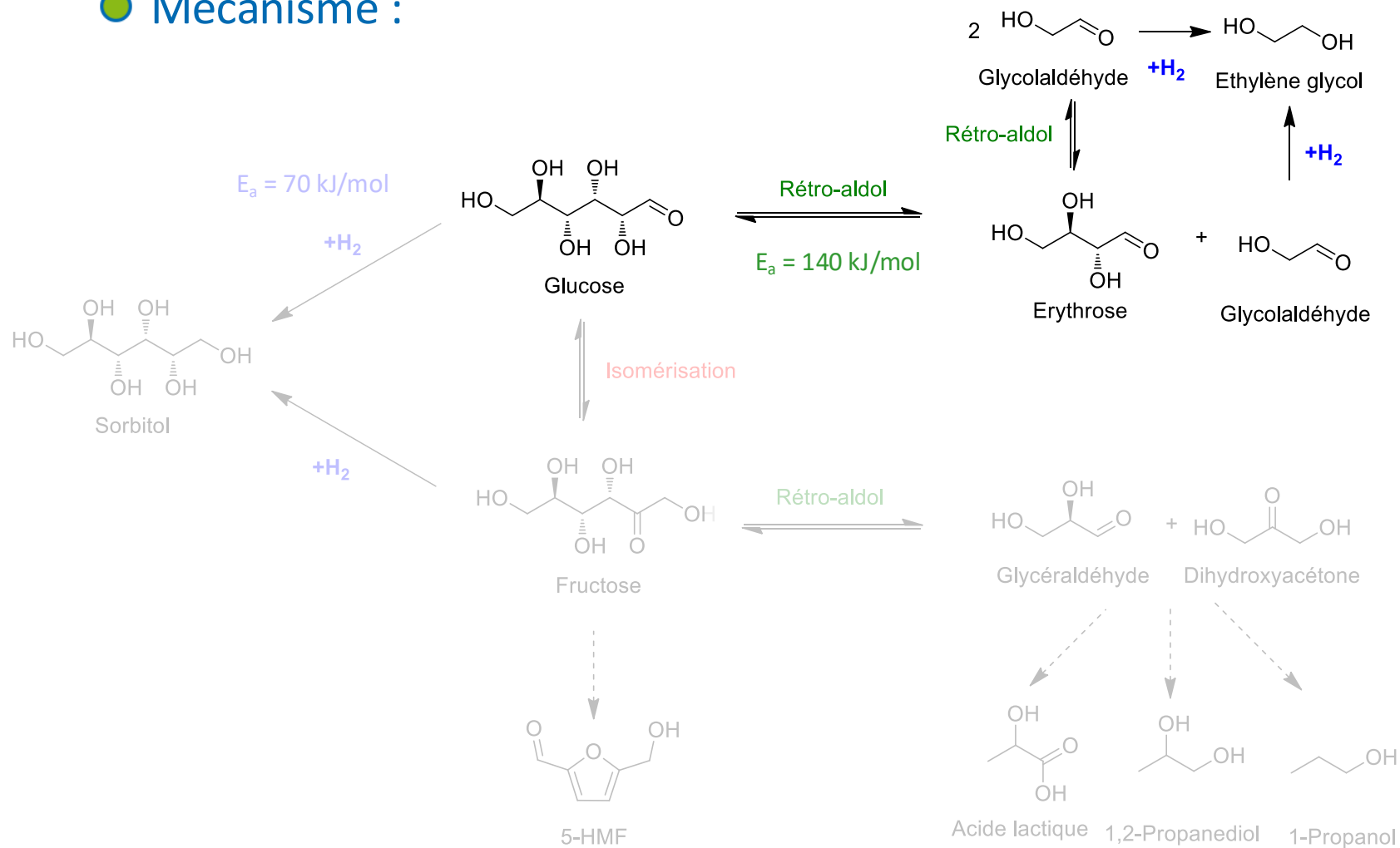


● Contrôle de la sélectivité :

● Rétro-aldol vs. Isomérisation

● Catalyseur « W »

● Mécanisme :



● Contrôle de la sélectivité :

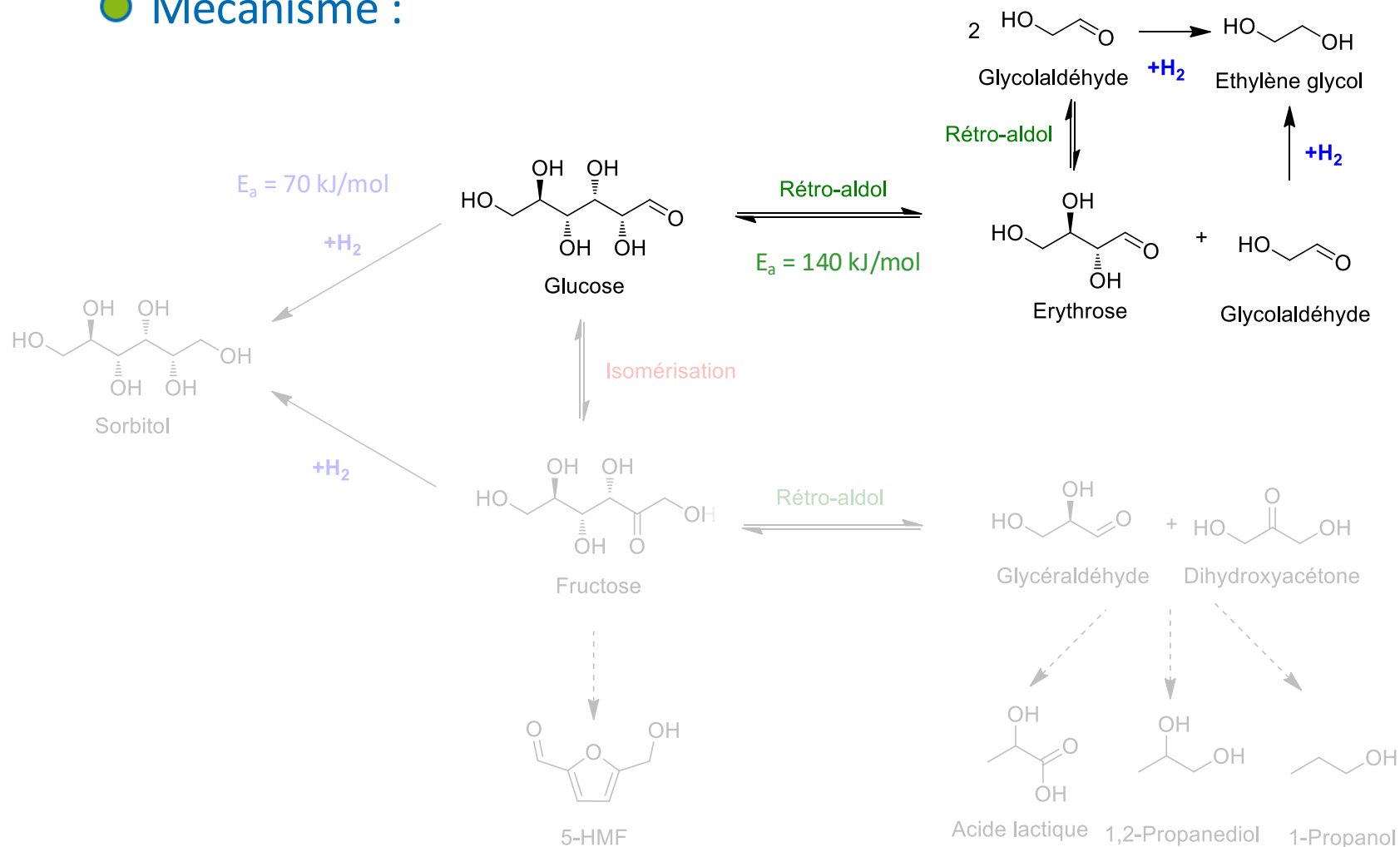
● Rétro-aldol vs. Isomérisation

- Catalyseur « W »

● Rétro-aldol vs. Hydrogénation

- Travail à haute température

● Mécanisme :



● Contrôle de la sélectivité :

● Rétro-aldol vs. Isomérisation

- Catalyseur « W »

