



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

KIM LARMIER

KIM.LARMIER@ifpen.fr





Institut Public
R&I

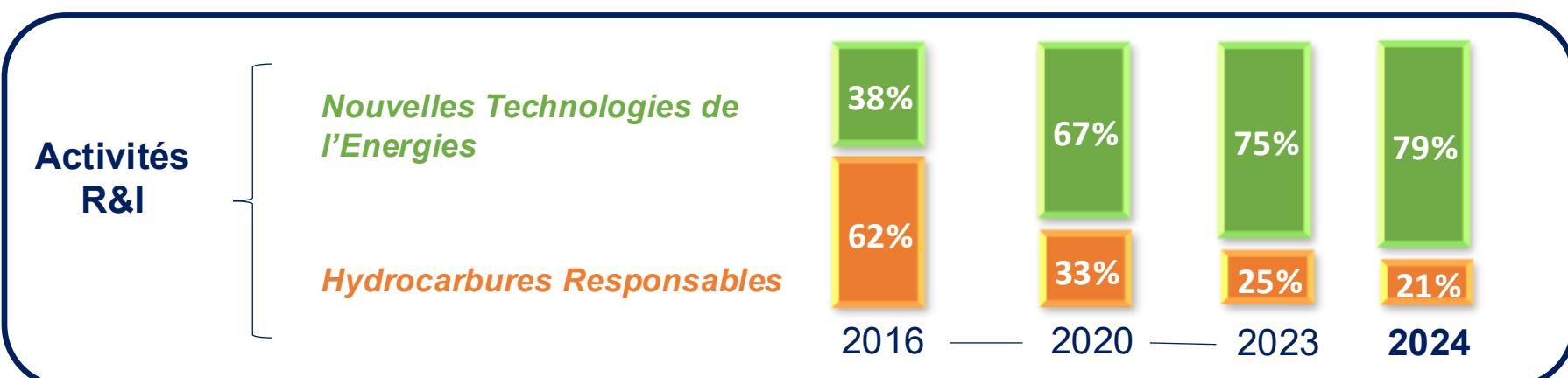
Centre de
Formation

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



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 stratégique 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

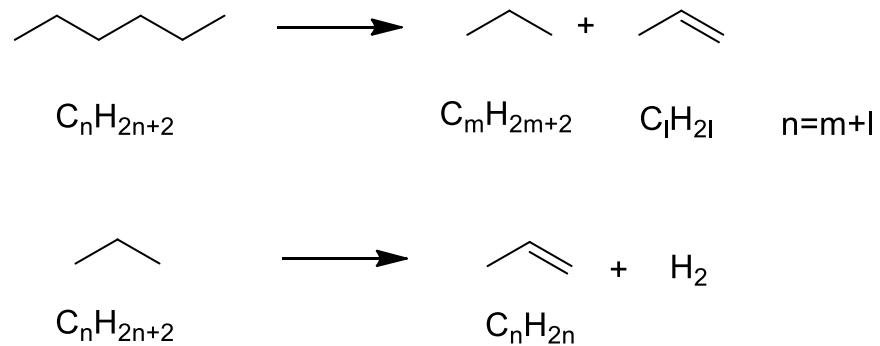
HYDROCARBURES RESPONSABLES

- Carburants
- Pétrochimie
- Traitement du gaz naturel

Recherche fondamentale : le socle commun pour l'innovation future

● Pétrochimie : vapocraquage

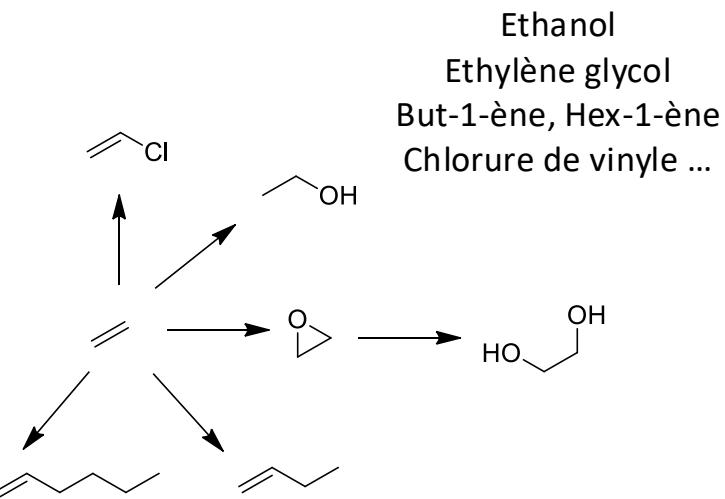
- Charge naphta (C_4-C_{10} alkanes) ou éthane (C_2 ex-gaz de schistes)
- Conditions: $T = 700 \text{ }^{\circ}\text{C}$, basse pression, diluant eau (30-90 % pds)



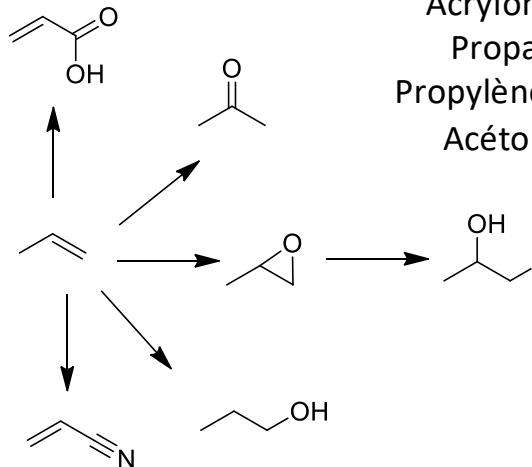
CO-PRODUITS ISSUS DU CRAQUAGE DU NAPHTA ET DE L'ÉTHANE

	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

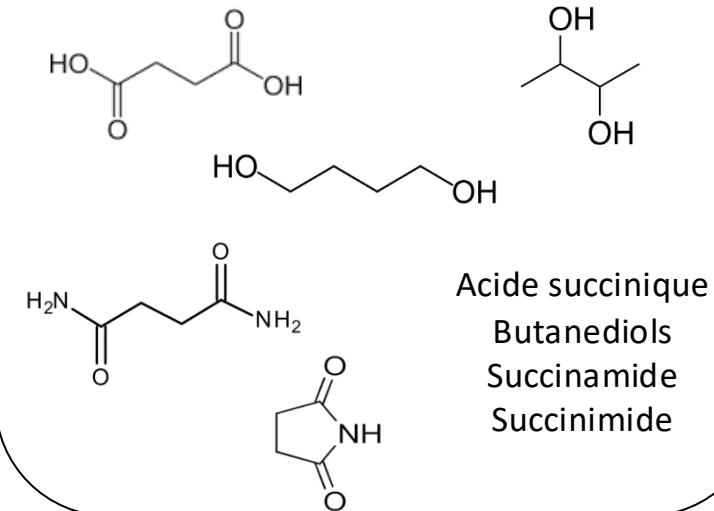


➤ Arbre Propylène (C₃)



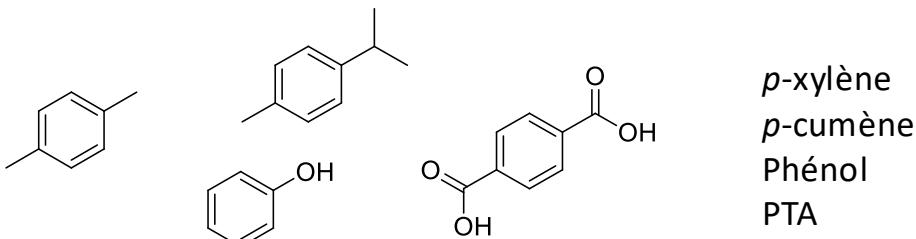
➤ Arbre C₄

Butane, Butènes, Butadiène



➤ Arbre aromatiques

B, T, X, EB

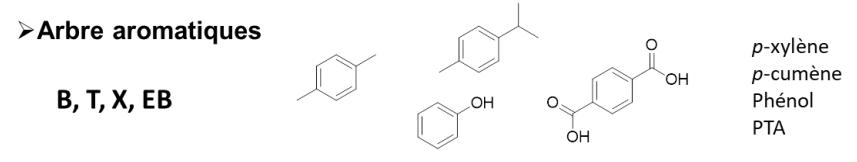
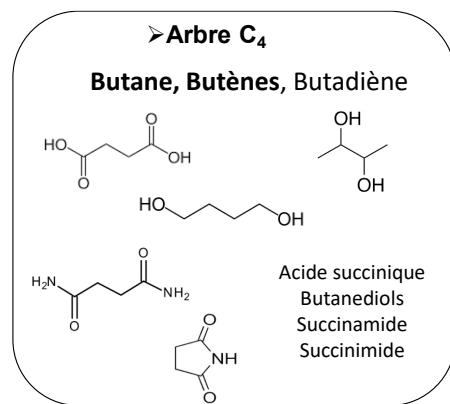
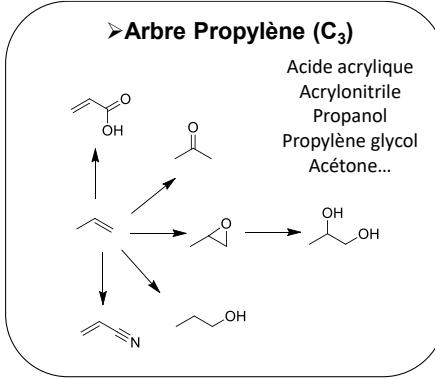
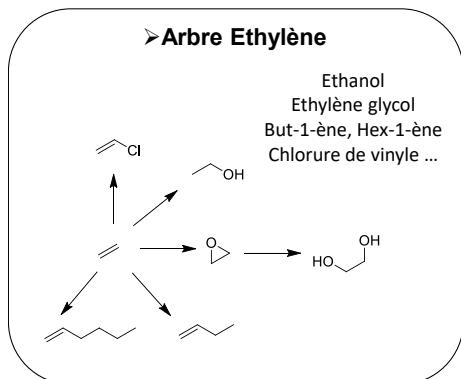


Applications principales :
Solvants, Intermédiaires
Monomères (PE, PP, PVC, PET...)

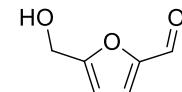
QUE PEUT-ON FAIRE AVEC DE LA BIOMASSE ?

ÉNERGIES NOUVELLES

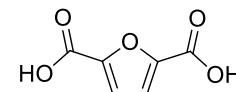
Ressources alternatives au vapocraqueur



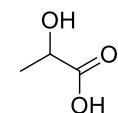
Nouvelles molécules, nouvelles fonctionnalités



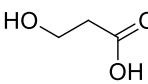
5-HydroxyMethylFurfural (HMF)



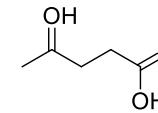
2,5-FuranDiCarboxylic Acid (FDCA)



Acide lactique



Acide 3-hydroxypropanoïque



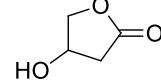
Acide lévulinique

Composés furaniques

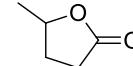
Acides

Lactones

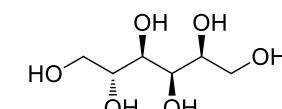
Dérivés de sucres



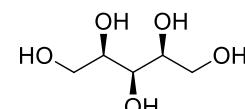
3-Hydroxybutyrolactone



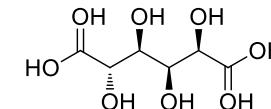
Gamma-valérolactone



Sorbitol



Xylitol



Acide glucarique

QUELLE BIOMASSE? QUELLES MOLÉCULES

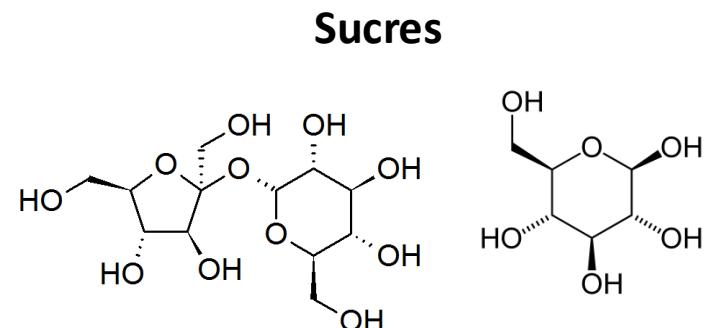
NEW ENERGIES

Biomasse « 1G » :

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



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



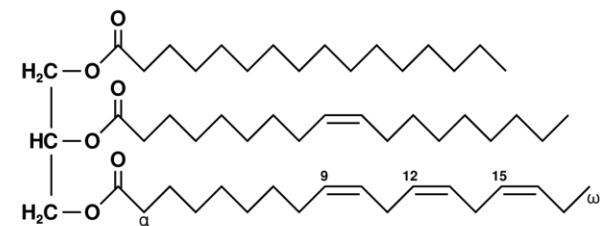
Saccharose, glucose, fructose...

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 » :

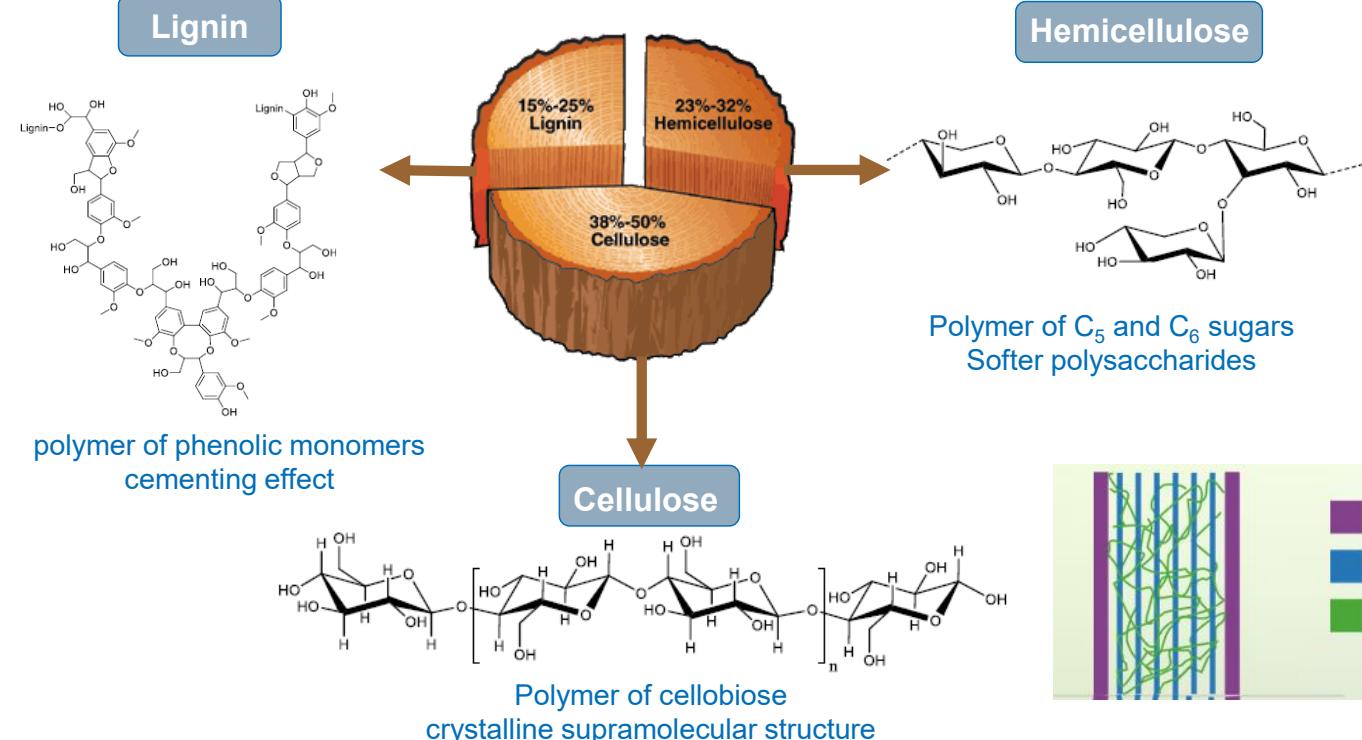
● Cultures dédiées à courtes rotations



● Résidus agricoles et forestiers



Biomasse lignocellulosique = « sucres + lignine »

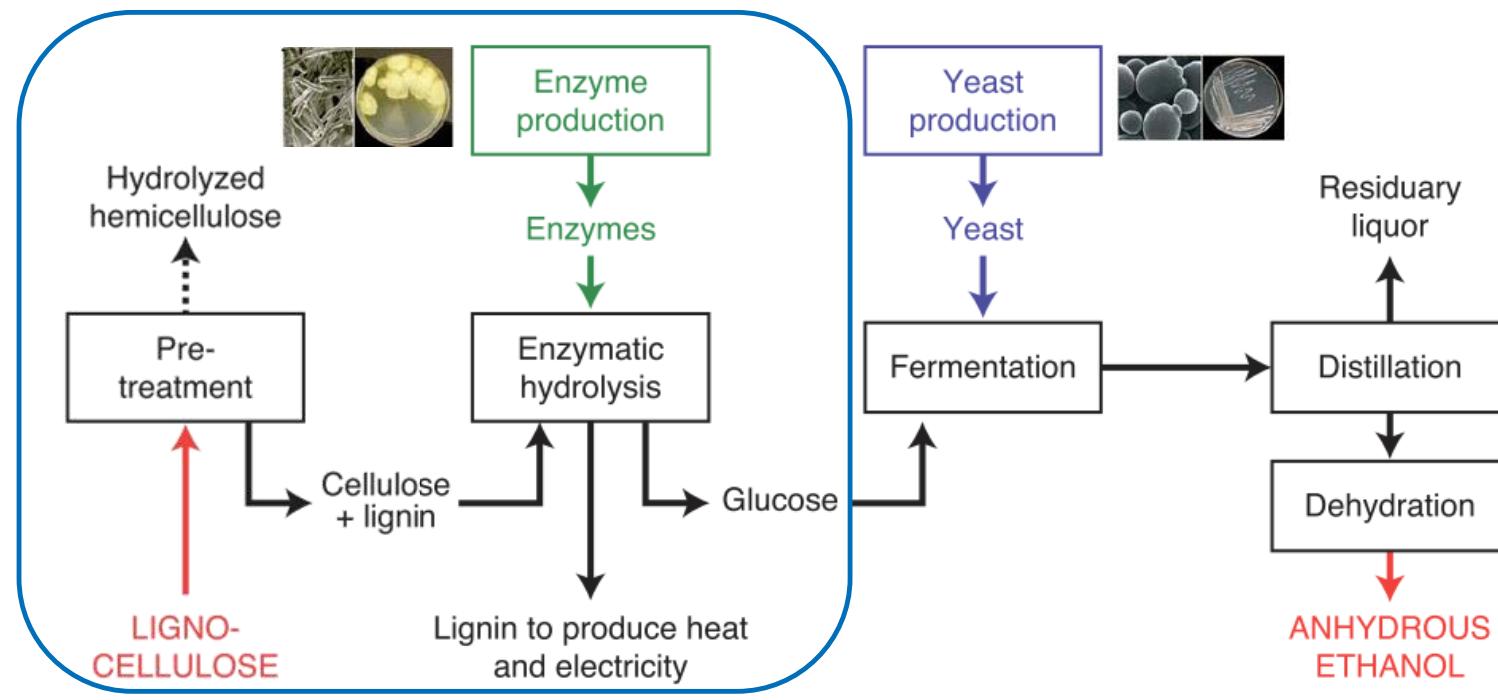


15-20 MJ/Kg, H/C ~ 1-1.5, O/C ~ 0,4-0,6 (mass of oxygen ~ 50%)

COMMENT EXTRAIRE LES SUCRES DE LA BIOMASSE 2G ?

