

Bio-raffineries : Les ressources pour les polymères de demain

Partenaires :

le **cnam**



Sponsors :



Atelier de Prospective du GFP
ENSAM- PARIS
26 janvier 2012





Introduction du sujet et présentation de la journée

Pr. Luc Avérous

BioTeam

LIPHT : Laboratoire d'Ingénierie des Polymères pour les Hautes Technologies

ECPM : École Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux (ECPM)

Université de Strasbourg (UniStra)

email : luc.averous@unistra.fr

Website : www.BIODEG.NET





Programme de la journée

9 :30- 10 :00 : Accueil des participants avec café

10:00 - 10:35 : Introduction du sujet et présentation de la journée. Luc Avérous (LIPHT-ECPM, Strasbourg)

- **Partie I : Présentation de bioraffineries - Quels synthons peut-on produire à partir de bioraffineries ?**

10:35-11:10: Bioraffinerie à partir de ressources ligno-cellulosiques. Michael O'Donohue (INRA/INSA-Toulouse)

11:10-11:45 : Bioraffinerie à partir de ressources oléagineuses. Matthieu Chatillon (Novance - Compiègne)

11:45-12:20 : Bioraffinerie à partir d'amidons et co-produits. Patrick Fuertes (BioHub - Roquette, Lestrem)

12 :20 - 13:30 : Repas

- **Partie II : De quels synthons a-t-on besoin pour produire les polymères de demain ?**

13:30 - 14:05 : A la recherche de structures aromatiques ou équivalentes pour polyesters, polyamides et thermodurcissables. Jean-Pierre Pascault (INSA - Lyon)

14:05 - 14:40: Quels synthons aliphatiques pour le développement de polymères biosourcés ? Eric Pollet (LIPHT-ECPM, Strasbourg)

14:40- 15:15 : Au delà du caoutchouc naturel dans l'industrie du caoutchouc. Claude Janin (LRCCP- Vitry-sur-Seine & Elastopole)

- **Partie III : Table Ronde**

15:15 - 16 :50 : Table ronde et conclusions, organisée et animée par Madame Sylvie Latieule Rédactrice en chef du magazine Formule Verte

Programme de la journée



10:00 - 10:35 : Introduction du sujet et présentation de la journée. Luc Avérous (LIPHT-ECPM, Strasbourg)

- **Partie I : Présentation de bioraffineries - Quels synthons peut-on produire à partir de bioraffineries ?**

10:35-11:10: Bioraffinerie à partir de ressources ligno-cellulosiques. **Michael O'Donohue** (INRA/INSA-Toulouse)

11:10-11:45 : Bioraffinerie à partir de ressources oléagineuses. **Matthieu Chatillon** (Novance - Compiègne)

11 :45-12:20 : Bioraffinerie à partir d'amidons et co-produits. **Patrick Fuertes** (BioHub - Roquette, Lestrem)

- **Partie II : De quels synthons a-t-on besoin pour produire les polymères de demain ?**

13:30 - 14:05 : A la recherche de structures aromatiques ou équivalentes pour polyesters, polyamides et thermodurcissables. **Jean-Pierre Pascault** (INSA - Lyon)

14:05 - 14:40: Quels synthons aliphatiques pour le développement de polymères biosourcés ? **Eric Pollet** (LIPHT-ECPM, Strasbourg)

14:40- 15:15 : Au delà du caoutchouc naturel dans l'industrie du caoutchouc. **Claude Janin** (LRCCP- Vitry-sur-Seine & Elastopole)

- **Partie III : Table Ronde**

15:15 - 16 :50 : Table ronde et conclusions, organisée et animée par Mme **Sylvie Latieule** Rédactrice en chef du magazine Formule Verte

Programme de la journée



10:00 - 10:35 : Introduction du sujet et présentation de la journée. Luc Avérous (LIPHT-ECPM, Strasbourg)

- **Partie I : Présentation de bioraffineries - Quels synthons peut-on produire à partir de bioraffineries ?**

10:35-11:10: Bioraffinerie à partir de ressources ligno-cellulosiques. Michael O'Donohue (INRA/INSA-Toulouse)