● Rétro-aldol vs. Hydrogénation

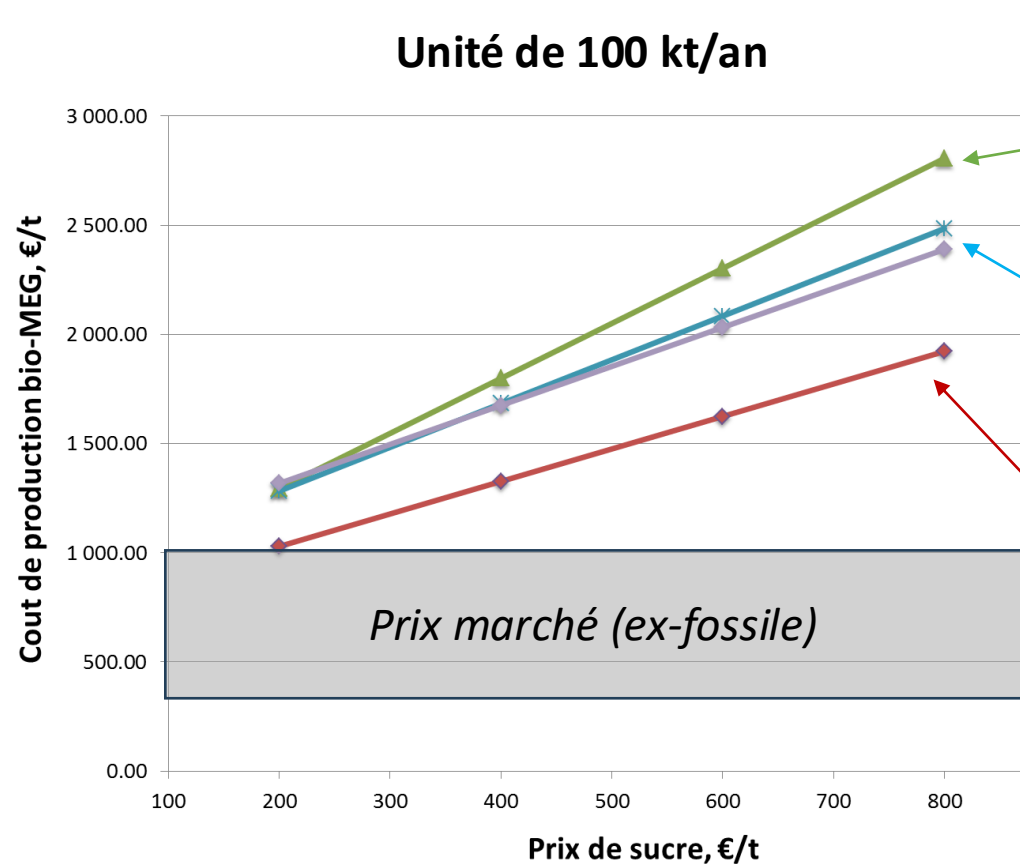
- Travail à haute température

● Réduire formation d'humines

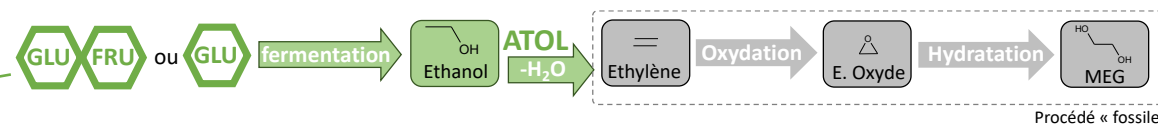
- Travail à faible concentrations
- Hydrogénation du glycolaldéhyde

→ Sélectivités en EG > 70 %

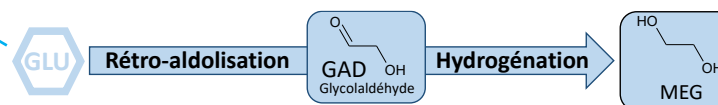
● Analyses technico-économiques



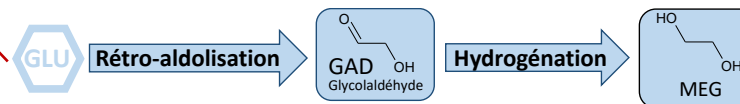
Voie « Éthanol »



Voie « Rétroaldolisation 1 étape »



Voie « Rétroaldolisation 2 étapes »



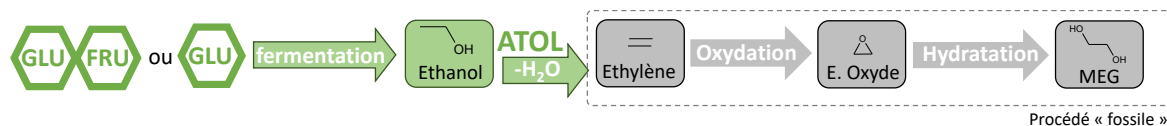
Des coûts de production :

- Très dépendants du prix de la charge (glucose ici)
 - Importance de la sélectivité (ou rendement)
- Généralement supérieurs aux versions ex-fossile

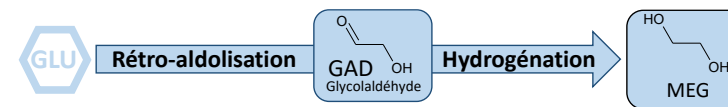
EVALUATION DU PROCÉDÉ : 2 – ANALYSE DE CYCLE DE VIE

ÉNERGIES NOUVELLES

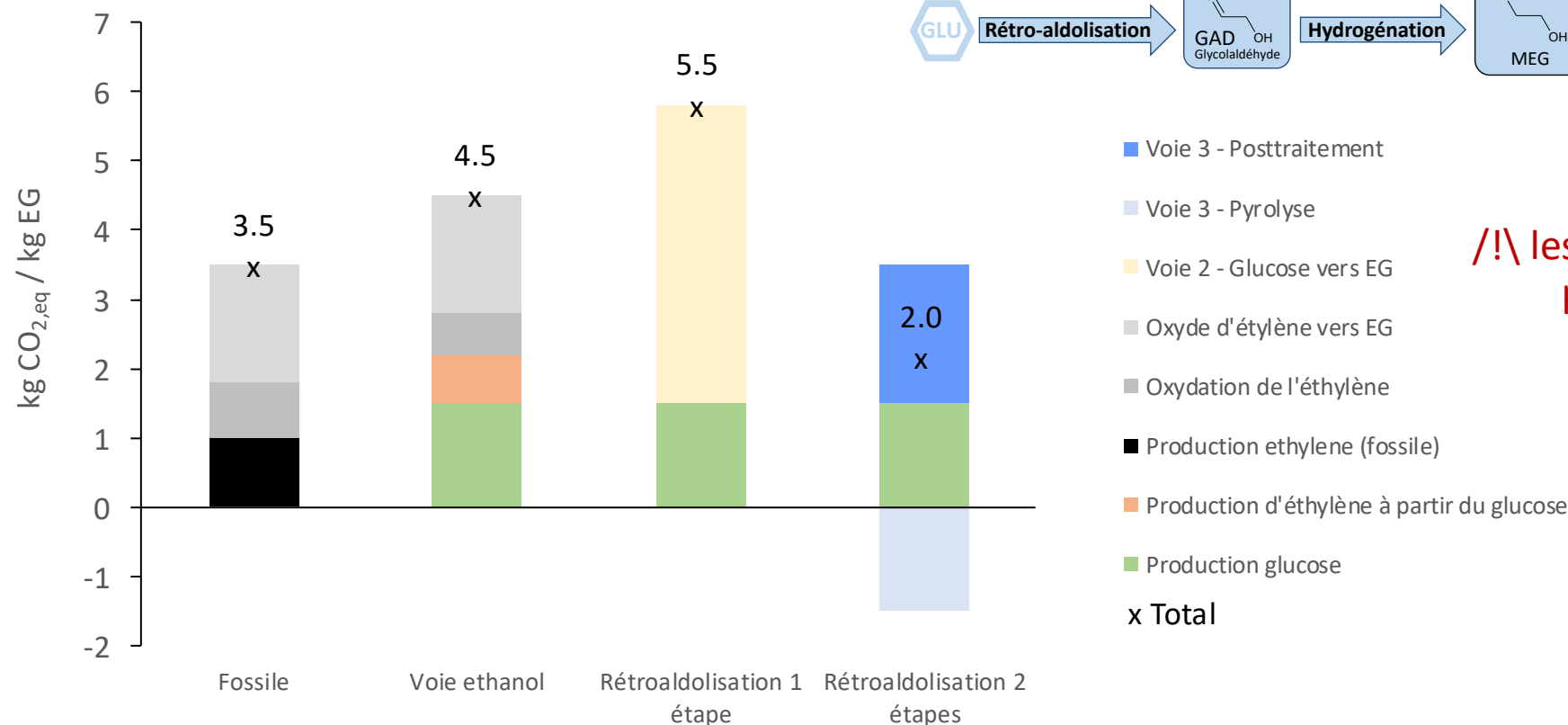
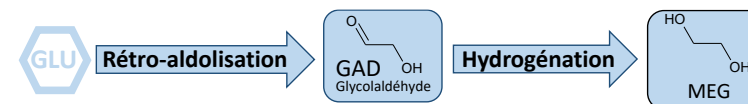
Voie « Ethanol »