● Projet Futurol

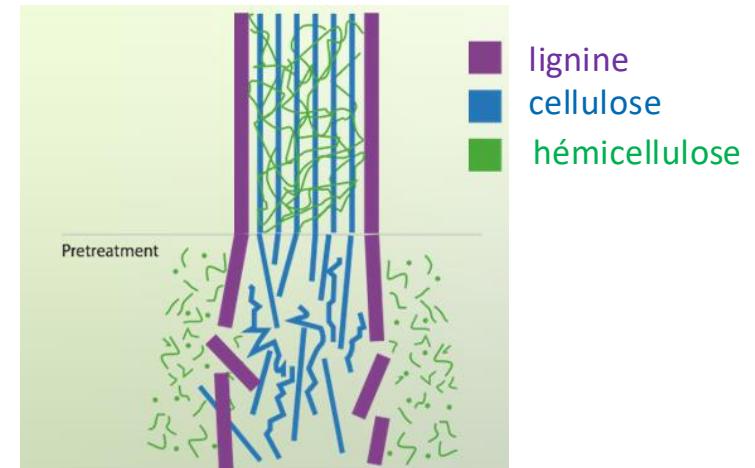
● Nécessité d'un « fractionnement » chimique de la biomasse



Challenges for enzymatic hydrolysis

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

Prétraitement : explosion à la vapeur



Hydrolyse enzymatique : cocktail d'enzymes (cellulases)

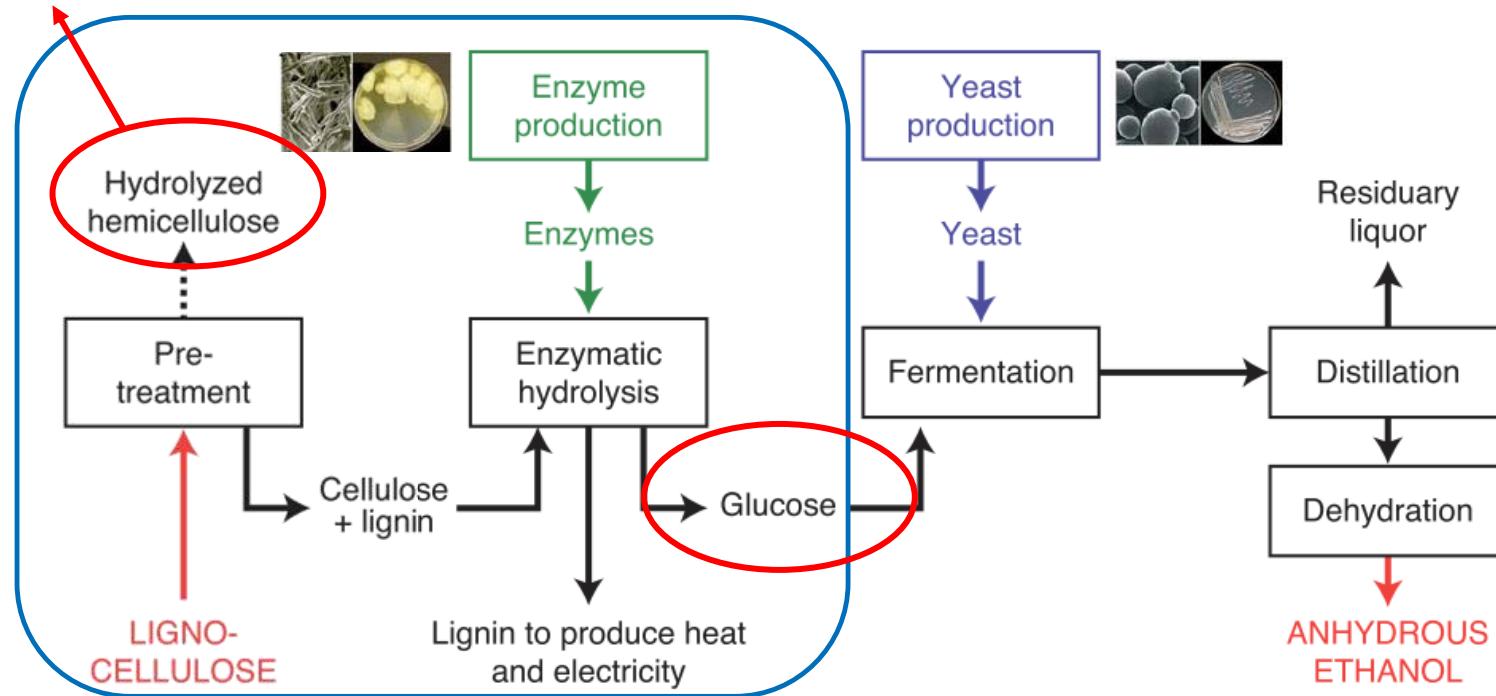
Fermentation : *Saccharomyces cerevisiae* (levure)

COMMENT EXTRAIRE LES SUCRES DE LA BIOMASSE 2G ?

● Projet Futurol

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

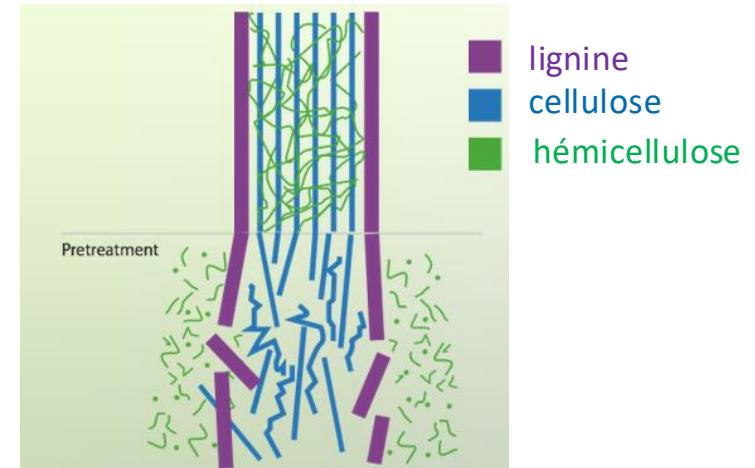
Xylose et glucose



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)

● 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

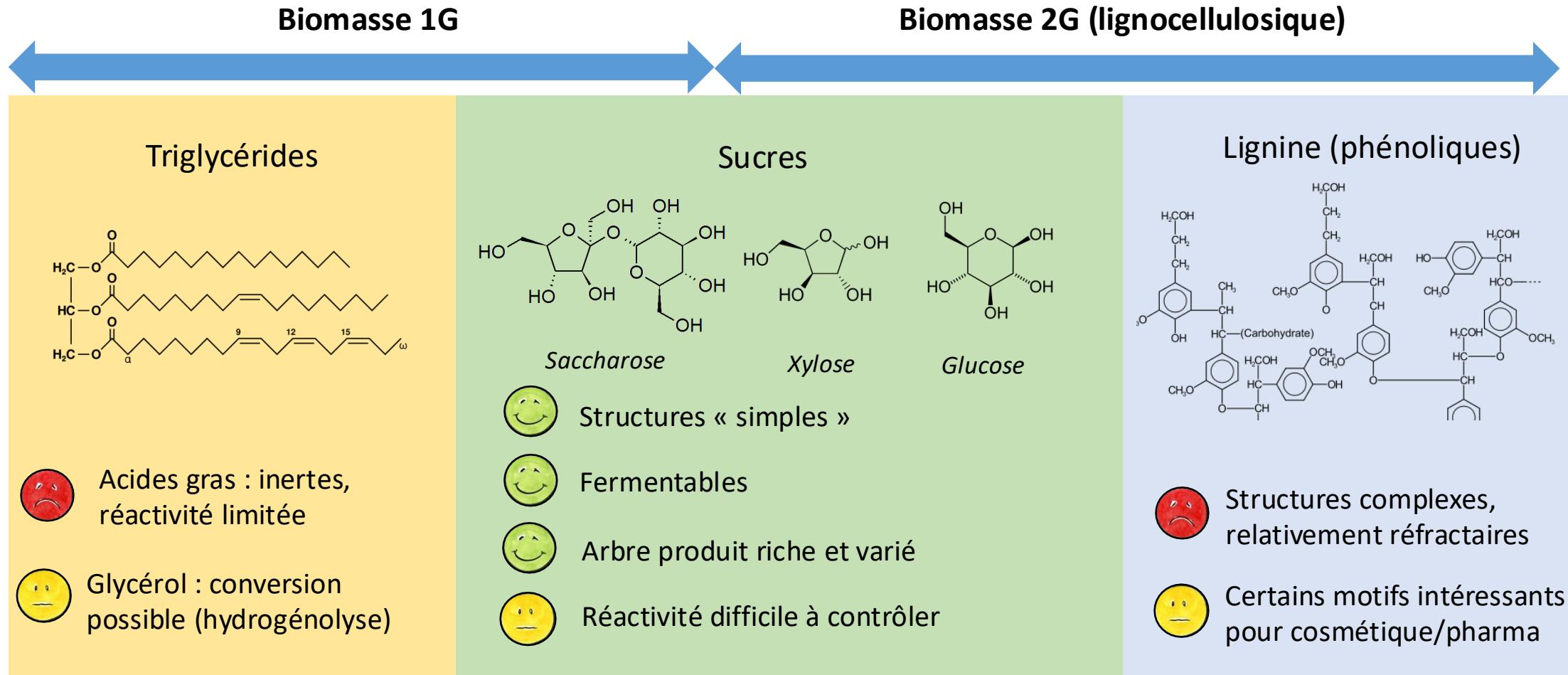
- Développement de molécules avec de nouvelles fonctionnalités
- Simplification de certains schémas de fabrication (nouveaux intermédiaires)

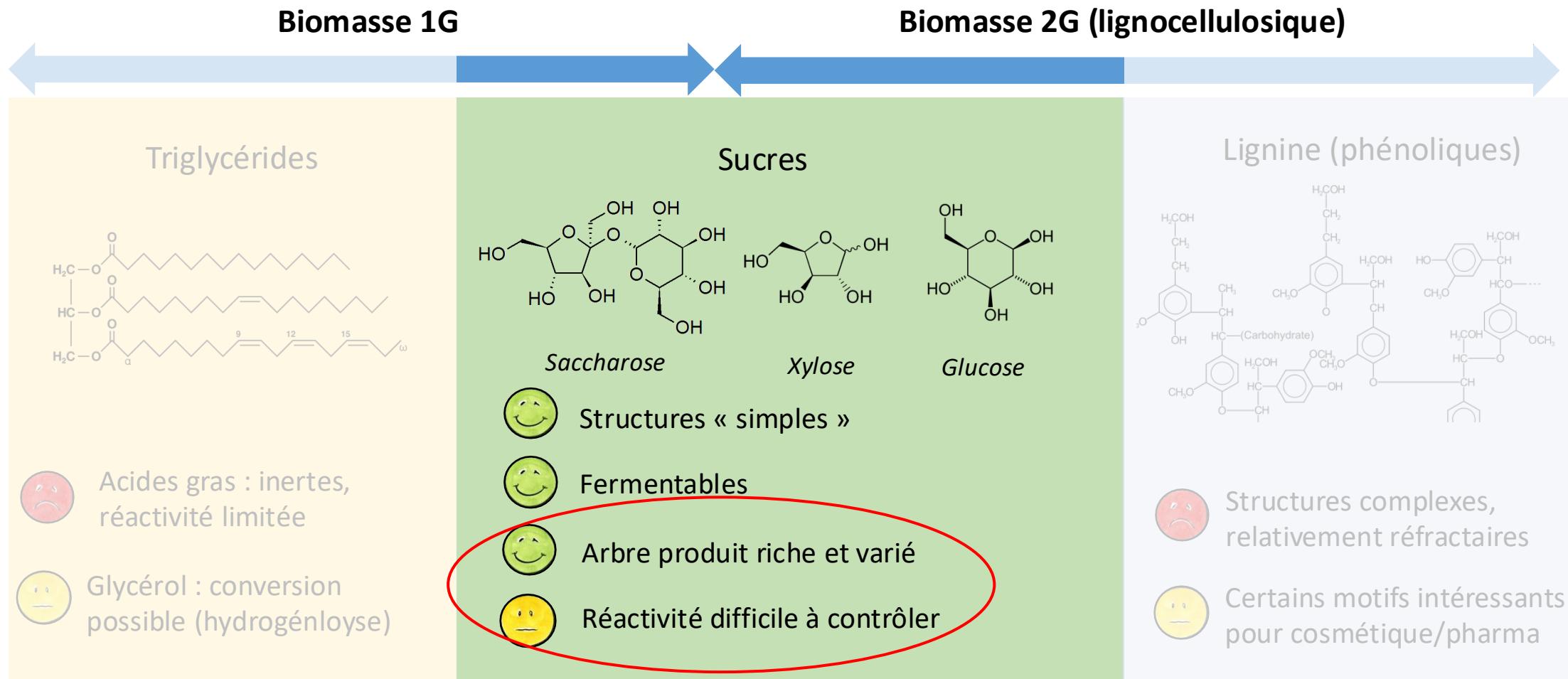
● Logique de création d'emplois et de (re)localisation de productions industrielles

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

QUELLE PARTIE DE LA BIOMASSE UTILISER ?

ÉNERGIES NOUVELLES



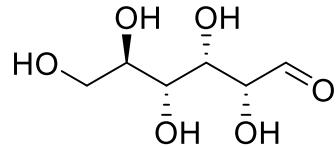


- Définition : monosaccharide $C_n(H_2O)_n$ avec $7 \geq n \geq 3$ (« carbohydrate » en anglais)

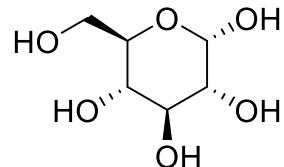
- Jusqu'à 5 formes tautomères en équilibre!