11:10-11:45 : Bioraffinerie à partir de ressources oléagineuses. Matthieu Chatillon (Novance - Compiègne)

11 :45-12:20 : Bioraffinerie à partir d'amidons et co-produits. Patrick Fuertes (BioHub - Roquette, Lestrem)

- **Partie II : De quels synthons a-t-on besoin pour produire les polymères de demain ?**

13:30 - 14:05 : A la recherche de structures aromatiques ou équivalentes pour polyesters, polyamides et thermodurcissables. Jean-Pierre Pascault (INSA - Lyon)

14:05 - 14:40: Quels synthons aliphatiques pour le développement de polymères biosourcés ? Eric Pollet (LIPHT-ECPM, Strasbourg)

14:40- 15:15 : Au delà du caoutchouc naturel dans l'industrie du caoutchouc. Claude Janin (LRCCP- Vitry-sur-Seine & Elastopole)

- **Partie III : Table Ronde**

15:15 - 16 :50 : Table ronde et conclusions, organisée et animée par Madame Sylvie Latieule Rédactrice en chef du magazine Formule Verte



Notions de bioraffinerie

Pr. Luc Avérous

BioTeam

Laboratoire d'Ingénierie des Polymères pour les Hautes Technologies (LIPHT)

École Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux (ECPM)

Université de Strasbourg (UniStra)

email : luc.averous@unistra.fr

Website : www.BIODEG.NET

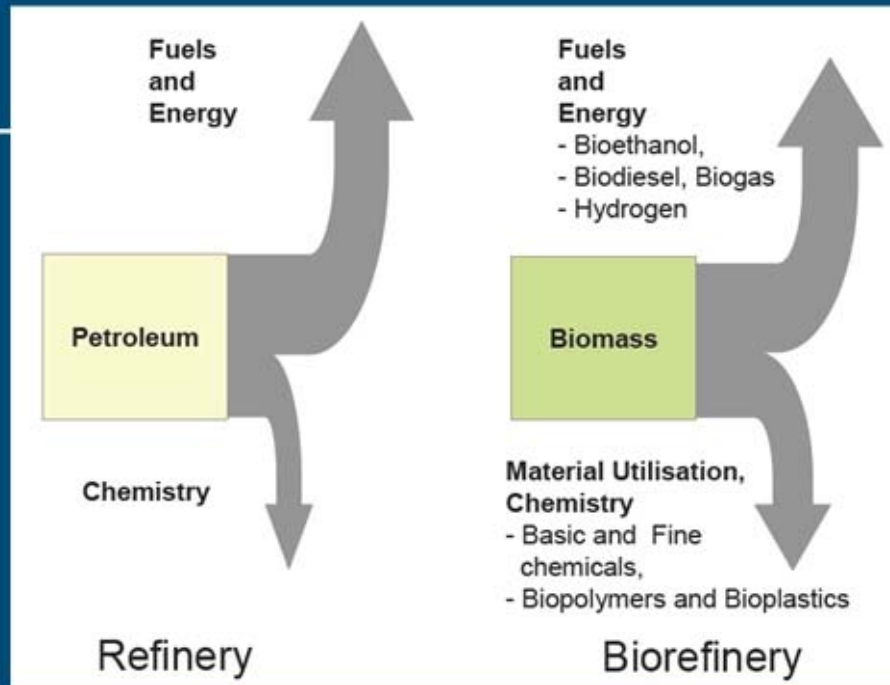


MUTATION - TRANSITION



- Transition progressive d'une société basée sur le pétrole à une société basée sur les bio-ressources.
- Cette transition nécessitera de trouver :
 - (i) de nouvelles voies d'élaboration de matériaux existants
 - (ii) de nouveaux matériaux.