Voie « Rétroaldolisation 1 étape »



Voie « Rétroaldolisation 2 étapes »



/!\ les analyses n'incluent pas la fin de vie

Une efficacité très dépendante de la méthode de synthèse

5-HYDROXYMÉTHYLFURFURAL, LE « GÉANT ENDORMI »

ÉNERGIES NOUVELLES



DOI: 10.1002/cssc.201900592

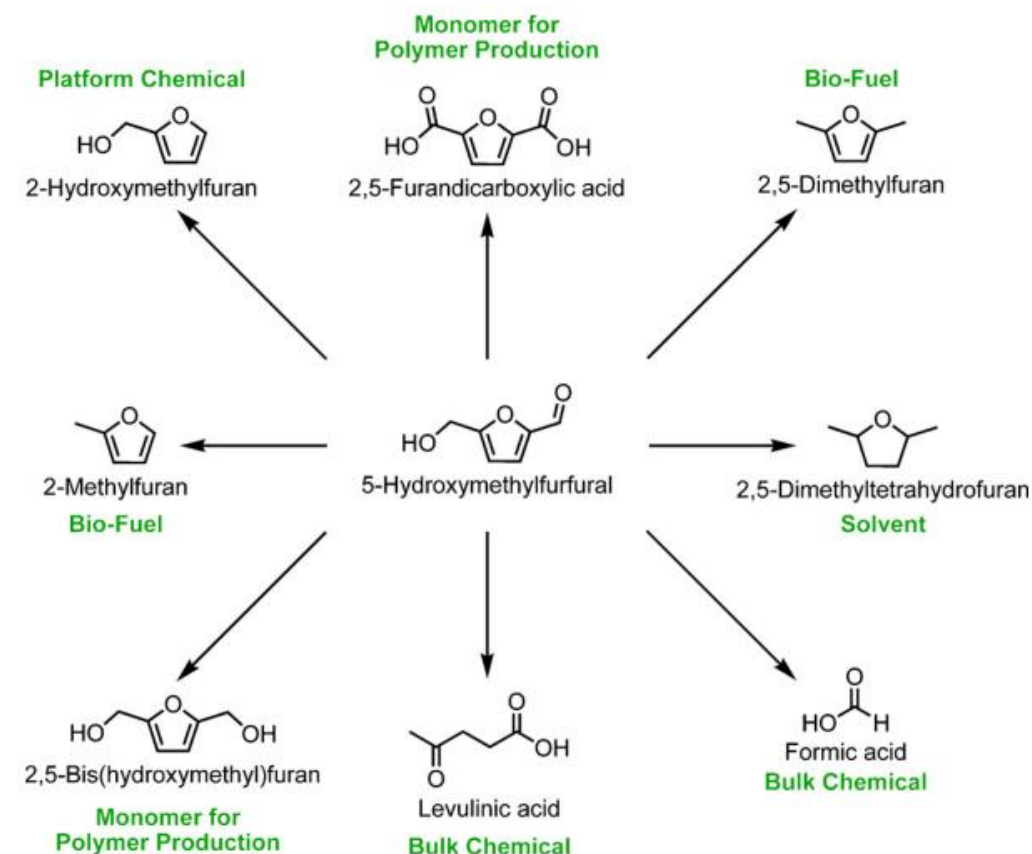
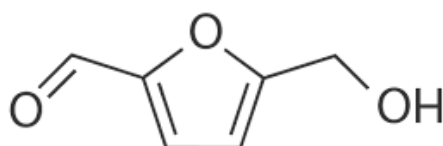
CHEMUSCHEM
Essays

When Will 5-Hydroxymethylfurfural, the “Sleeping Giant” of Sustainable Chemistry, Awaken?

Konstantin I. Galkin* and Valentine P. Ananikov*[a]

ChemSusChem 2019, 12, 2976–2982

- ✓ Obtenu par déshydratation des sucres
- ✗ Faible stabilité intrinsèque (production et stockage)
- ✗ Difficile à séparer du milieu réactionnel
- ✗ Rendements de synthèse généralement faibles



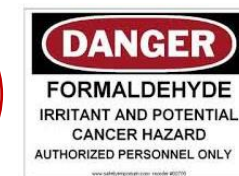
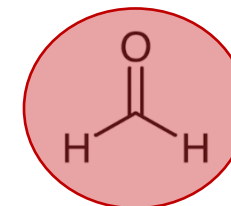
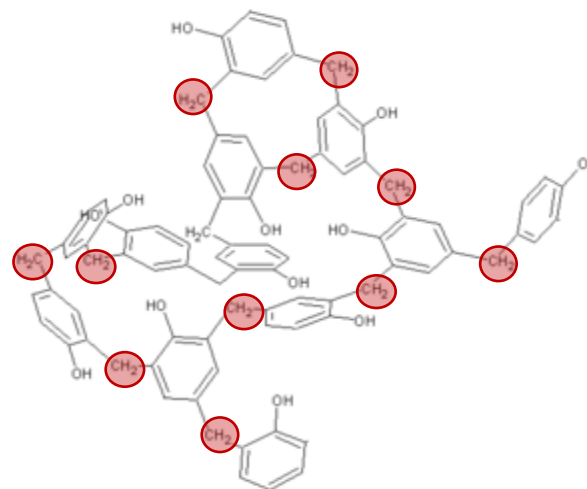
Boisen et al. Chem Eng Res Des. 2009, 87, 1318–1327

5-HMF POUR LA PRODUCTION DE RÉSINES

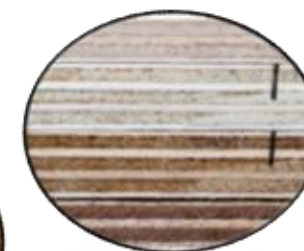
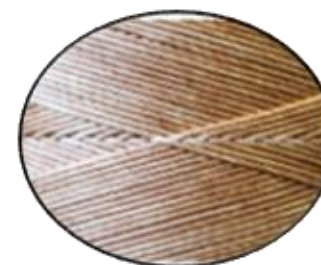
ÉNERGIES NOUVELLES



1907 : Leo Baekeland découvre la Bakelite, une résine phénol-formaldéhyde

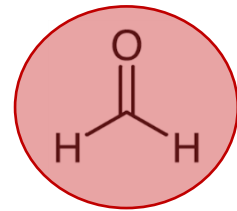


Substance of Very High Concern (SVHC)