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

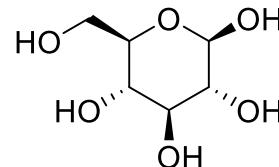
Glucose ($n = 6$)



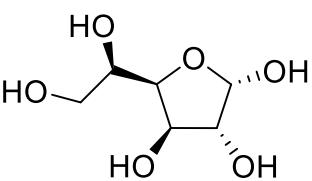
Forme linéaire (< 0.25 %)



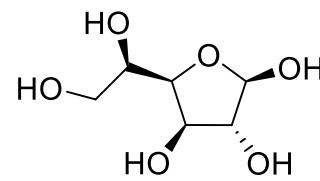
α -glucopyranose (36 %)



β -glucopyranose (64 %)

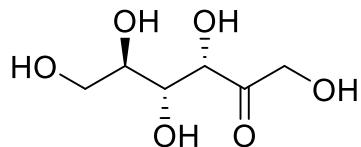


α -glucofuranose (Traces)

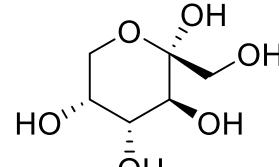


β -glucofuranose (Traces)

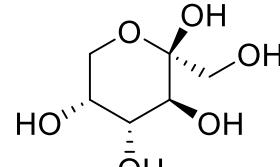
Fructose ($n = 6$)



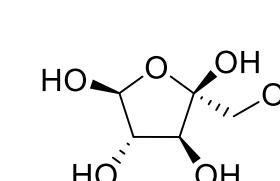
Forme linéaire (< 0.25 %)



α -fructofuranose (5 %)

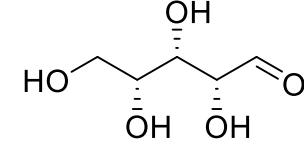


β -fructofuranose (20 %)

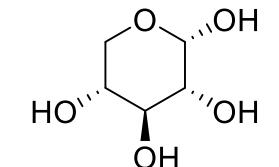


α -xylofuranose (< 1%)

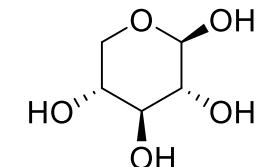
Xylose ($n = 5$)



Forme linéaire (< 1 %)



α -xylofuranose (35 %)



β -xylofuranose (65 %)

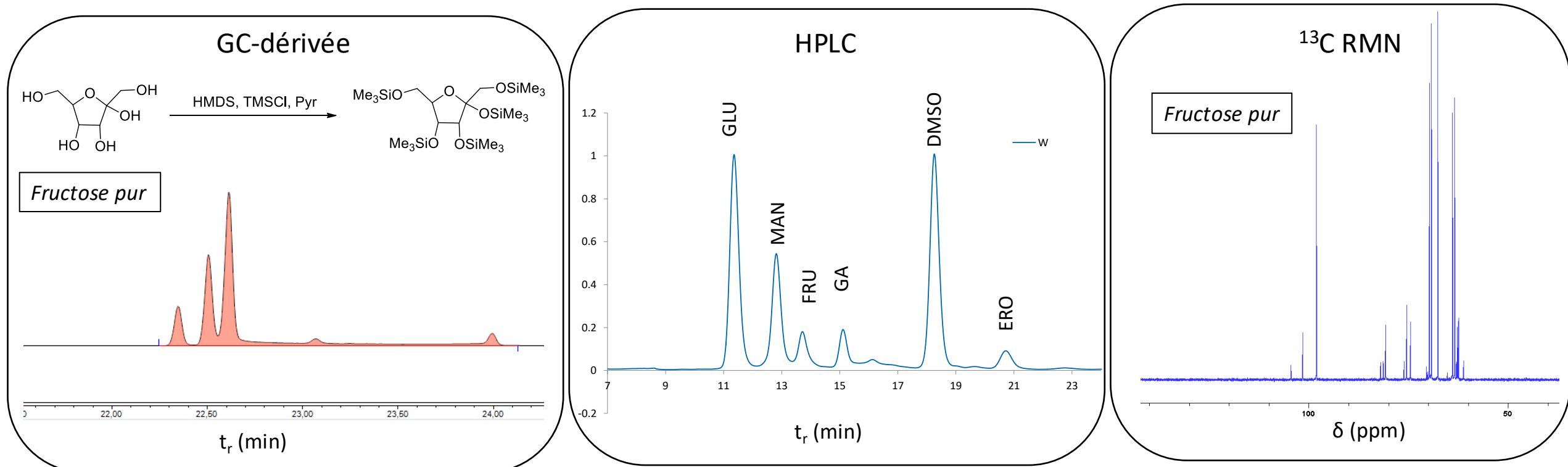
QU'EST-CE QUE C'EST QU'UN SUCRE ?

ÉNERGIES NOUVELLES

- Grosse différence avec les hydrocarbures : sucres notamment 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



- Grosse différence avec les hydrocarbures : sucres notamment instables en température

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



Solubles...



... goudrons...

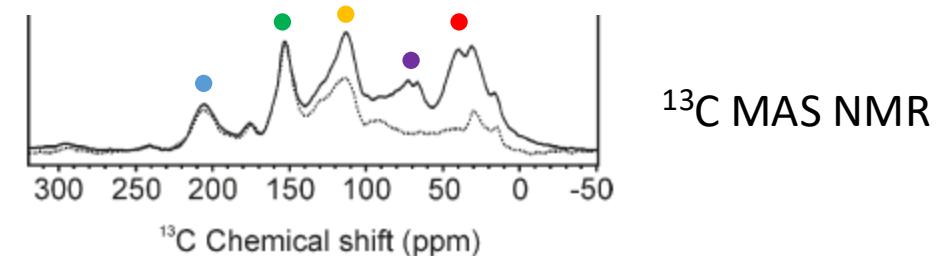
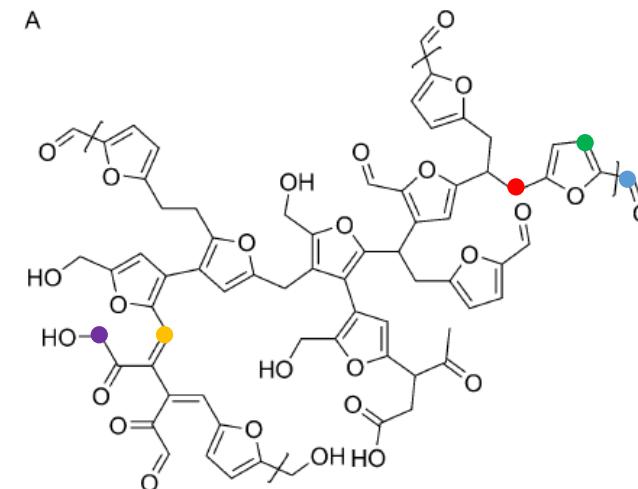


... ou solides.



« Coke très oxygéné » difficile à brûler...

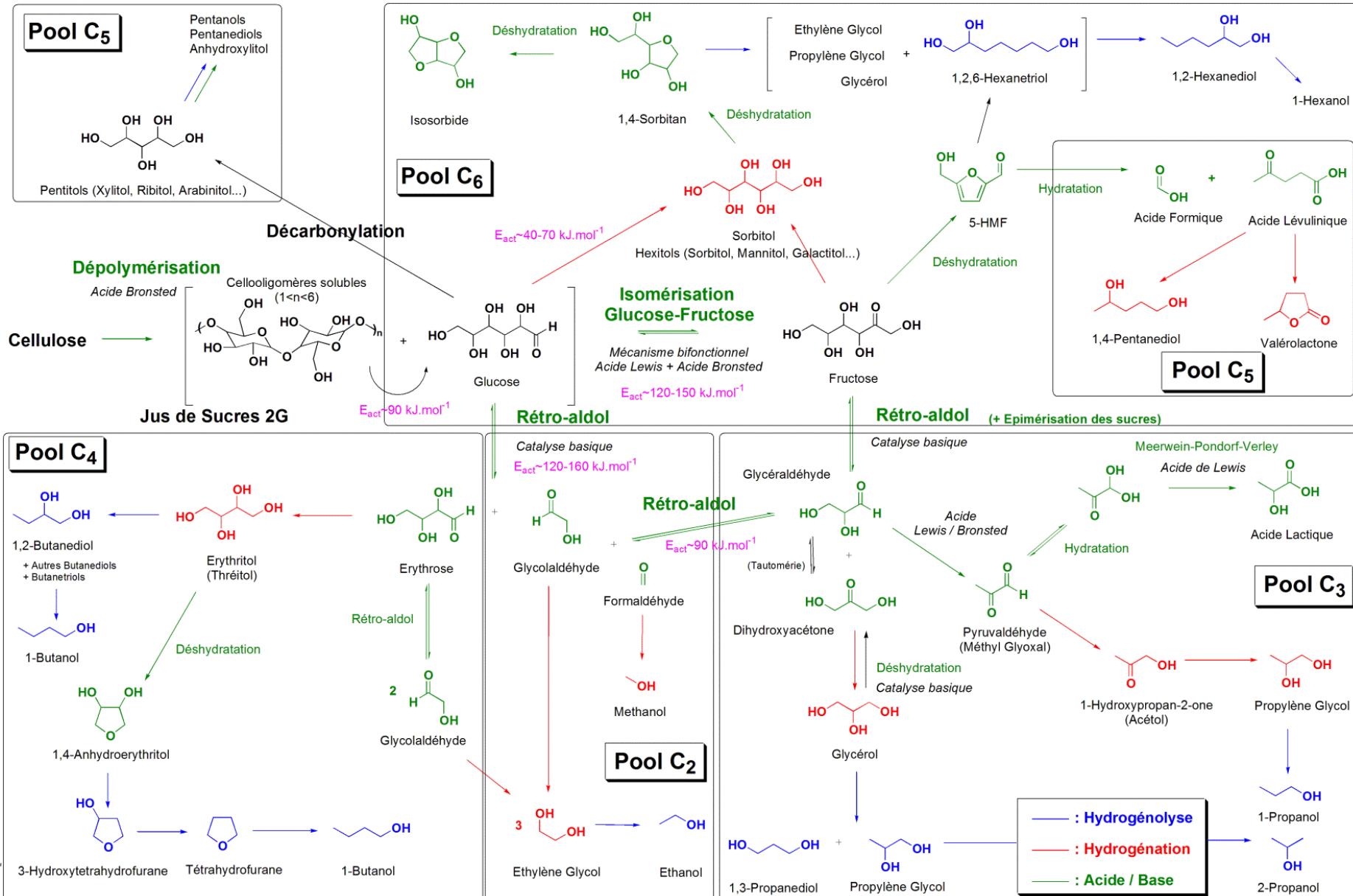
- Espèces polymériques de condensations furaniques et sucres (et intermédiaires de conversion)...



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

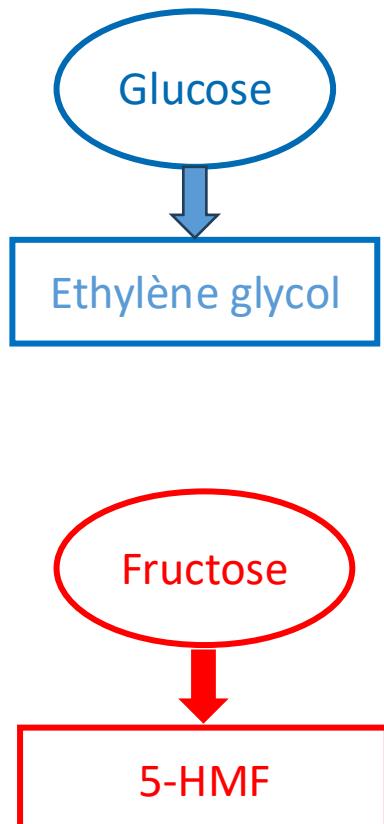
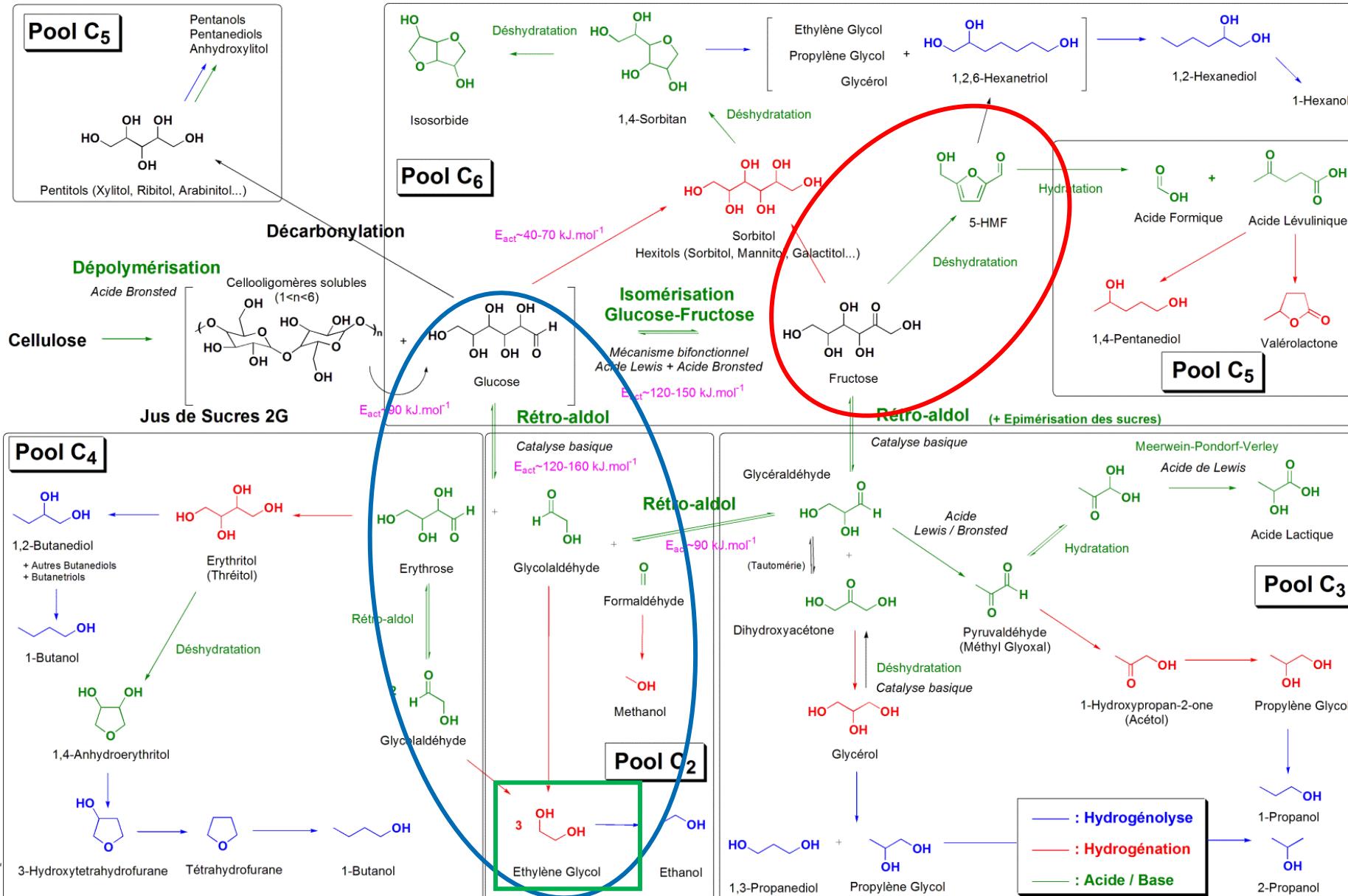
CONVERSION CHIMIQUE DES SUCRES : ARBRE PRODUIT

ÉNERGIES NOUVELLES



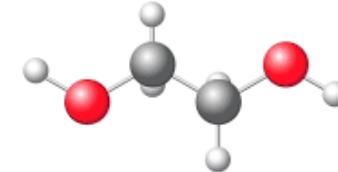
CONVERSION CHIMIQUE DES SUCRES : ARBRE PRODUIT

ÉNERGIES NOUVELLES



ETHYLÈNE GLYCOL BIOSOURCÉ

Ethylene glycol



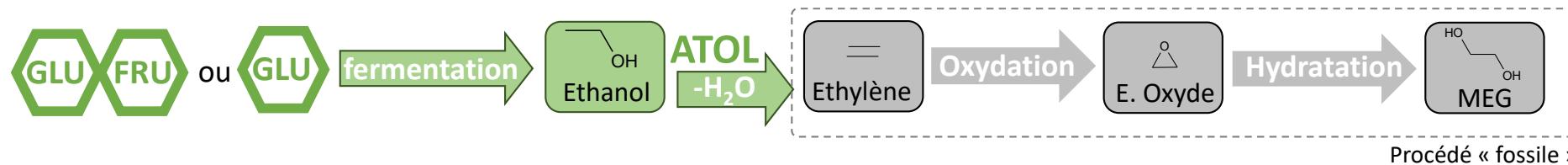
ÉNERGIES NOUVELLES

● Un grand produit industriel

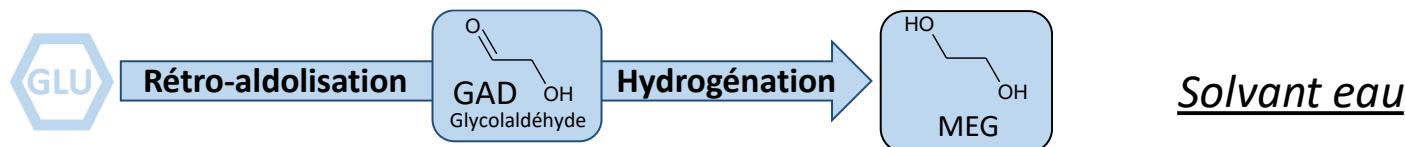
- Production de l'ordre de 50 Mt/an (2022), en forte croissance (30 Mt/an en 2014, 5-8 %)
- Utilisé comme antigel et monomère du PET

● Voies biosourcée ?