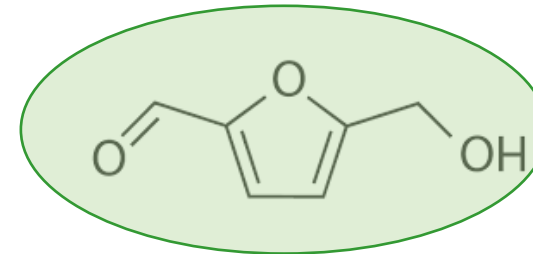


5-HMF POUR LA PRODUCTION DE RÉSINES

ÉNERGIES NOUVELLES



Formaldéhyde



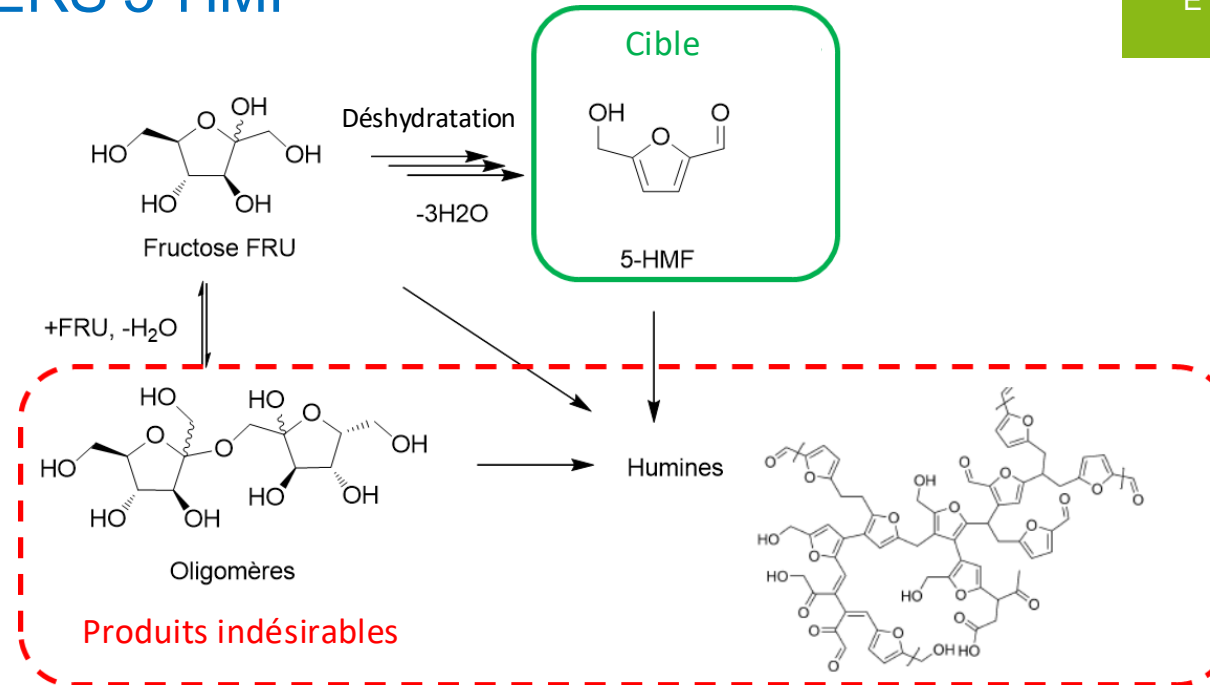
5-HMF



Partenariat depuis 2021 pour le développement d'un procédé industriel de production de 5-HMF

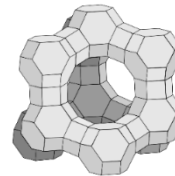
SUCRES FRUCTOSE VERS 5-HMF

● La réaction chimique :



● Catalyse acide de Brønsted :

- *Homogène* : HCl, APTS,...
- *Hétérogène* : **zéolithes**, résines,...

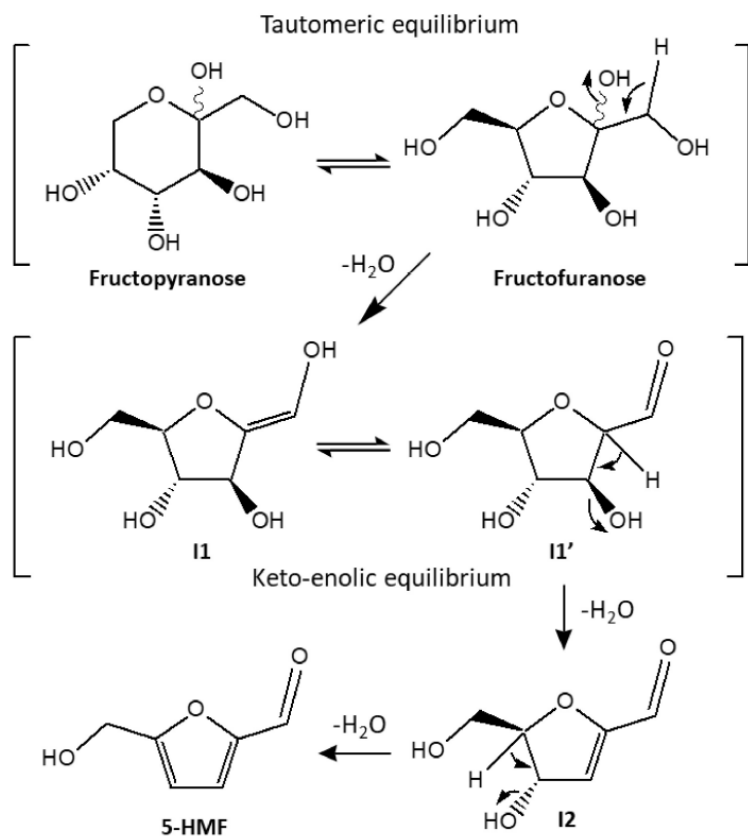


● Solvant :

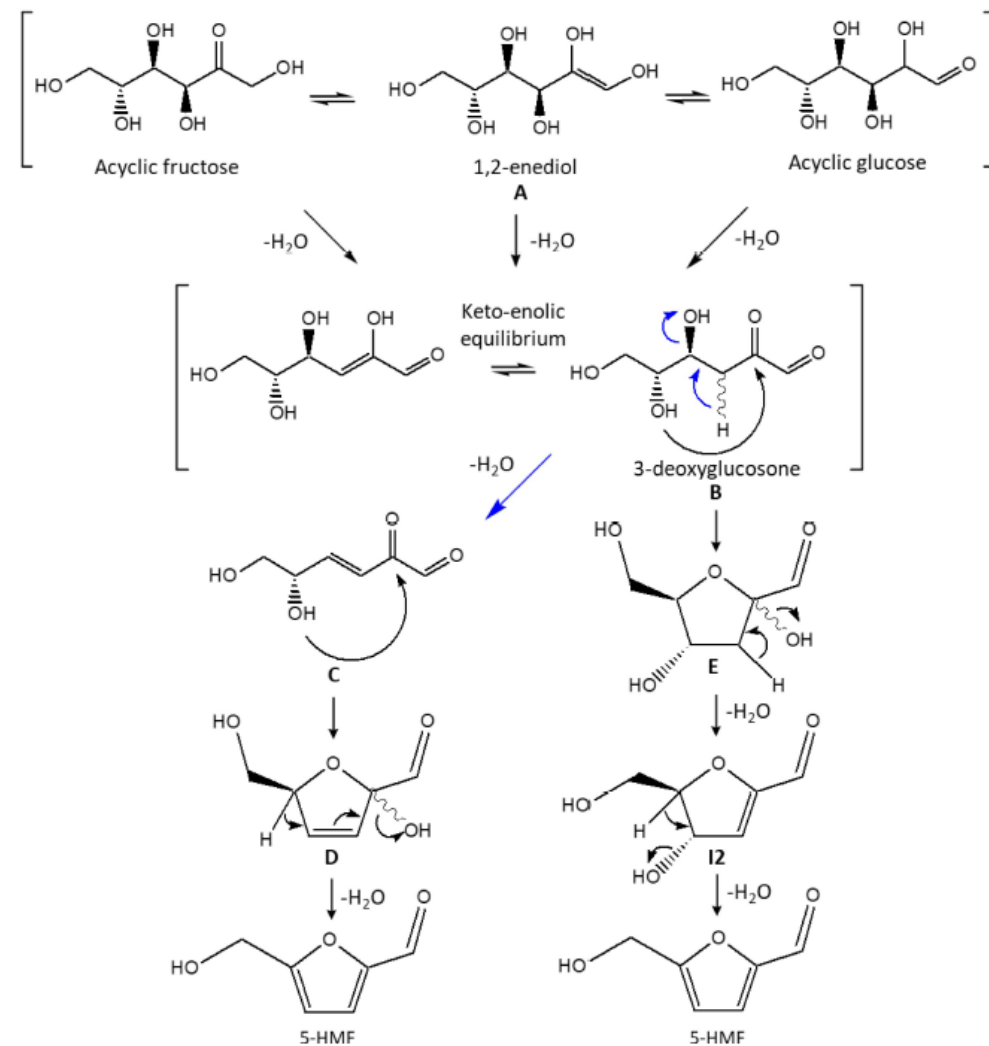
- On évite l'eau pour limiter la réaction de réhydratation du 5-HMF (acides lévulinique et formique)
- Solvants polaires aprotiques préférables (**DMSO**, GVL, NMP...)