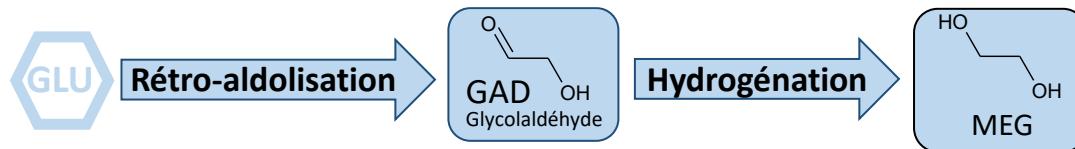
● Voie « Éthanol »



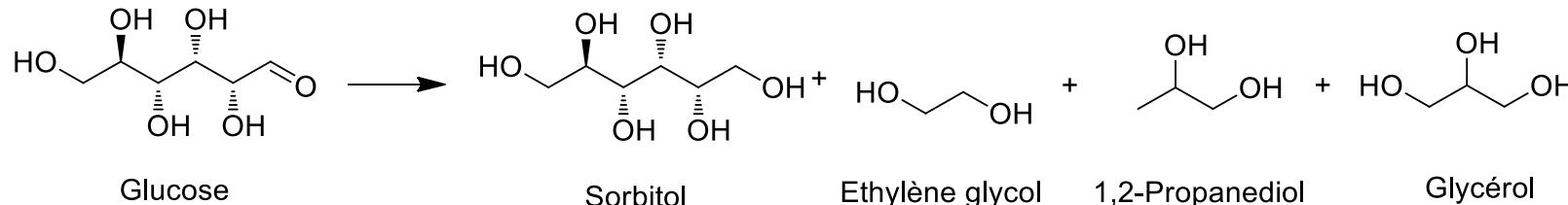
● Voie « Rétroaldolisation 1 étape »



● Voie « Rétroaldolisation 2 étapes »



- Hydrogénolyse de la cellulose ou du glucose :

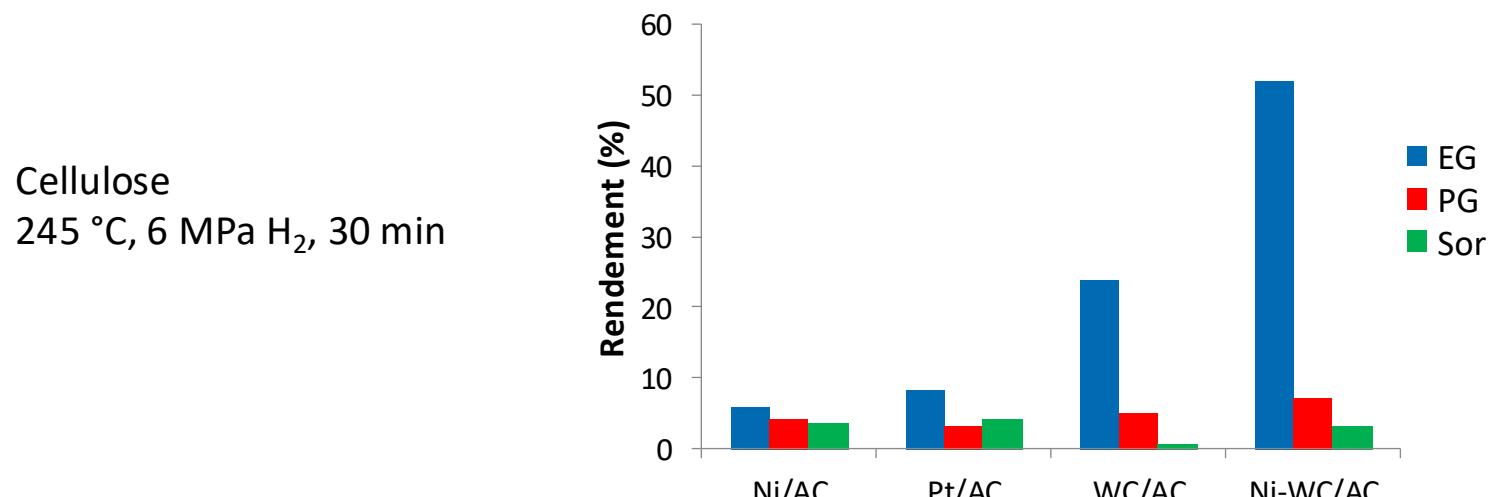


US1963997 : NiCrO₄, 275 °C, 200 bar H₂
US2209055 : Ni Raney, 150 °C, 140 bar H₂

- Problème : séparation difficile des glycols par distillation

Produit	1,2-PDO	1,2-butanediol	EG
T _{éb} (°C)	188	192	197

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

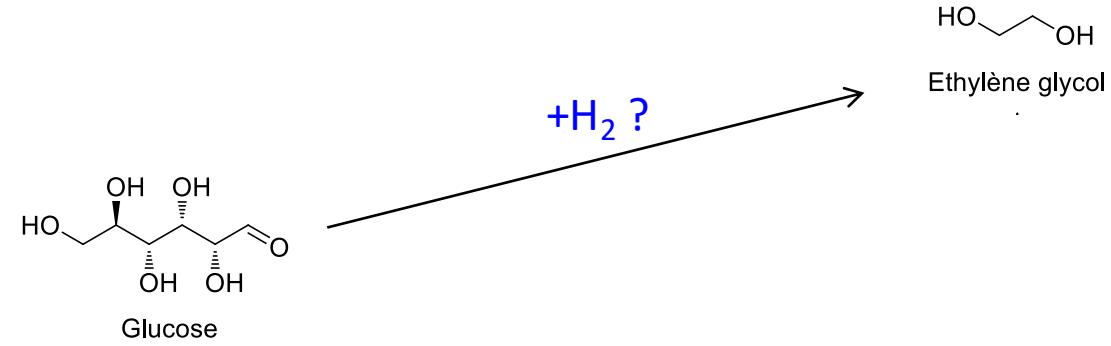


Sélectivités pour EG
remarquables avec
W₂C + métal hydrogénant !

FORMATION D'ÉTHYLÈNE GLYCOL

ÉNERGIES NOUVELLES

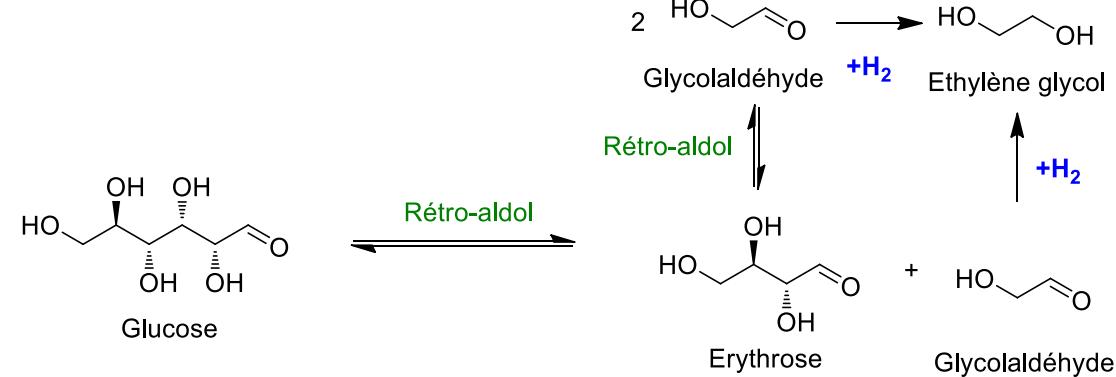
● Mécanisme :



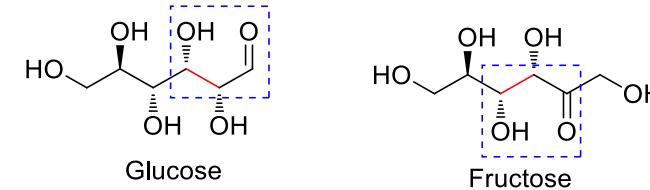
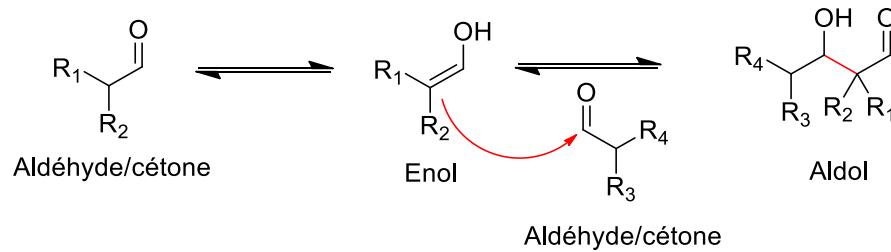
FORMATION D'ÉTHYLÈNE GLYCOL

ÉNERGIES NOUVELLES

Mécanisme :



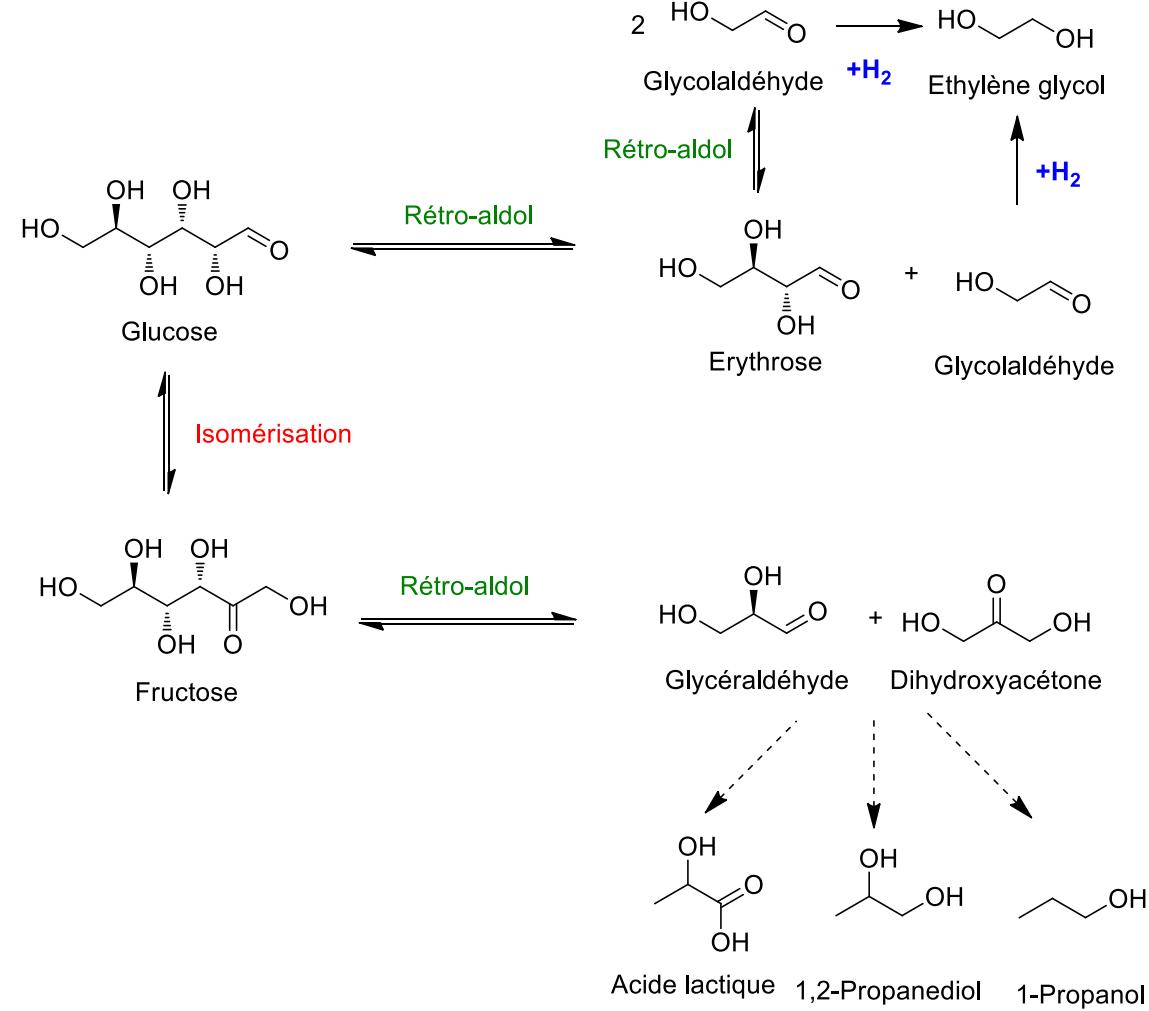
Aldolisation



FORMATION D'ÉTHYLÈNE GLYCOL

ÉNERGIES NOUVELLES

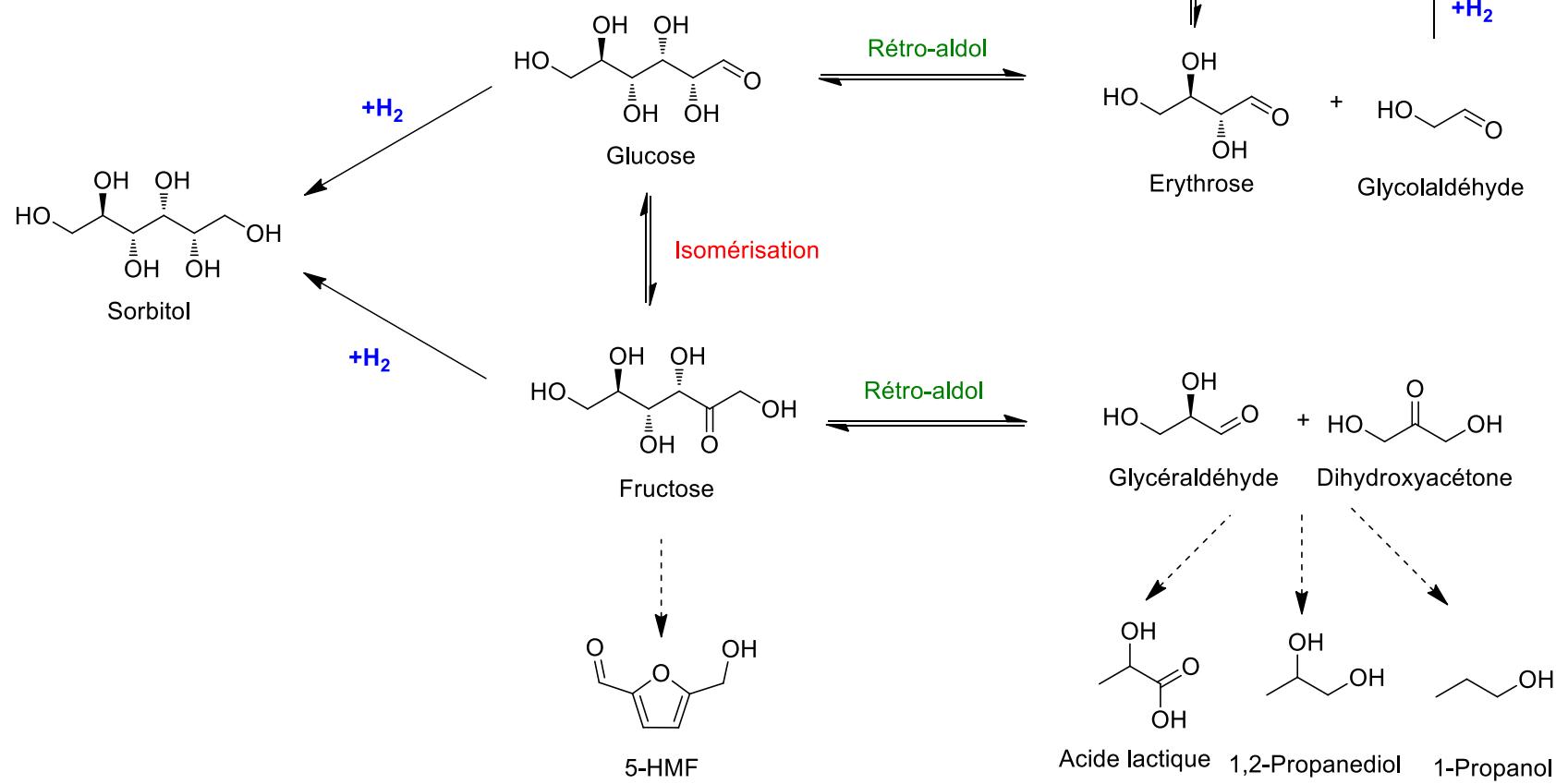
Mécanisme :



FORMATION D'ÉTHYLÈNE GLYCOL

ÉNERGIES NOUVELLES

Mécanisme :

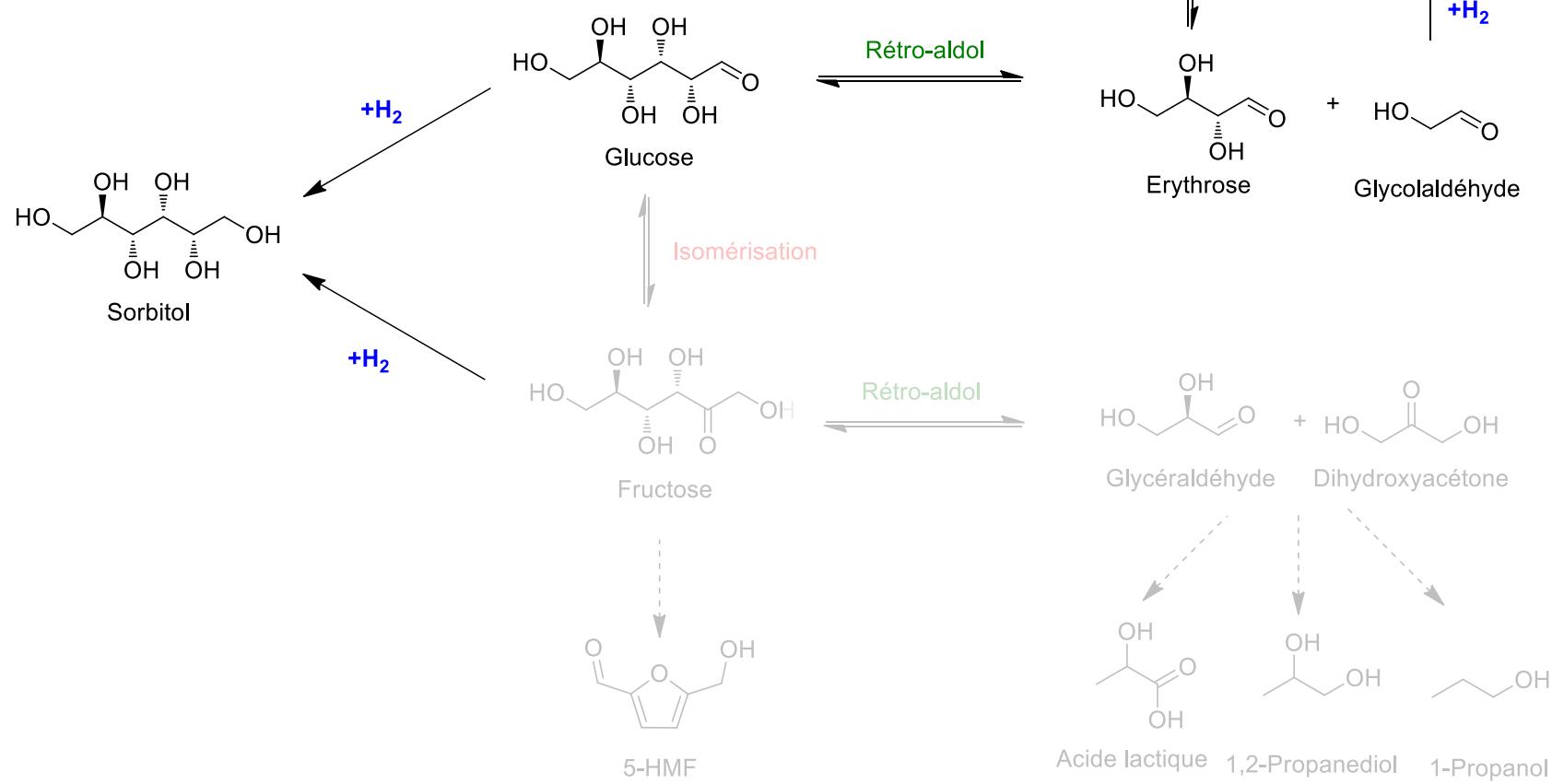


Contrôle de la sélectivité :