MÉCANISME RÉACTIONNEL : CYCLIQUE OU ACYCLIQUE ?

Cyclique (Intermédiaires cycliques seulement)



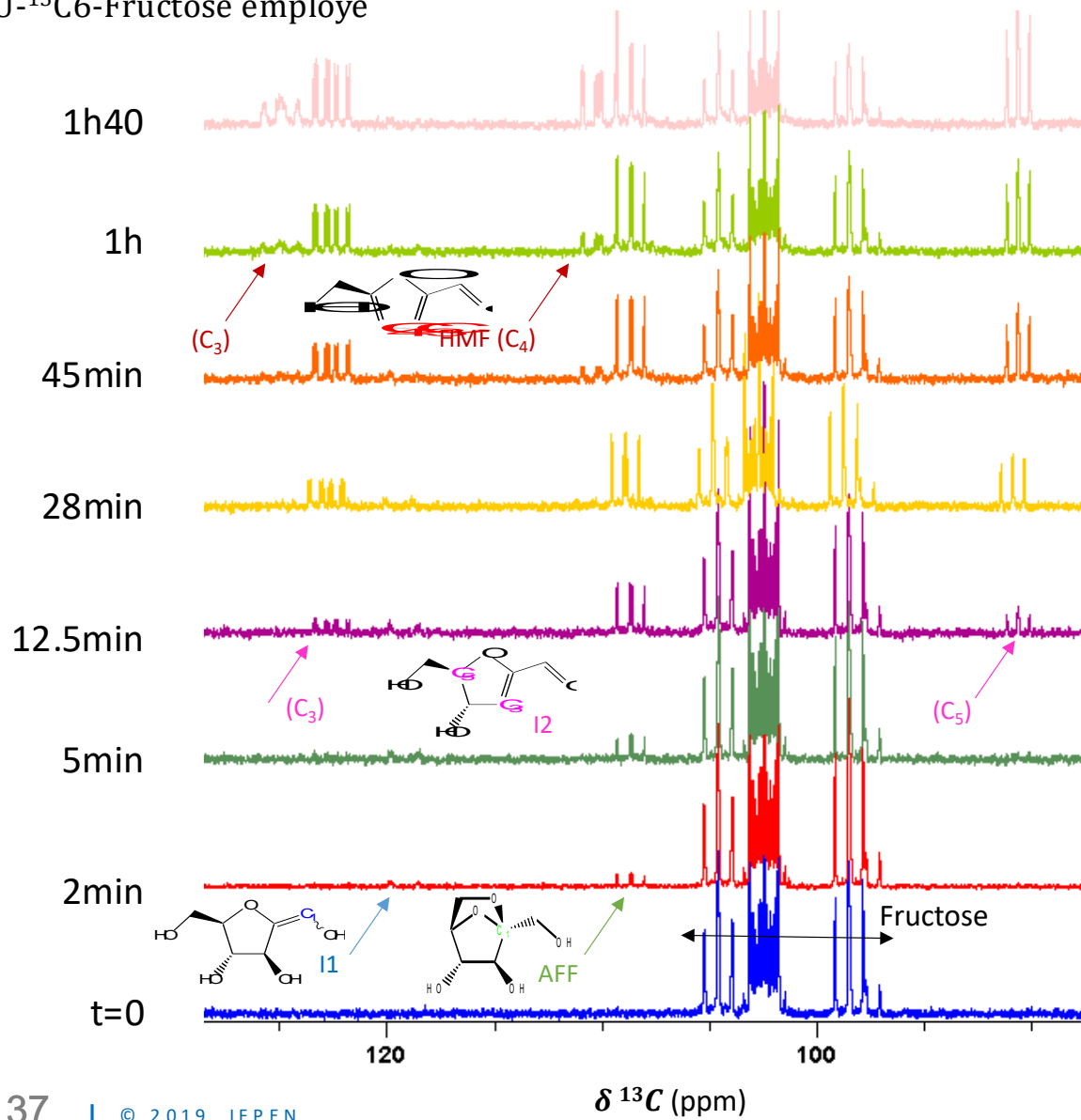
Acyclique (Intermédiaires clés acycliques)