FORMATION D'ÉTHYLÈNE GLYCOL

ÉNERGIES NOUVELLES

Mécanisme :



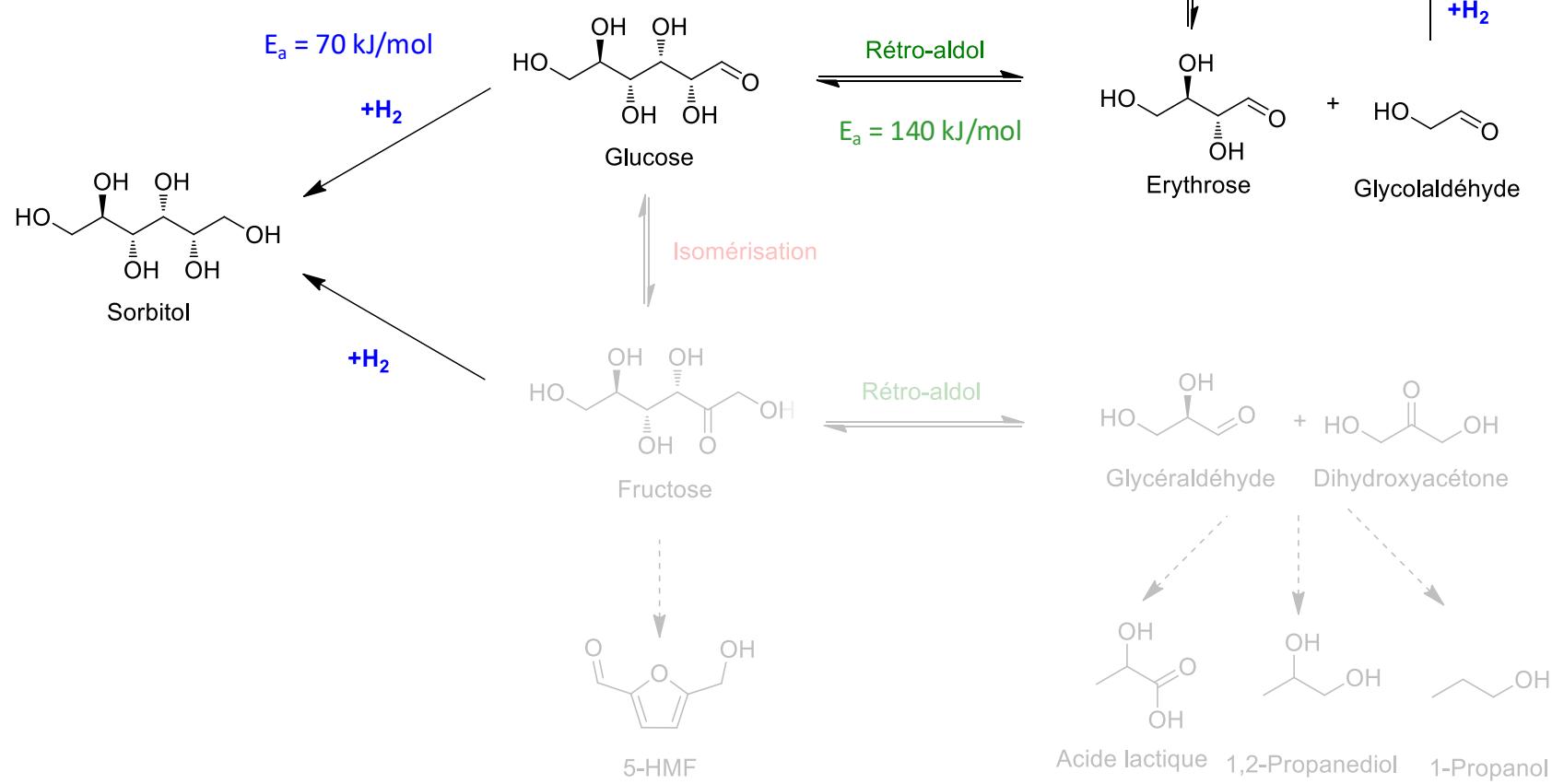
Contrôle de la sélectivité :

- Rétro-aldol vs. Isomérisation
- Catalyseur « W »

FORMATION D'ÉTHYLÈNE GLYCOL

ÉNERGIES NOUVELLES

Mécanisme :



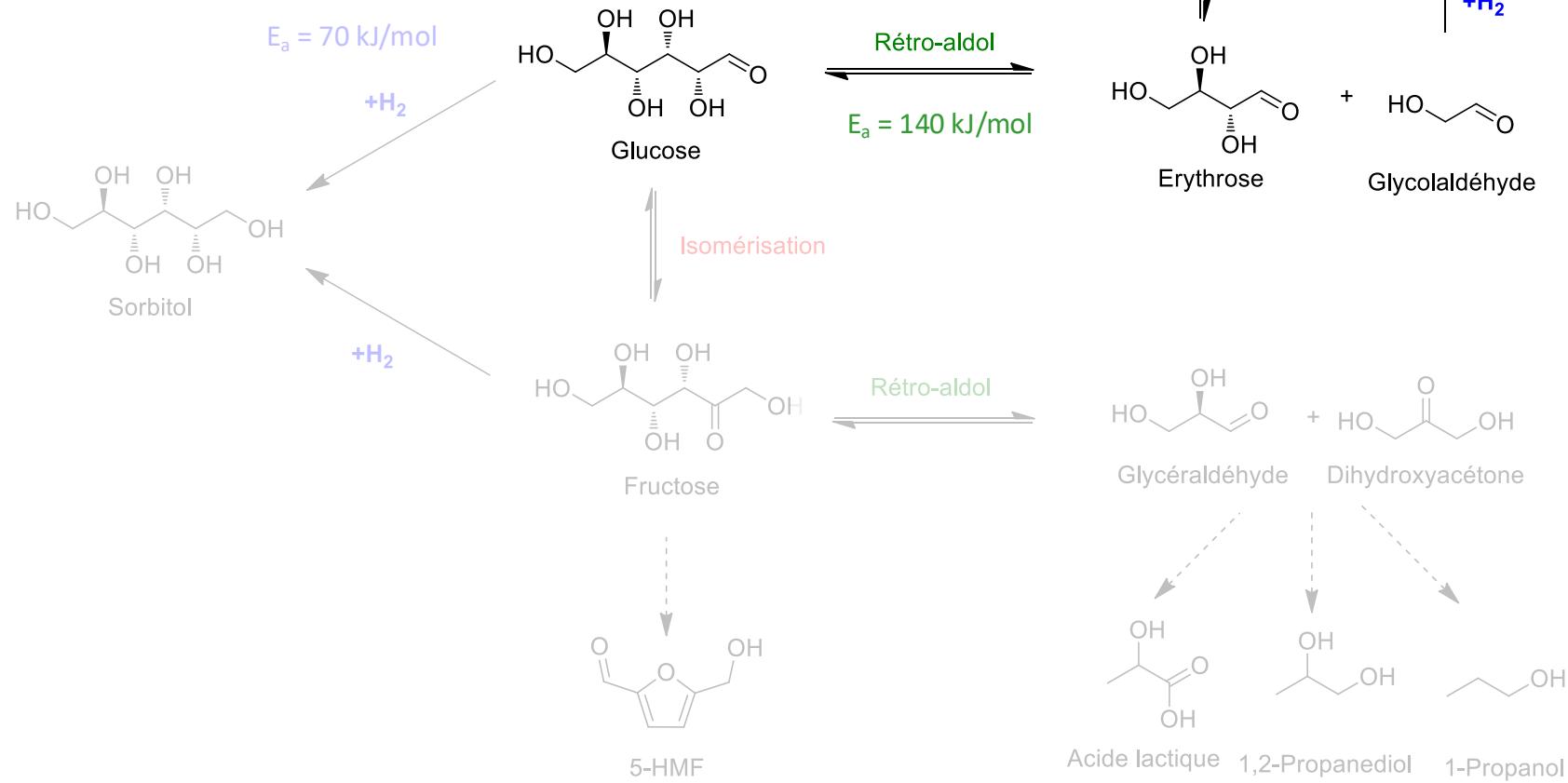
Contrôle de la sélectivité :

- Rétro-aldol vs. Isomérisation
- Catalyseur « W »

FORMATION D'ÉTHYLÈNE GLYCOL

ÉNERGIES NOUVELLES

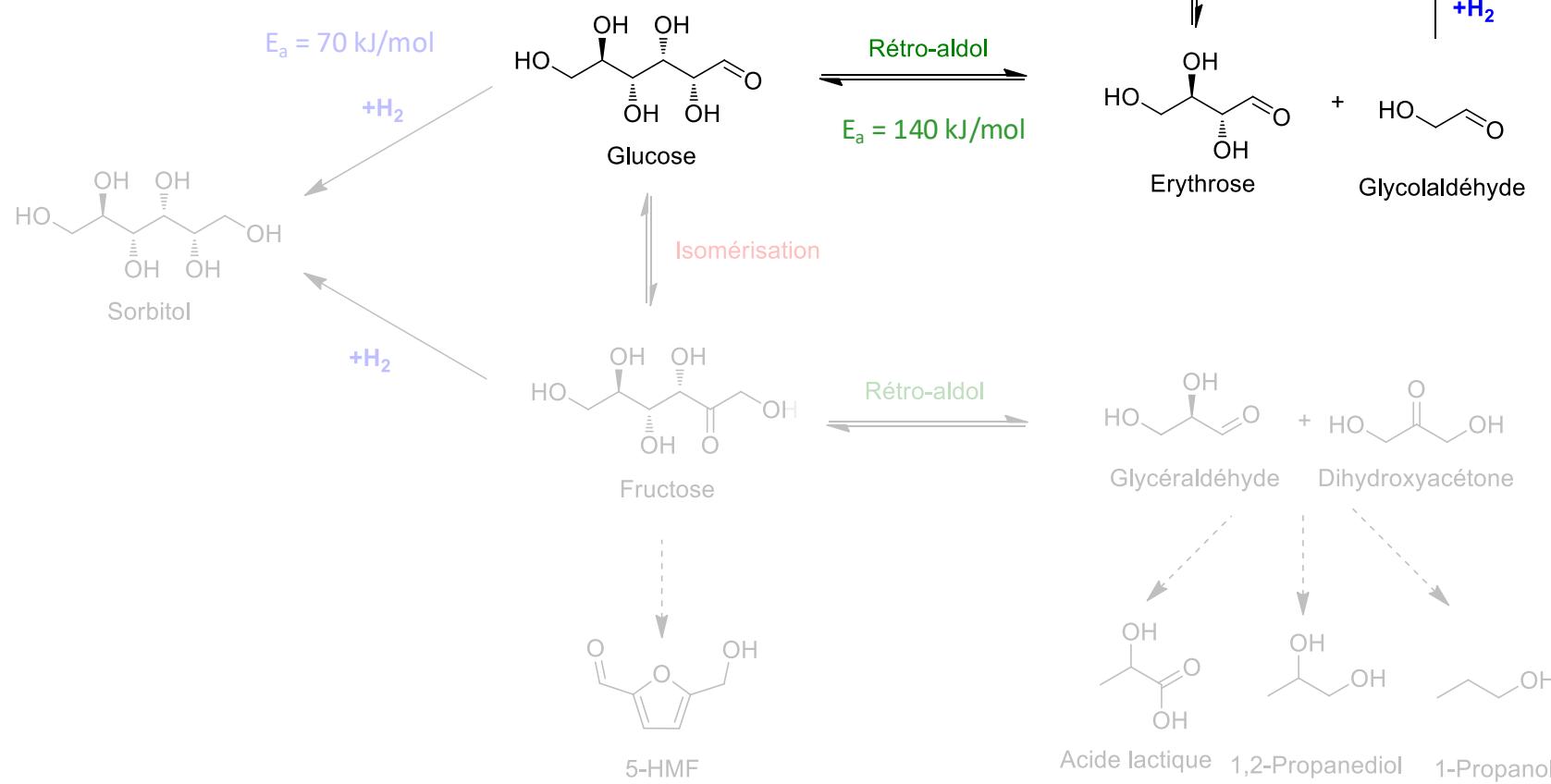
Mécanisme :



Contrôle de la sélectivité :

- Rétro-aldol vs. Isomérisation
- Catalyseur « W »
- Rétro-aldol vs. Hydrogénéation
- Travail à haute température

Mécanisme :

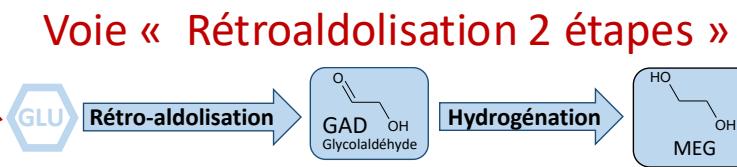
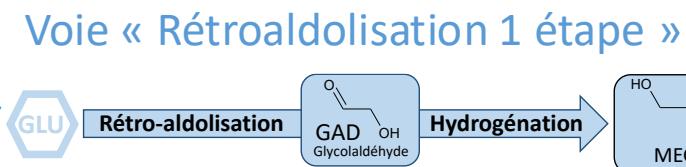
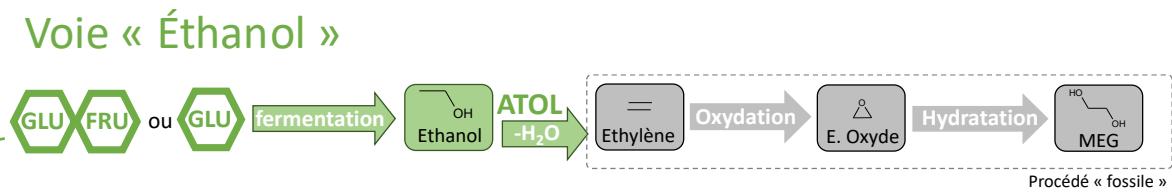
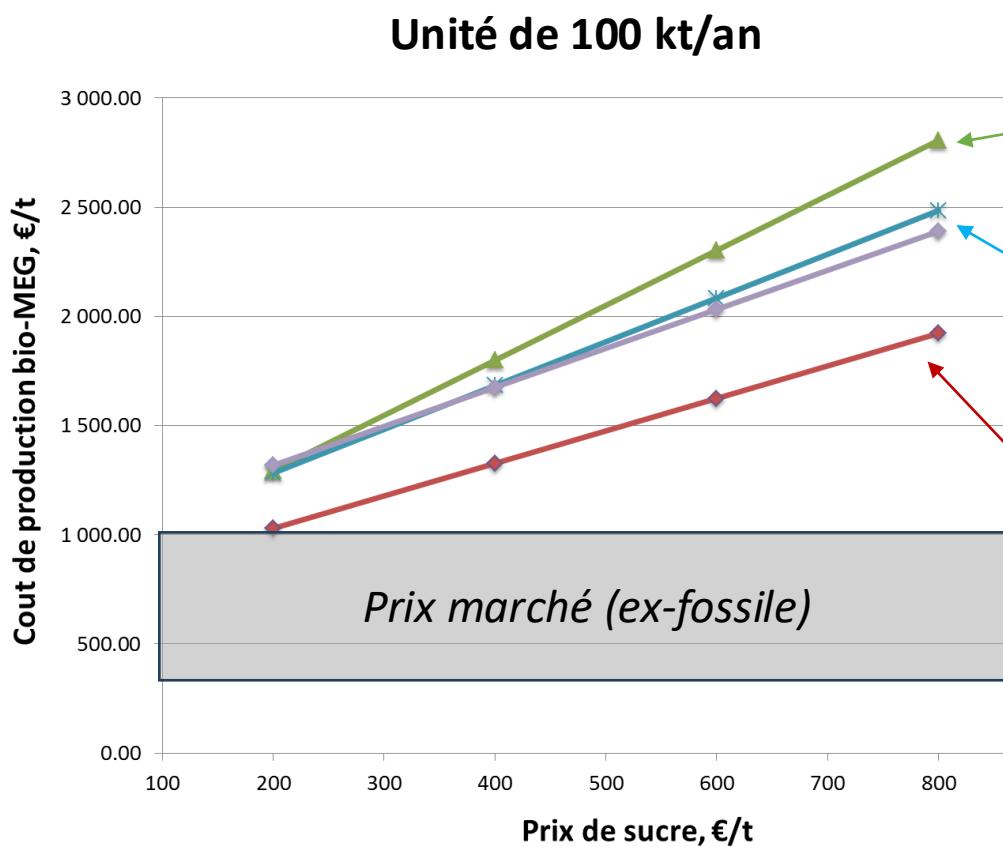