IDENTIFICATION DES INTERMÉDIAIRES PAR ^{13}C RMN

ÉNERGIES NOUVELLES

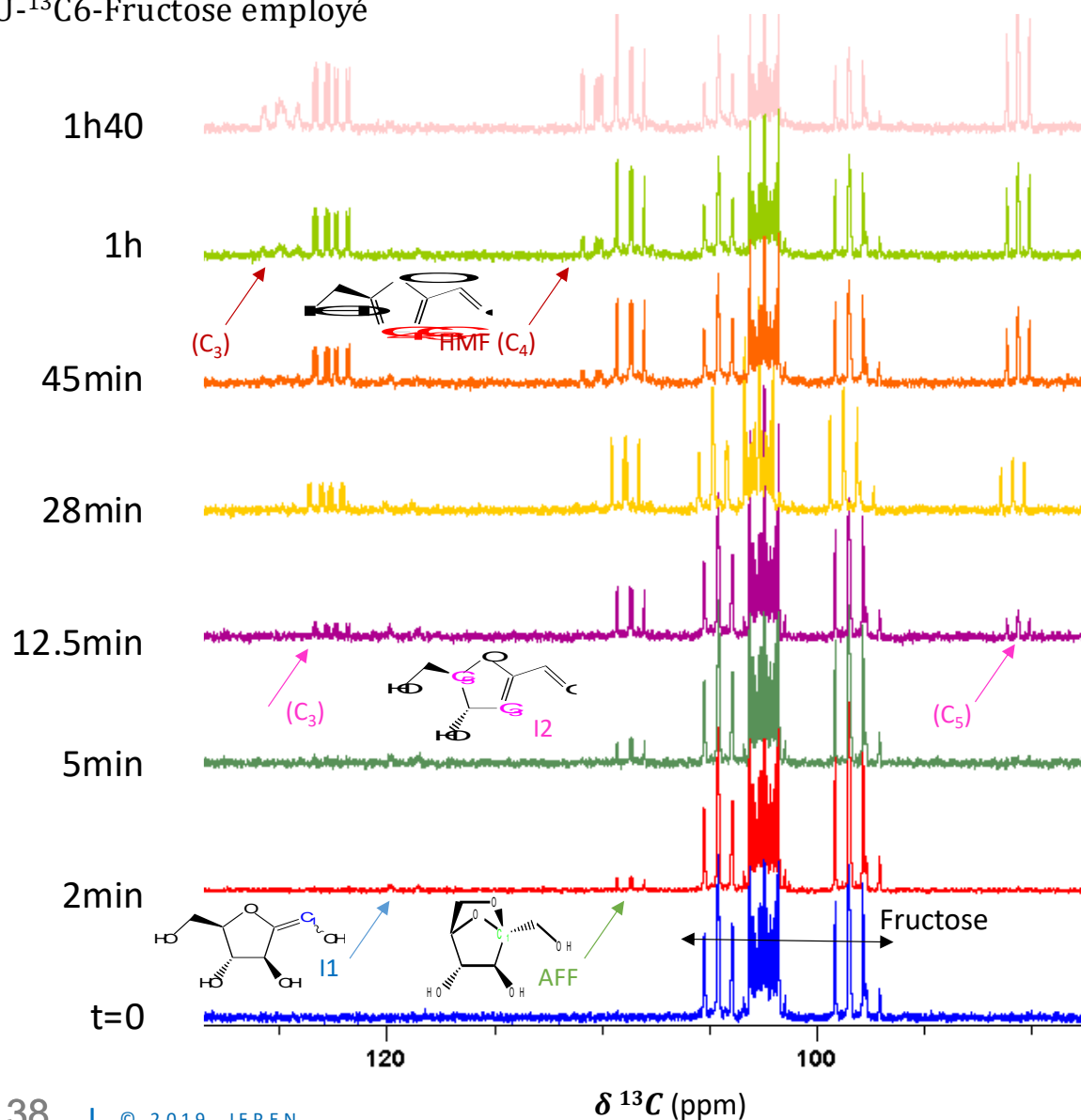
*U- ^{13}C -Fructose employé



IDENTIFICATION DES INTERMÉDIAIRES PAR ^{13}C RMN

ÉNERGIES NOUVELLES

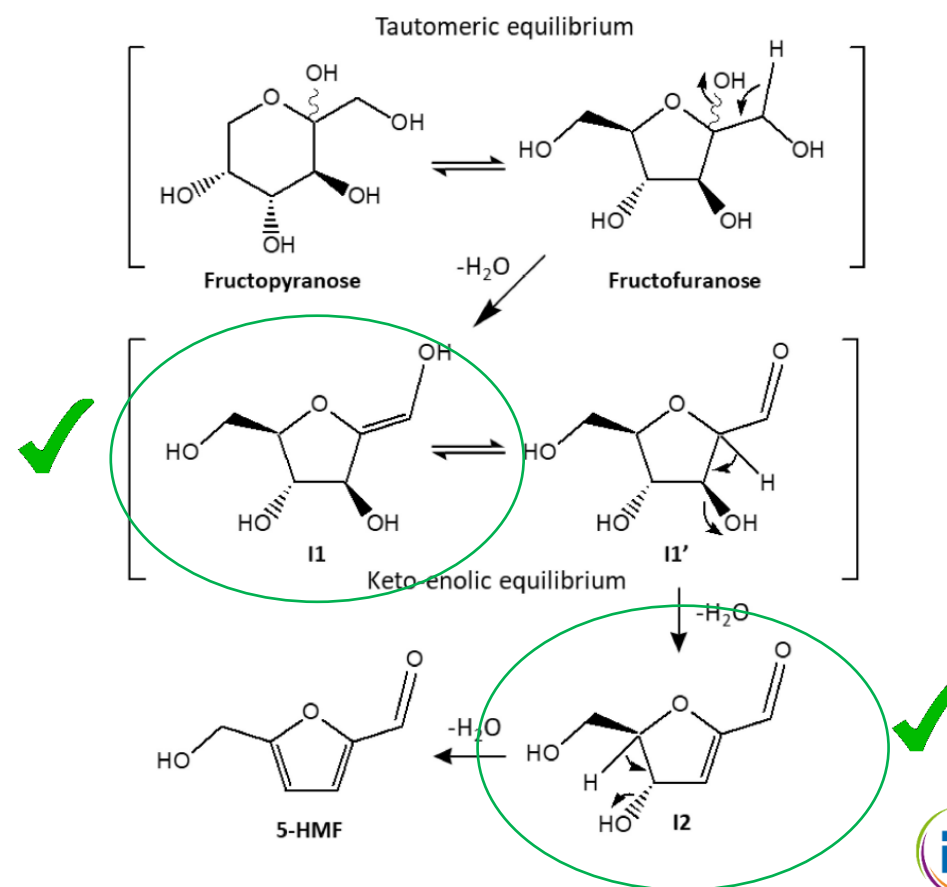
*U- ^{13}C 6-Fructose employé



Espèces détectées :

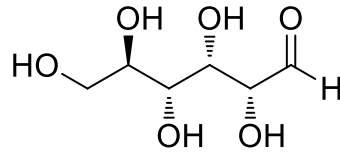
- Intermédiaires I1 and I2 vers 5-HMF
- Espèce transitoire AFF

Mécanisme Cyclique

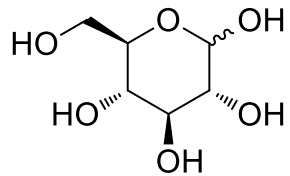


POURQUOI LE FRUCTOSE ET PAS LE GLUCOSE ?

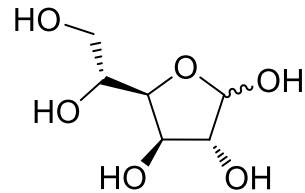
● Formes du glucose:



Forme linéaire
< 0.25 %

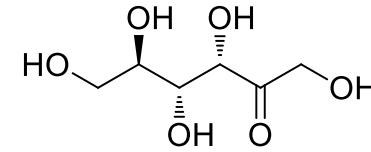


Formes pyranose
99+ %

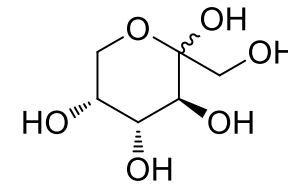


Formes furanose
Traces

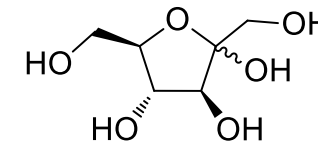
● Formes du fructose:



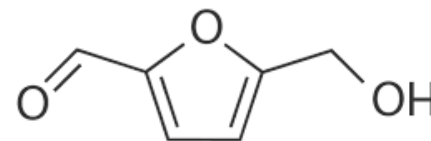
Forme linéaire
Traces



Formes pyranose
75 %

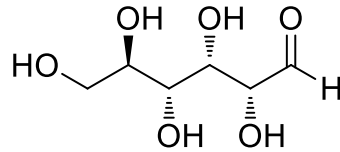


Formes furanose
25 %

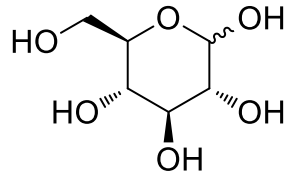


POURQUOI LE FRUCTOSE ET PAS LE GLUCOSE ?

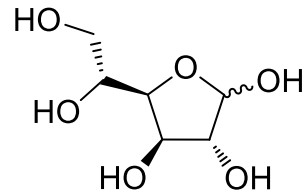
● Formes du glucose:



Forme linéaire
< 0.25 %

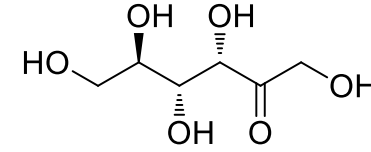


Formes pyranose
99+ %

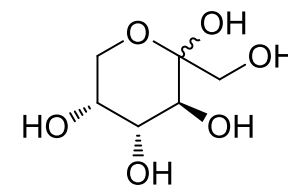


Formes furanose
Traces

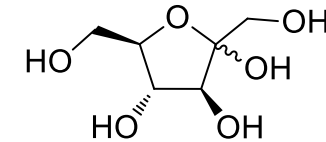
● Formes du fructose:



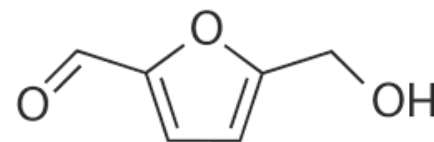
Forme linéaire
Traces



Formes pyranose
75 %

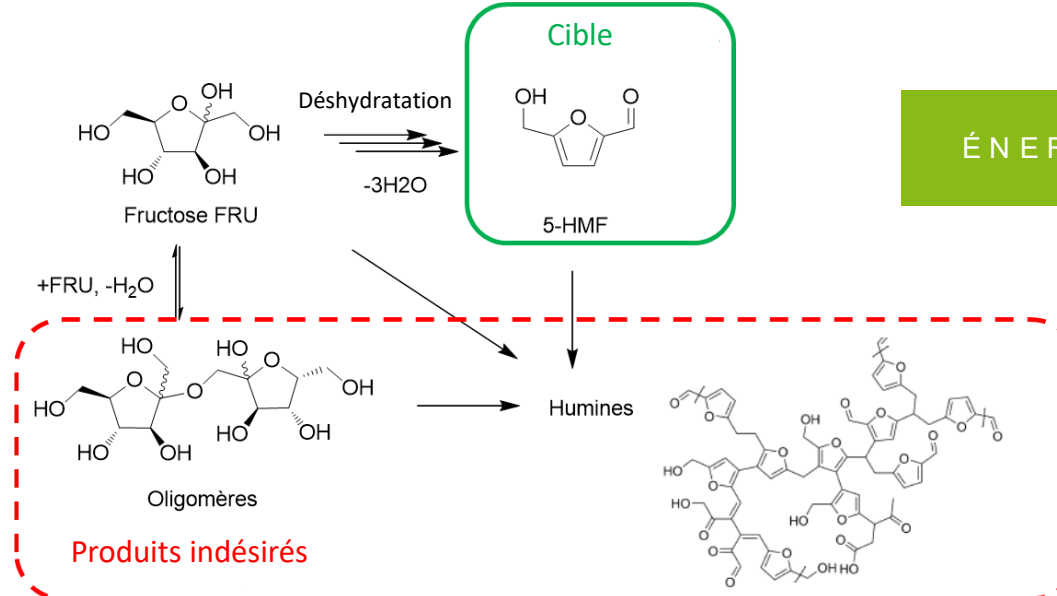


Formes furanose
25 %



OPTIMISER LA SYNTHÈSE

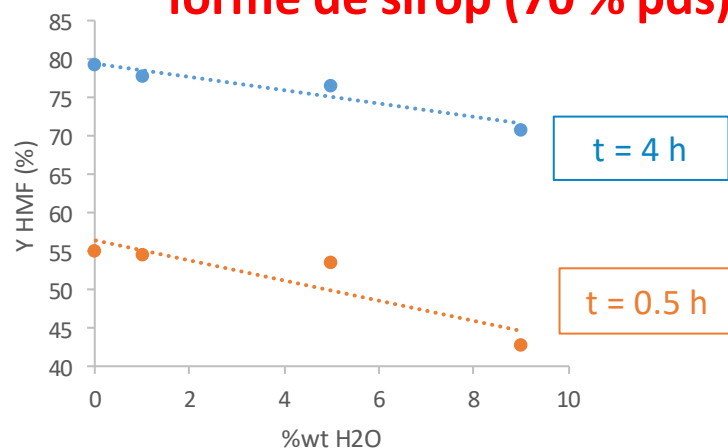
- La réaction chimique :
(cible 80 % de rendement)



● Problème 2 : la concentration

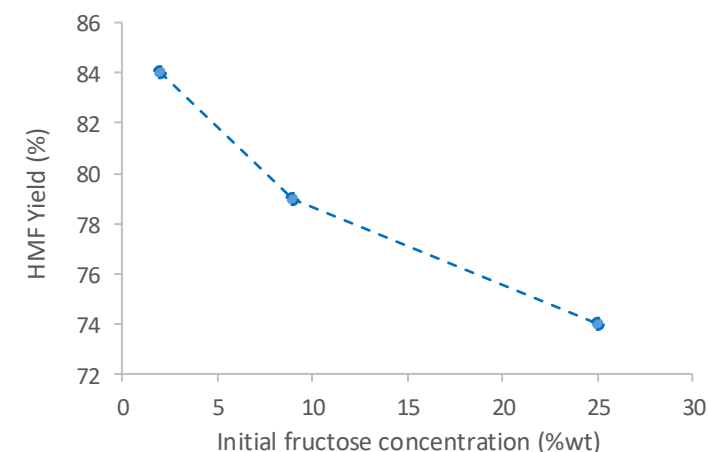
● Problème 1 : l'eau

- L'eau dégrade les rendements...
- ... mais le fructose est fourni sous forme de sirop (70 % pds) dans l'eau!



Réaction batch
120 °C

- L'application industrielle nécessite des titres élevés en 5-HMF (≥ 20 % pds)
- ... mais les concentrations élevées mènent à davantage d'indésirables (réactions d'ordre 2)!

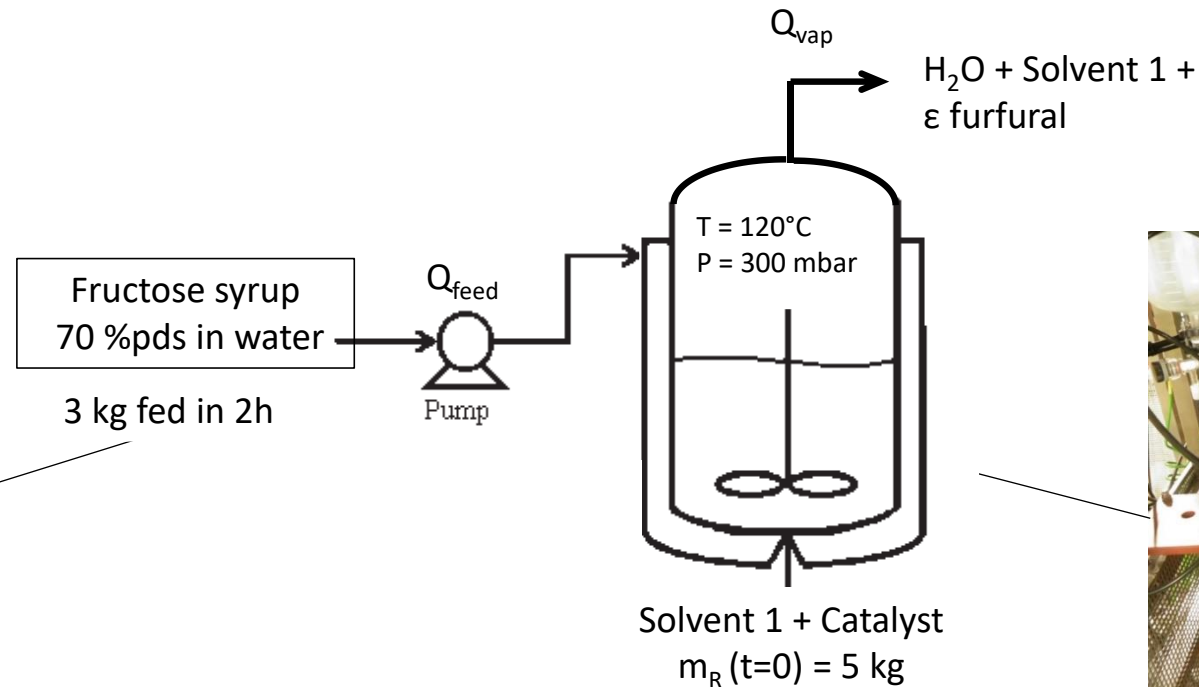


DISTILLATION RÉACTIVE EN MODE FED-BATCH

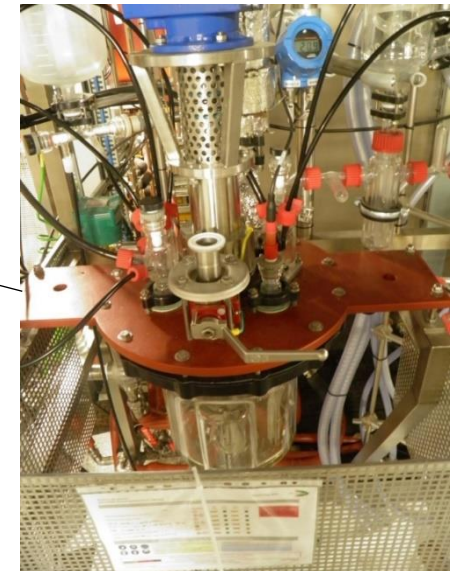
- Injection directe de la solution aqueuse dans le réacteur avec extraction en continu de l'eau par distillation
 - Mode Fed-batch : 2h d'ajout, 2h de réaction