Contrôle de la sélectivité :

- Rétro-aldol vs. Isomérisation
 - Catalyseur « W »
- Rétro-aldol vs. Hydrogénéation
 - Travail à haute température
- Réduire formation d'humines
 - Travail à faible concentrations
 - Hydrogénéation du glycolaldéhyde

→ Sélectivités en EG > 70 %

Analyses technico-économiques



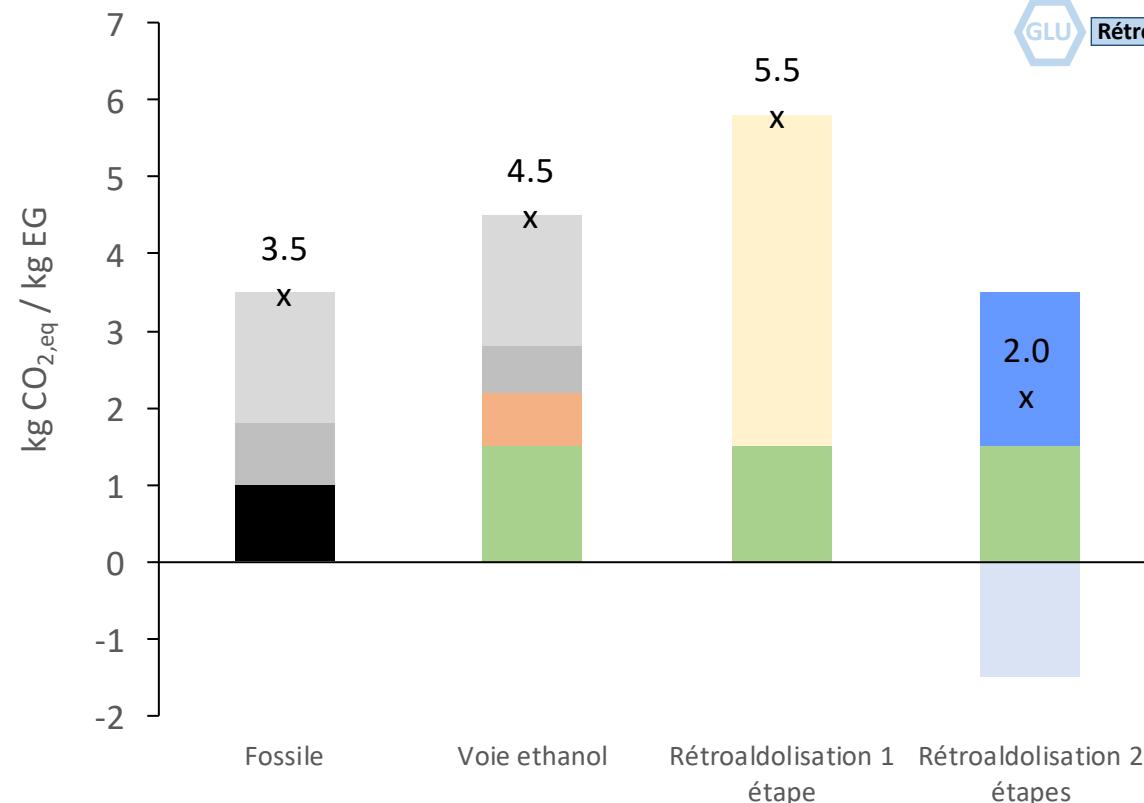
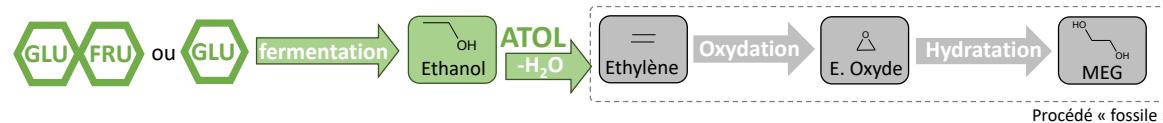
Des coûts de production :

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

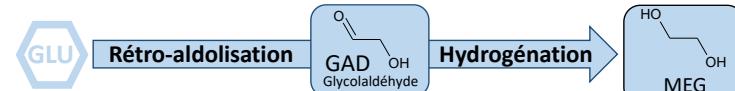
EVALUATION DU PROCÉDÉ : 2 – ANALYSE DE CYCLE DE VIE

ÉNERGIES NOUVELLES

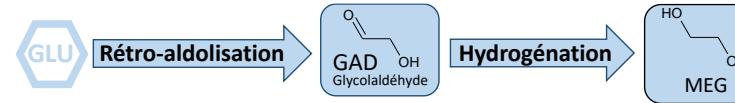
Voie « Ethanol »



Voie « Rétroaldolisation 1 étape »



Voie « Rétroaldolisation 2 étapes »



- Voie 3 - Posttraitements
- Voie 3 - Pyrolyse
- Voie 2 - Glucose vers EG
- Oxyde d'éthylène vers EG
- Oxydation de l'éthylène
- Production ethylene (fossile)
- Production d'éthylène à partir du glucose
- Production glucose
- x Total

/!\ 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

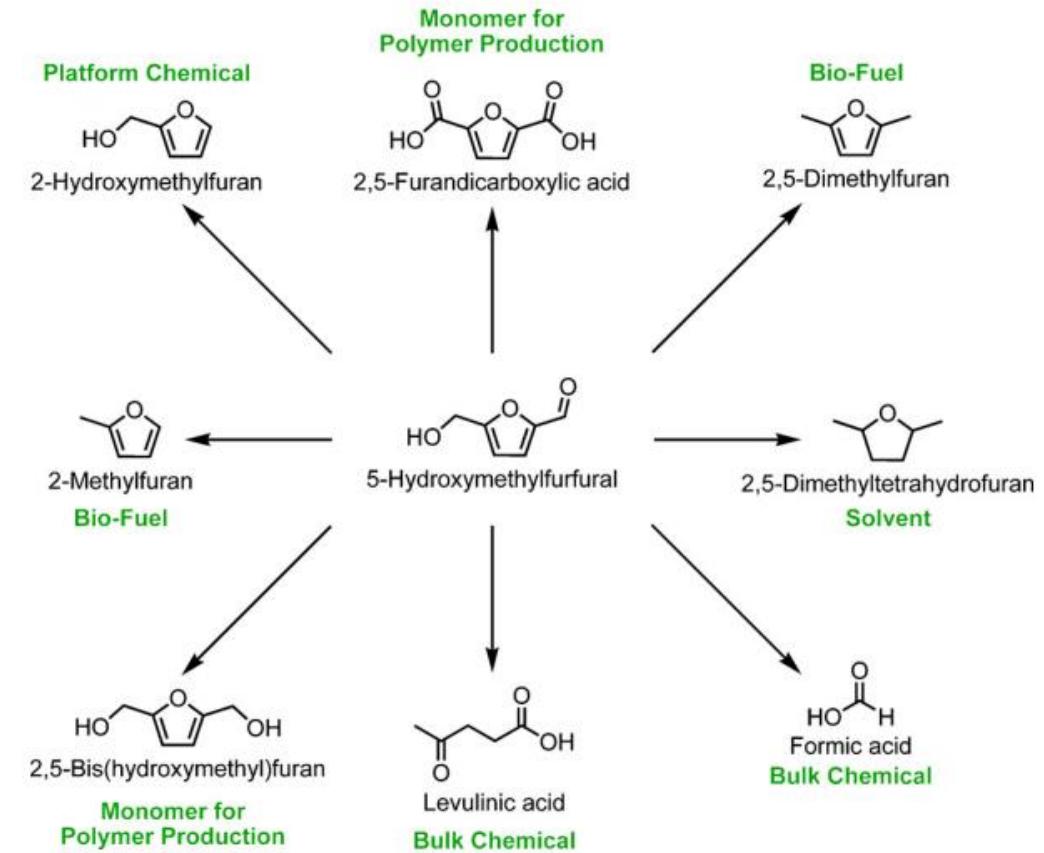
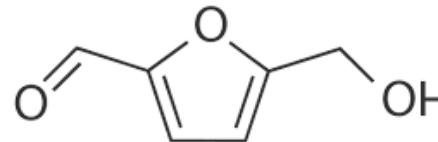
CHEMSUSCHEM
Essays

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



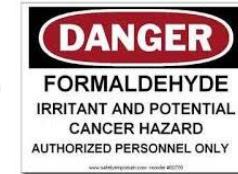
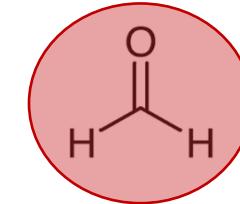
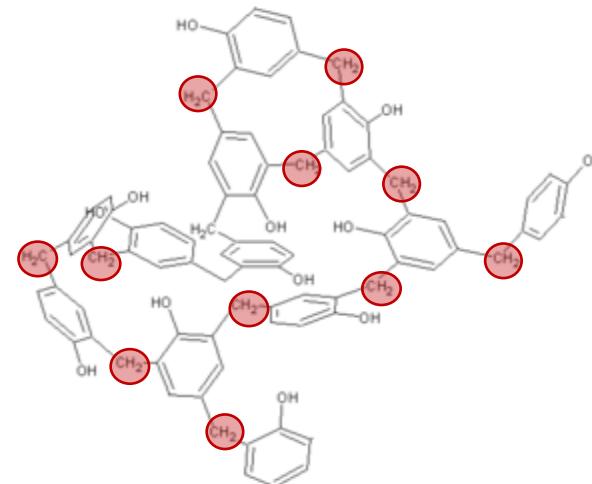
Boisen et al. Chem Eng Res Des. 2009, 87, 1318–1327

5-HMF POUR LA PRODUCTION DE RÉSINES

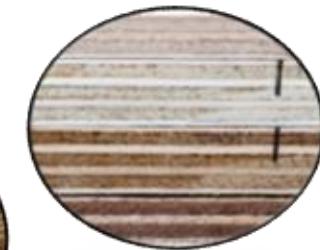
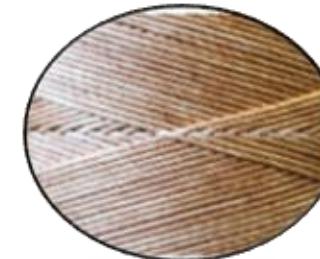
ÉNERGIES NOUVELLES



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

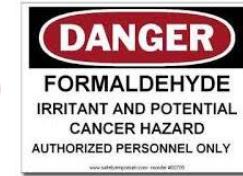
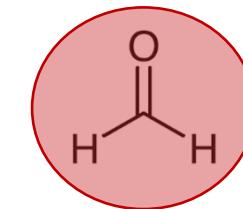


Substance of Very High Concern (SVHC)

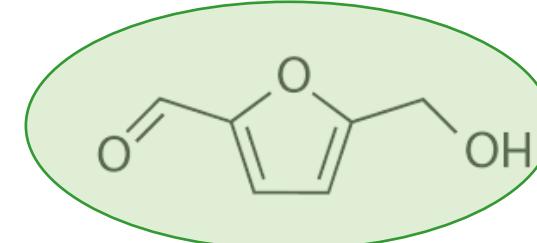


5-HMF POUR LA PRODUCTION DE RÉSINES

ÉNERGIES NOUVELLES



Formaldéhyde

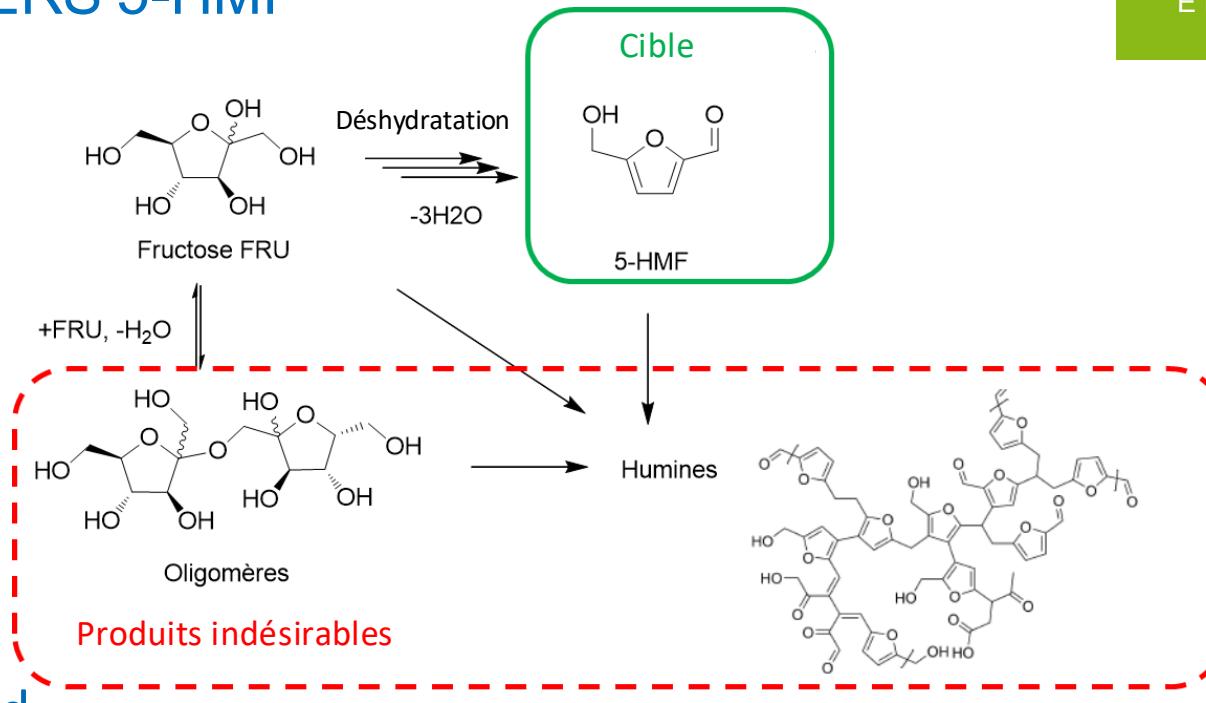


5-HMF



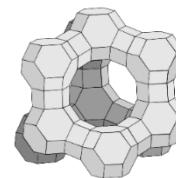
Partenariat depuis 2021 pour le développement d'un procédé industriel de production de 5-HMF

- La réaction chimique :



- Catalyse acide de Brønsted :

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

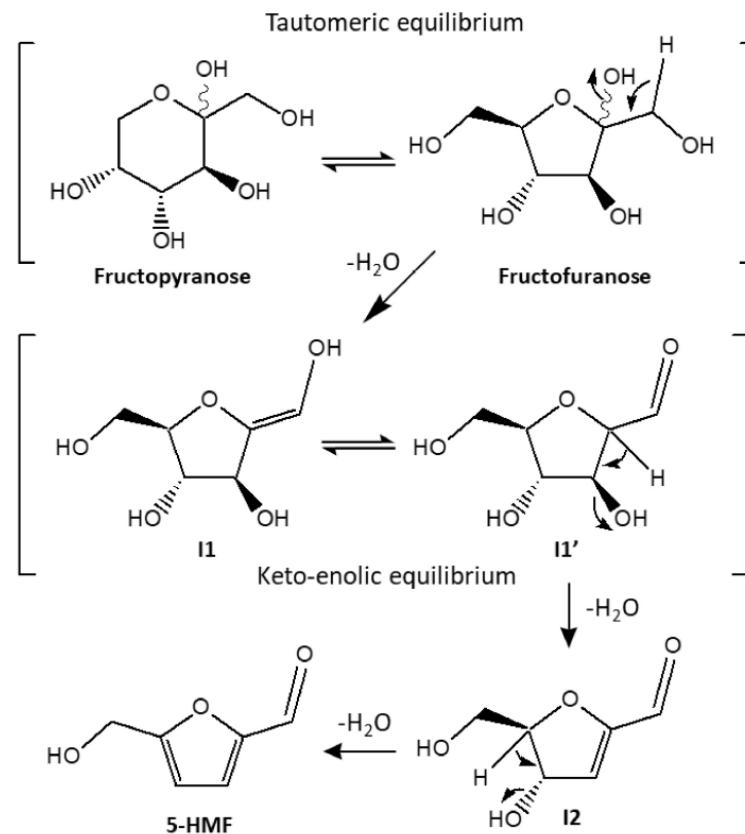


- Solvant :