Ampoules de coulée



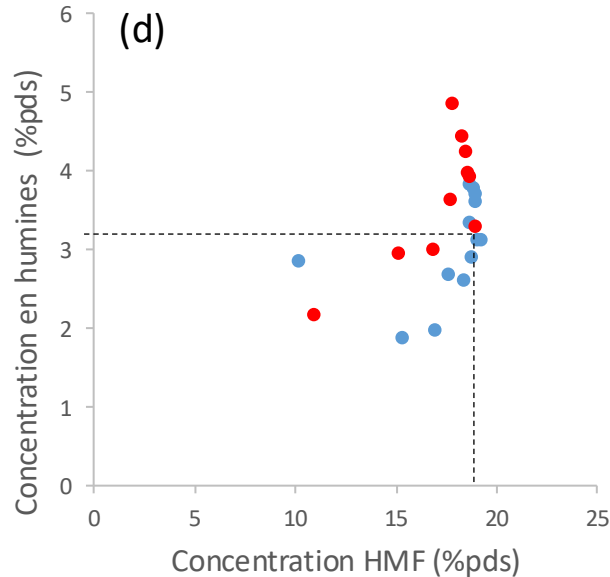
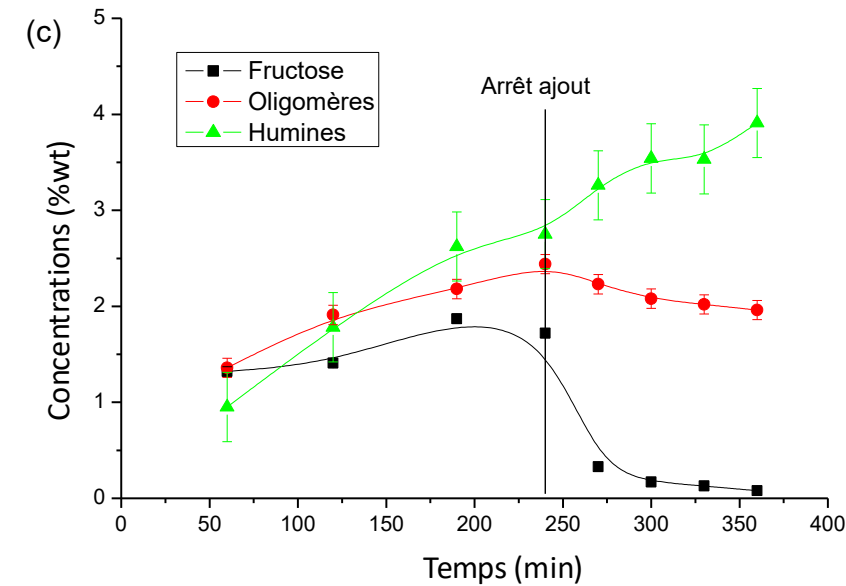
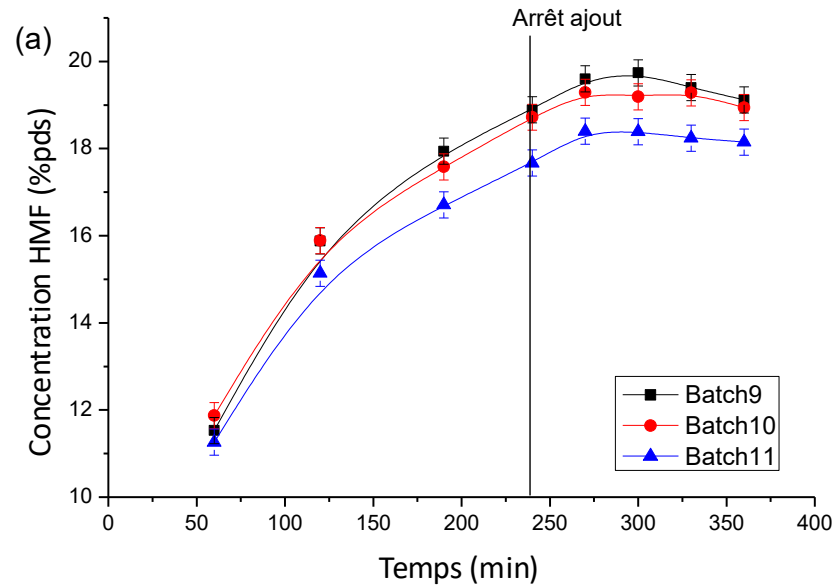
Equivalent [FRU] = 35 %pds



Réacteur 10 L

DISTILLATION RÉACTIVE : ÉVOLUTION DES COMPOSITIONS

ÉNERGIES NOUVELLES



● [Fructose] < 2 % pds mais [HMF] \approx 20 % pds

● Optimisation par compromis entre

- Conversion des oligomères et du fructose
- Dégradation des oligomères et 5-HMF

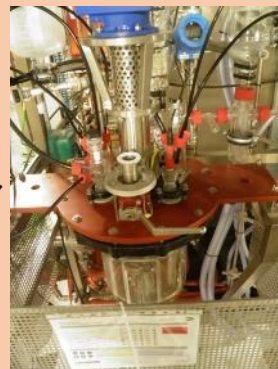
● Glucose non converti dans ces conditions réactionnelles

82 % rendement
[HMF] \approx 20 % pds

Scale-up vers un procédé industriel



200 g



5 kg



500 kg



1+kt/y ?

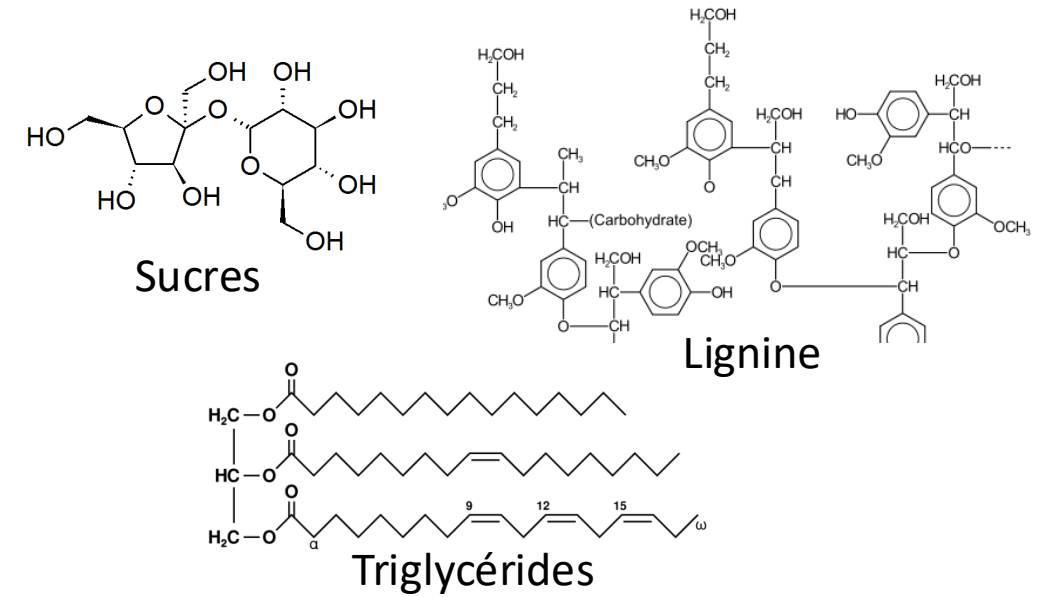
CONCLUSION

● Biomasse vers chimie :

- Différentes biomasses (1G vs. 2G)
- Différentes molécules

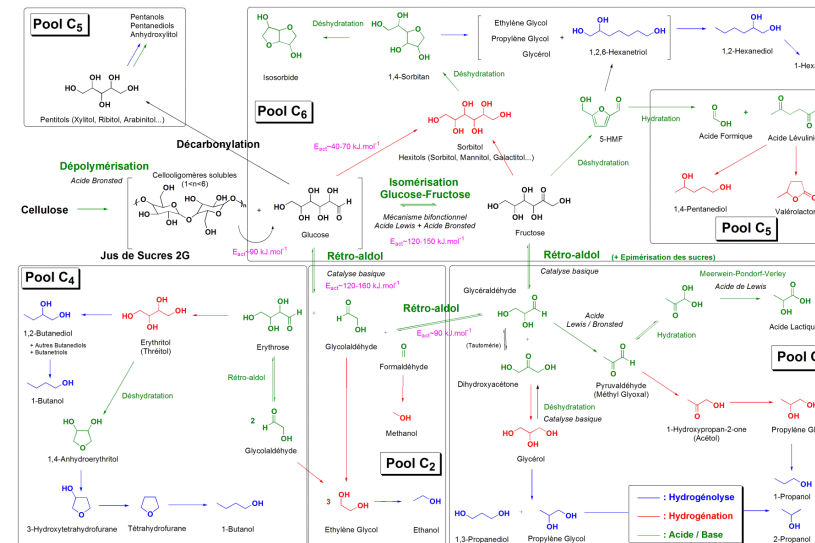
● Objectifs :

- Diversifier les ressources
- Localiser les productions
- Nouvelles fonctionnalités



● Conversion des sucres :

- Une réactivité riche mais complexe
- Le bon sucre pour la bonne molécule
- Nécessité de maîtriser les rendements
 - Eviter les sous-produits
 - Via la catalyse
 - Via le procédé





TRANSFORMATION DES SUCRES ISSUS DE LA BIOMASSE EN PRODUITS CHIMIQUES POUR L'INDUSTRIE

KIM LARMIER

KIM.LARMIER@IFPEN.FR



Innovater les énergies

Retrouvez-nous sur :

 www.ifpenergiesnouvelles.fr

 @IFPENinnovation