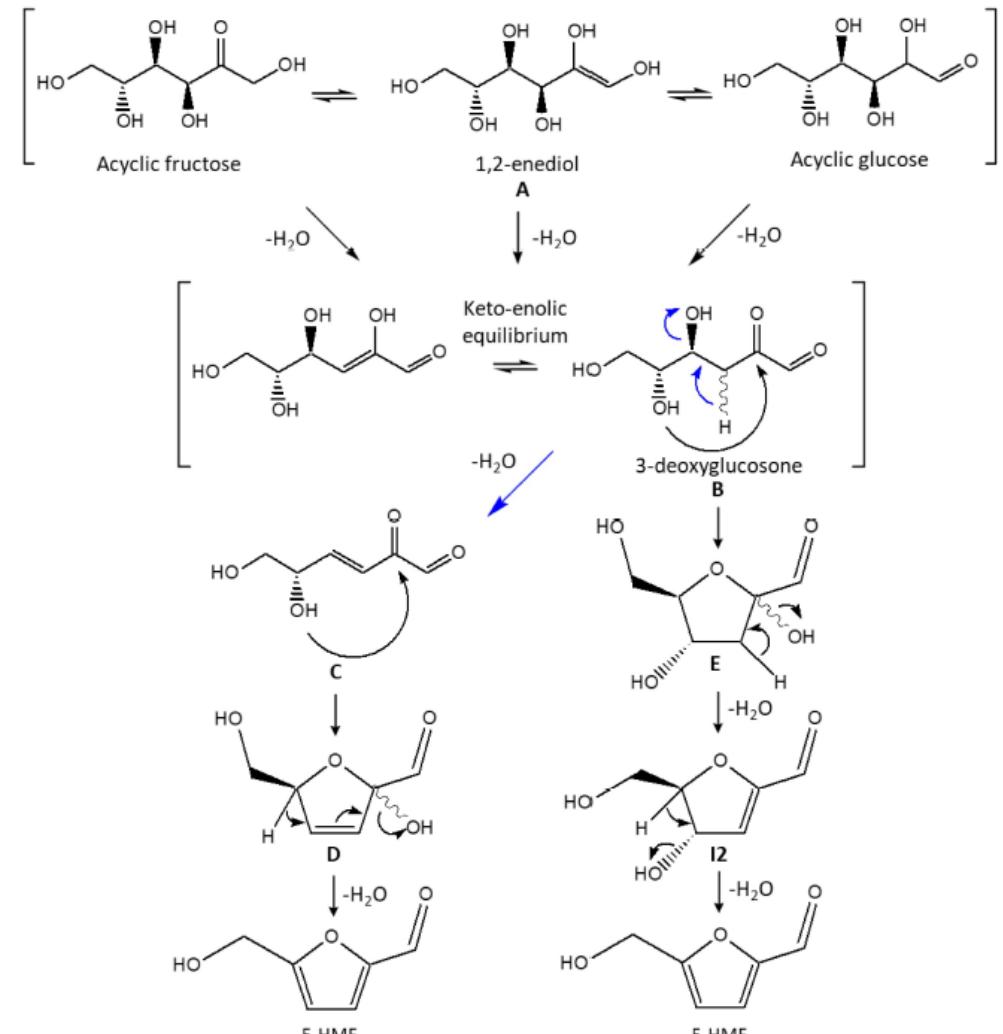
- On évite l'eau pour limiter la réaction de réhydratation du 5-HMF (acides lévulinique et formique)
- Solvants polaires aprotiques préférables (DMSO, GVL, NMP...)

MÉCANISME RÉACTIONNEL : CYCLIQUE OU ACYCLIQUE ?

*Cyclique
(Intermédiaires cycliques seulement)*



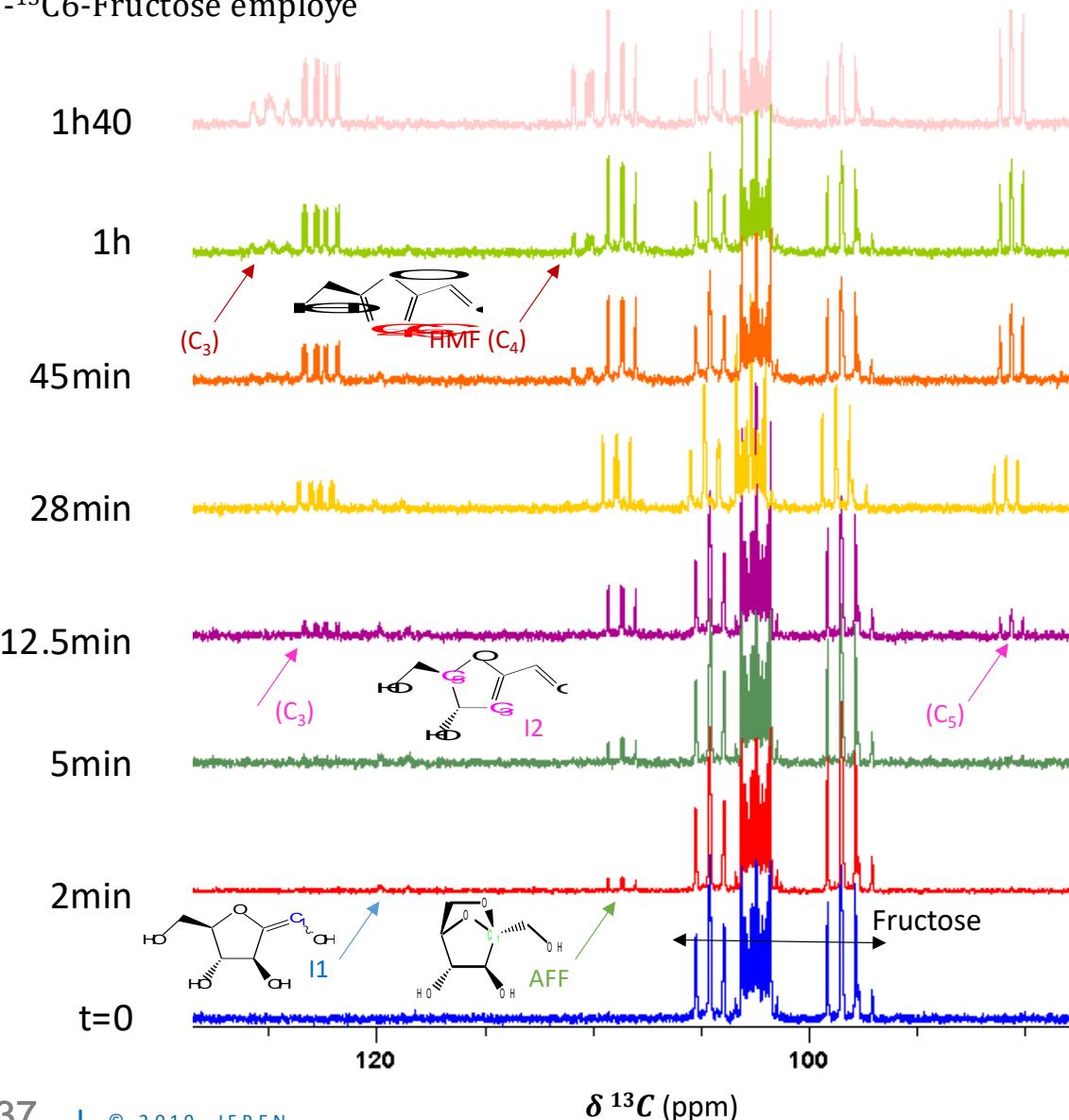
*Acyclique
(Intermédiaires clés acycliques)*



IDENTIFICATION DES INTERMÉDIAIRES PAR ^{13}C RMN

ÉNERGIES NOUVELLES

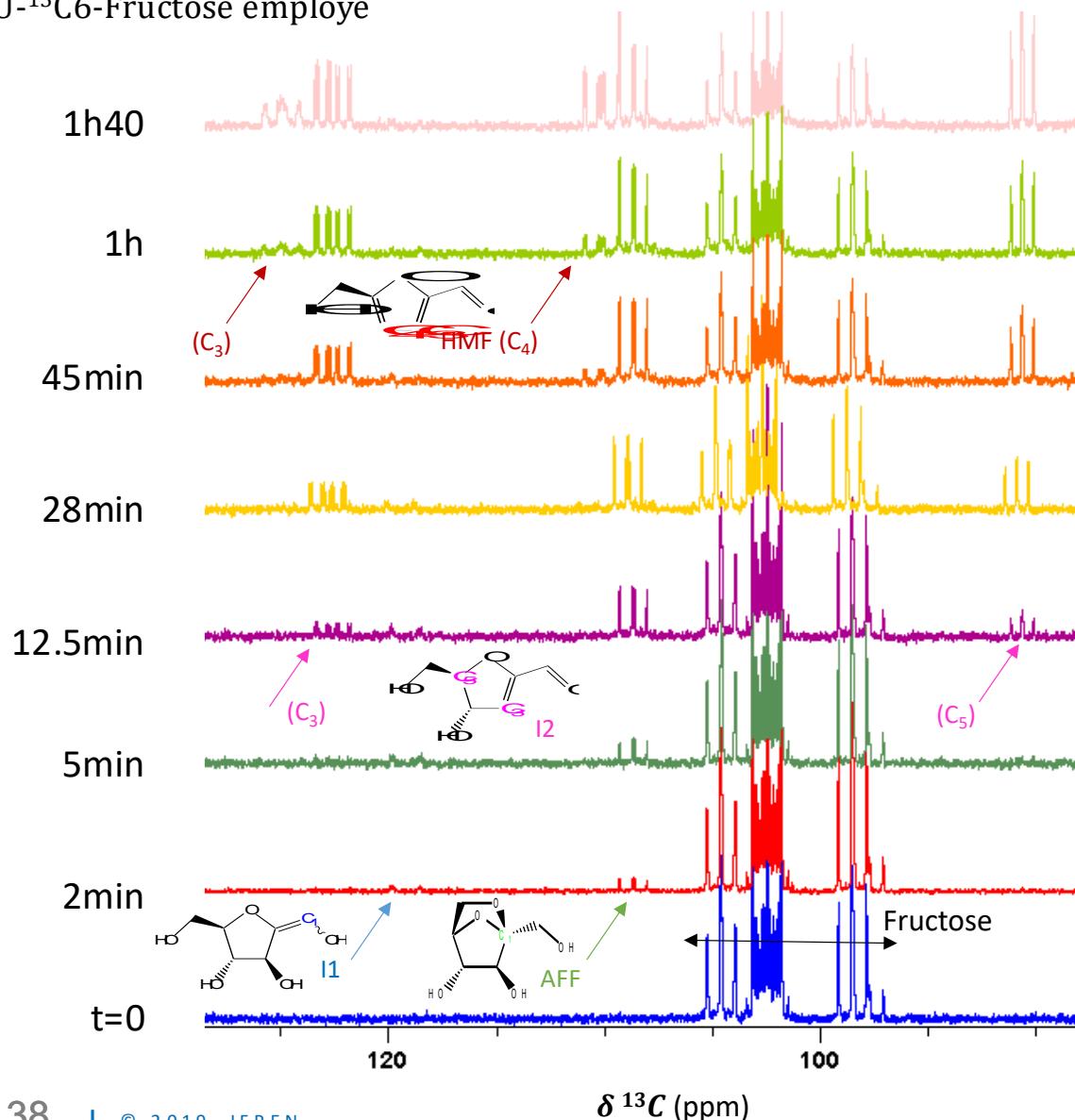
*U- ^{13}C 6-Fructose employé



IDENTIFICATION DES INTERMÉDIAIRES PAR ^{13}C RMN

ÉNERGIES NOUVELLES

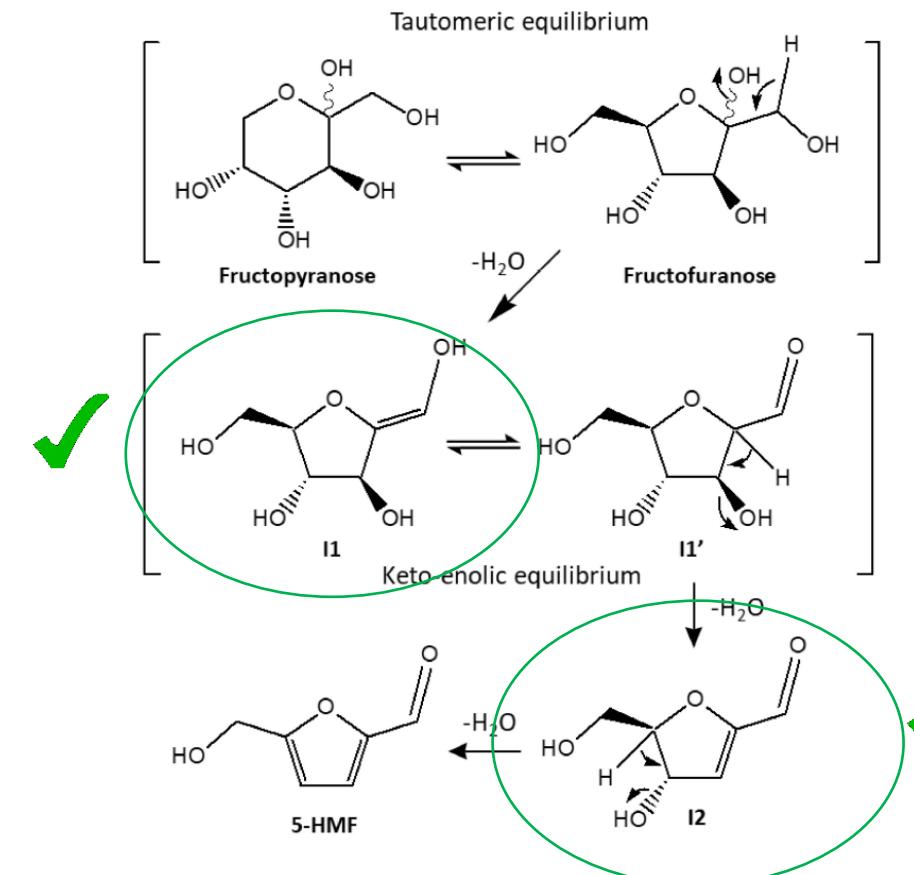
*U- ^{13}C -Fructose employé



Espèces détectées :

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

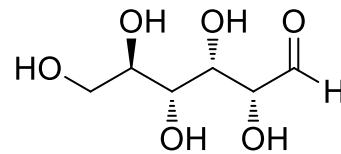
Mécanisme Cyclique



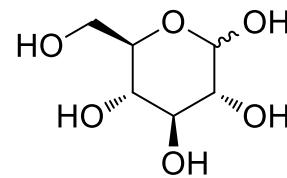
POURQUOI LE FRUCTOSE ET PAS LE GLUCOSE ?

ÉNERGIES NOUVELLES

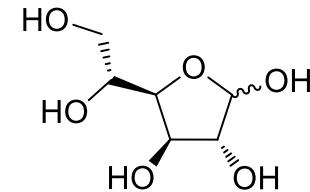
● Formes du glucose:



Forme linéaire
< 0.25 %

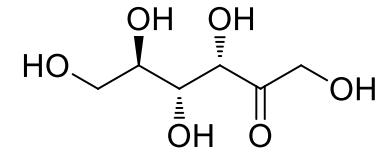


Formes pyranose
99+ %

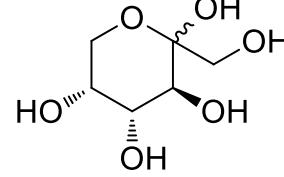


Formes furanose
Traces

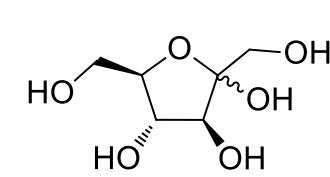
● Formes du fructose:



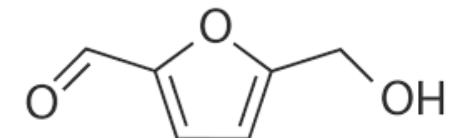
Forme linéaire
Traces



Formes pyranose
75 %



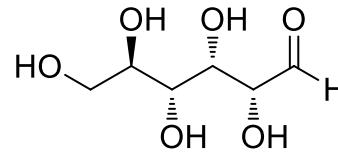
Formes furanose
25 %



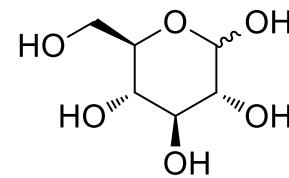
POURQUOI LE FRUCTOSE ET PAS LE GLUCOSE ?

ÉNERGIES NOUVELLES

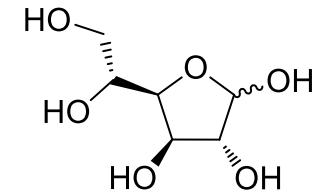
● Formes du glucose:



Forme linéaire
< 0.25 %

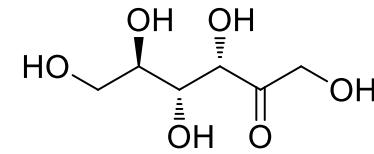


Formes pyranose
99+ %

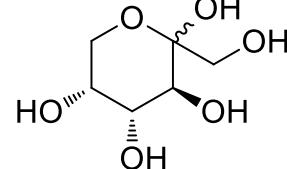


Formes furanose
Traces

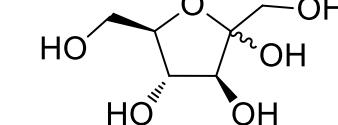
● Formes du fructose:



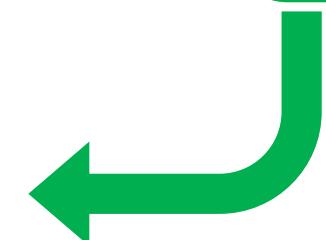
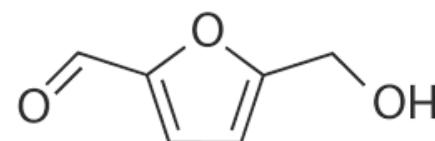
Forme linéaire
Traces



Formes pyranose
75 %



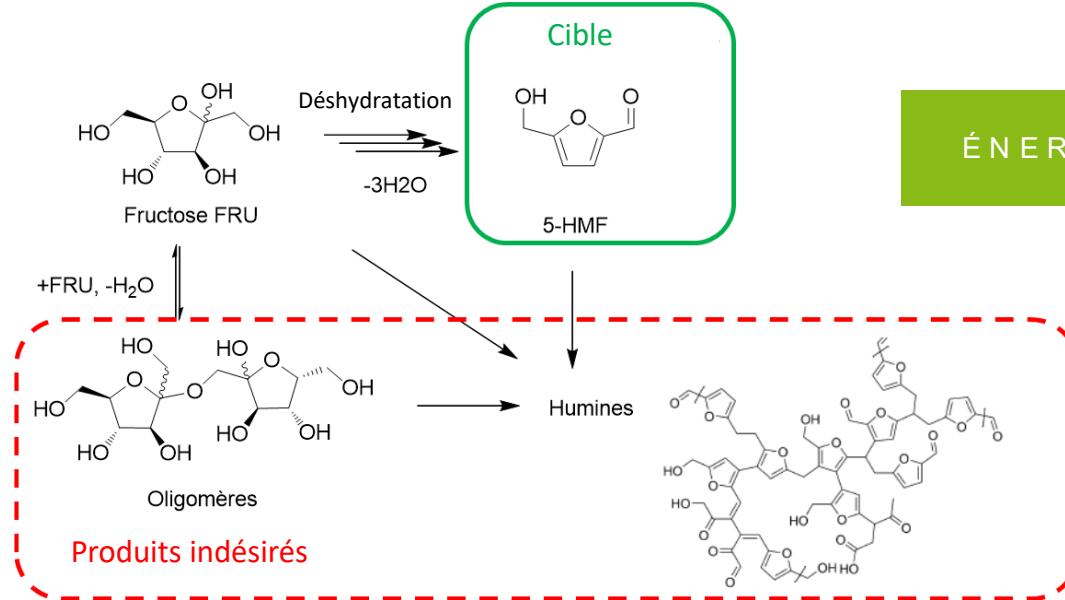
Formes furanose
25 %



OPTIMISER LA SYNTHÈSE

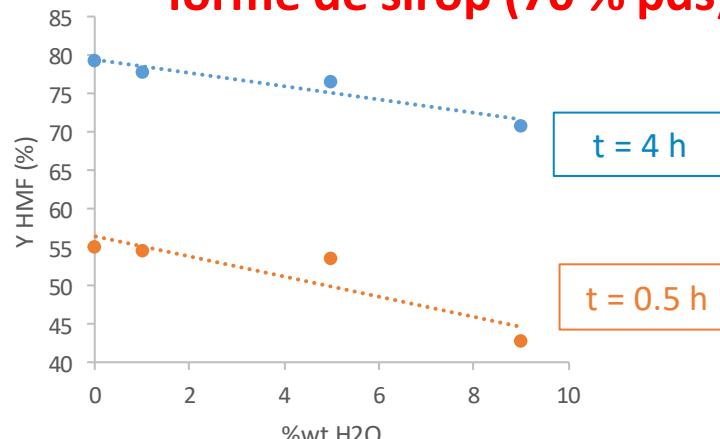
ÉNERGIES NOUVELLES

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



- Problème 1 : l'eau

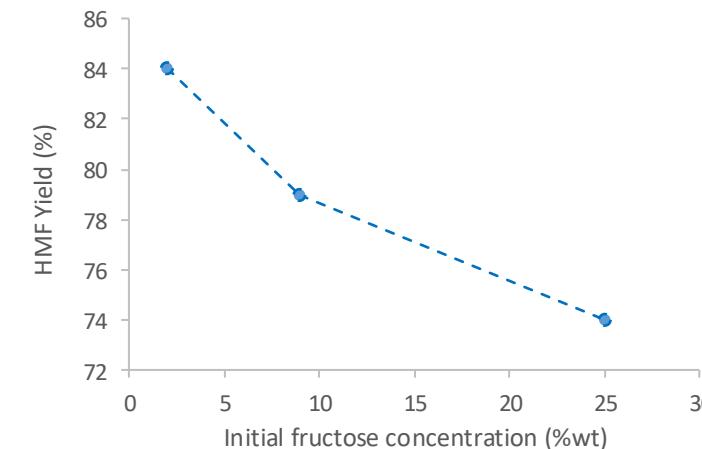
- L'eau dégrade les rendements...
- ... mais le fructose est fourni sous forme de sirop (70 % pds) dans l'eau!



Réaction batch
120 °C

- Problème 2 : la concentration

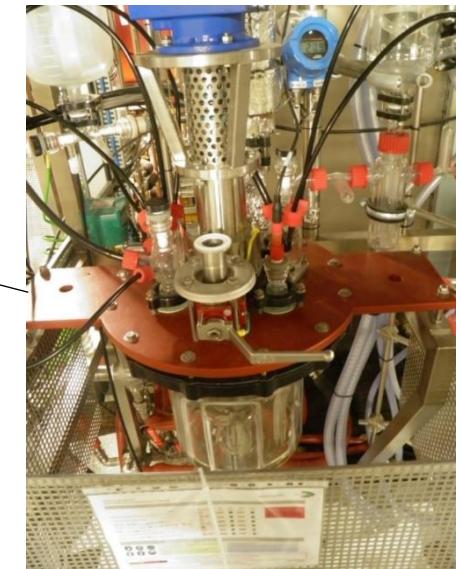
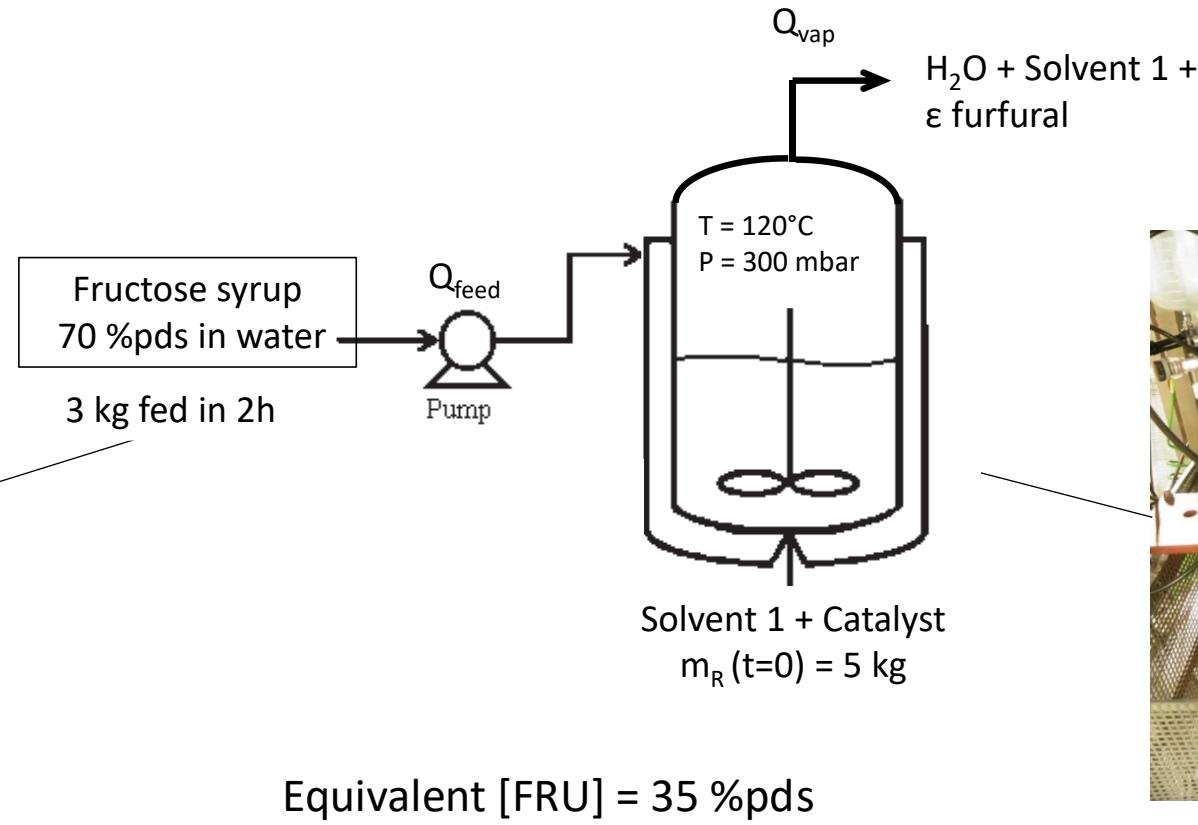
- L'application industrielle nécessite des titres élevés en 5-HMF ($\geq 20\%$ pds)
- ... mais les concentrations élevées mènent à davantage d'indésirables (réactions d'ordre 2)!



- 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



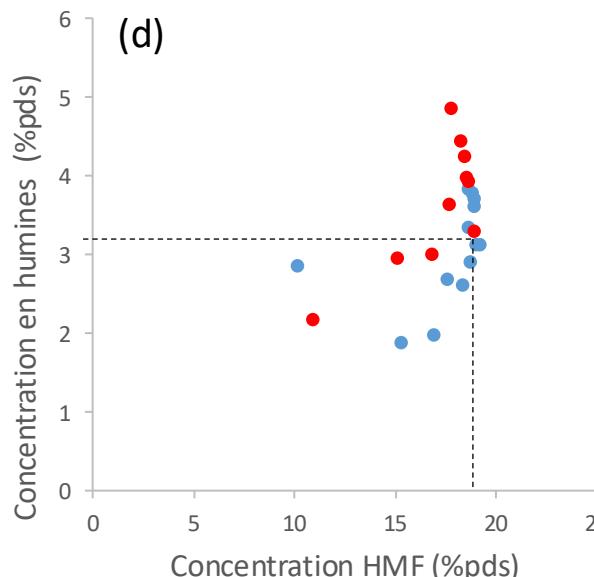
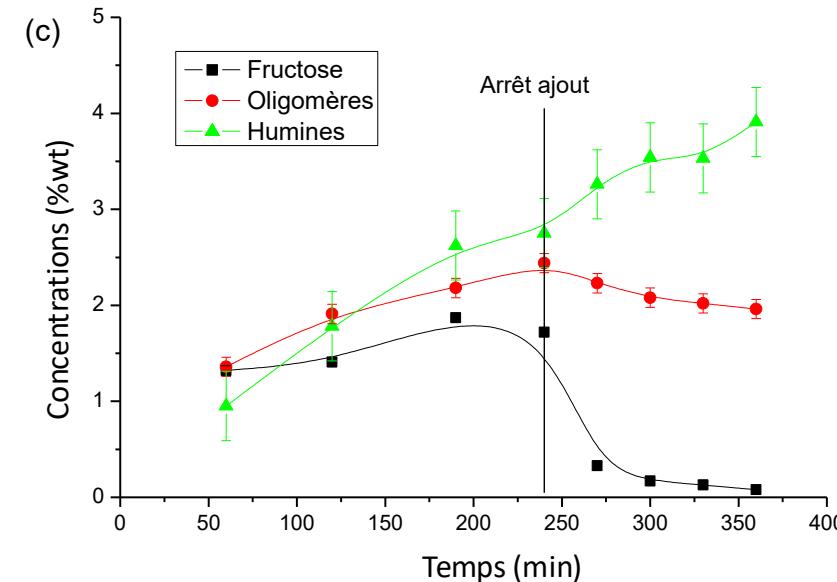
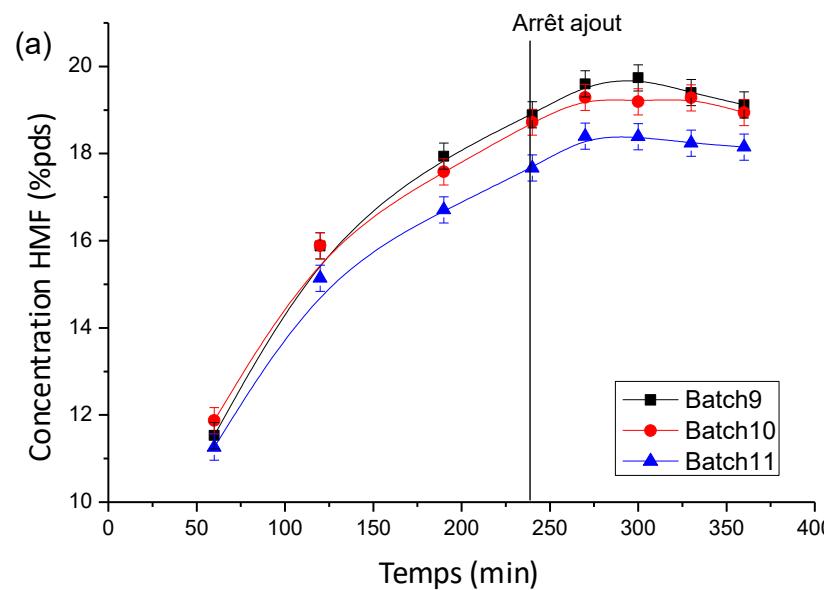
Ampoules de coulée



Réacteur 10 L 

DISTILLATION RÉACTIVE : ÉVOLUTION DES COMPOSITIONS

ÉNERGIES NOUVELLES



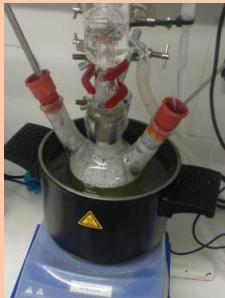
- [Fructose] < 2 % pds mais [HMF] ≈ 20 % pds

- Optimisation par compromis entre
 - Conversion des oligomères et du fructose
 - Dégradation des oligomères et 5-HMF

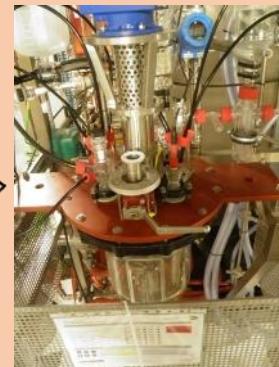
82 % rendement
[HMF] ≈ 20 % pds

- Glucose non converti dans ces conditions réactionnelles

Scale-up vers un procédé industriel



200 g



5 kg



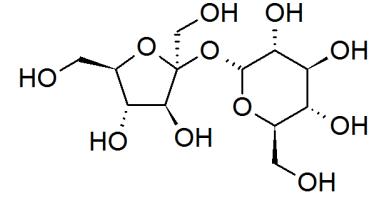
500 kg



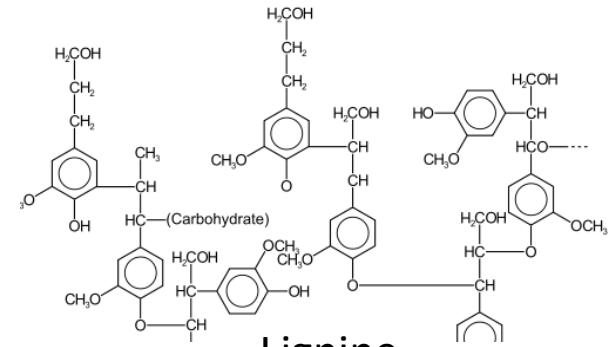
1+kt/y ?

CONCLUSION

- Biomasse vers chimie :
 - Différentes biomasses (1G vs. 2G)
 - Différentes molécules

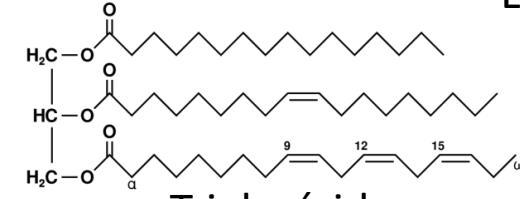


Sucres



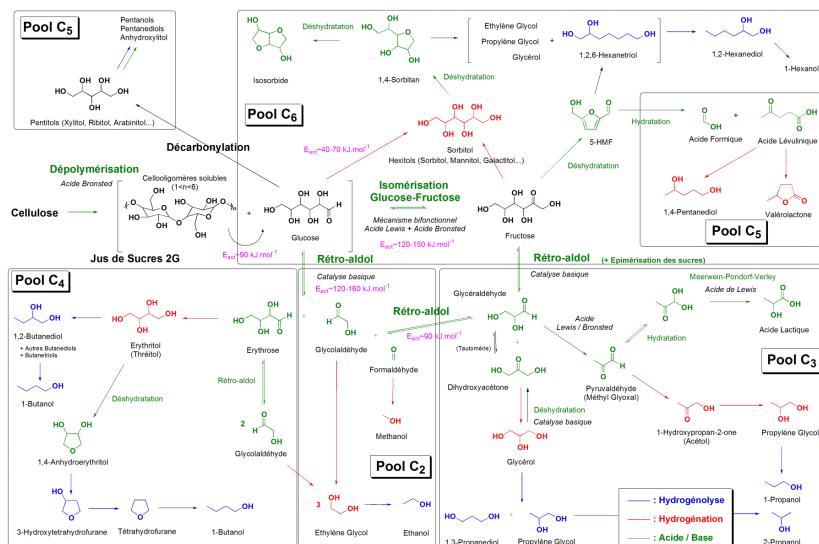
Lignine

- Objectifs :
 - Diversifier les ressources
 - Localiser les productions
 - Nouvelles fonctionnalités



Triglycérides

- 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



Innover les énergies

Retrouvez-nous sur :

🌐 www.ifpenergiesnouvelles.fr

🐦 @IFPENinnovation