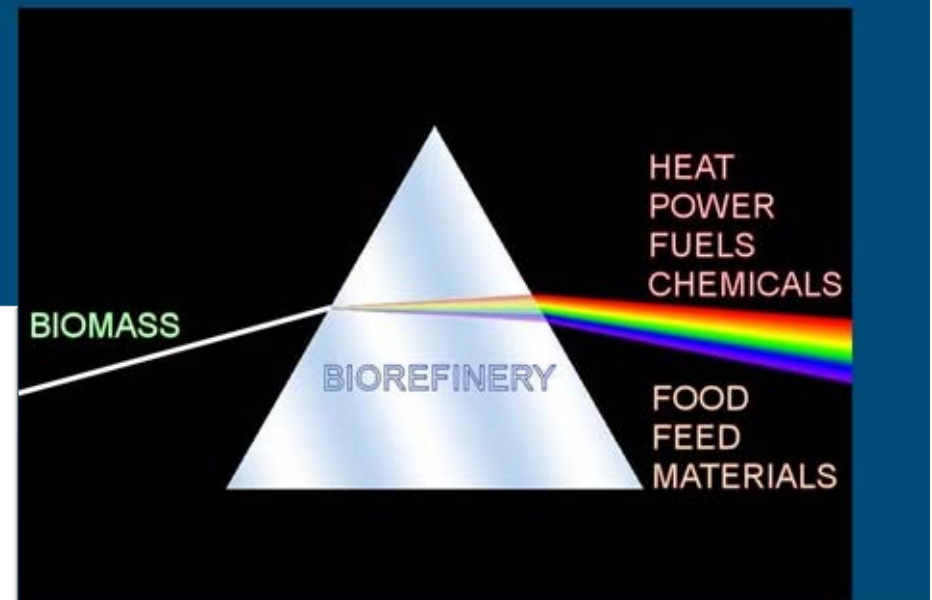
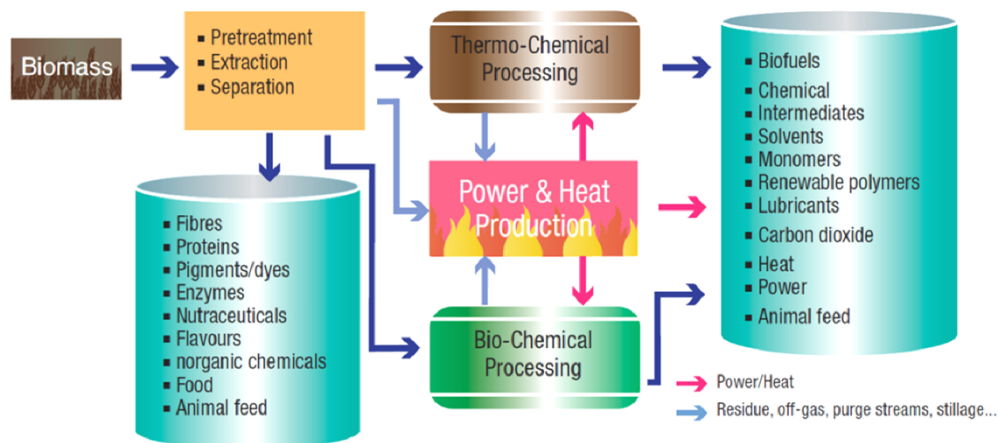




- Le concept de bioraffinerie est analogue à celui d'une raffinerie de pétrole actuelle.
- Les bioraffineries industrielles sont la voie la plus prometteuse pour la création d'une nouvelle industrie bio-sourcée.

■ Qu'est-ce qu'une bioraffinerie ?

Une bioraffinerie est une installation intégrant des procédés de conversion (physique, chimique et biochimique) de la biomasse pour la production notamment de produits chimiques (synthons, polymères, solvants ...).



Différents Types de Bioraffineries :

- **Bioraffinerie à Ligno-cellulose** - utilise matières premières “sèches” (bois, paille...).
- **Bioraffinerie Récolte Entière (ou de céréales)** - matières premières telles que céréales ou maïs.
- **Bioraffinerie Verte** - utilise biomasse “humide” telle que herbe verte, luzerne, trèfle, jeunes céréales....
- **Bioraffinerie Double Plateforme** - incluant plateforme production de sucres et plateforme de syngas.
- **Bioraffinerie des oléagineux** - Basé sur la ^product
- ...



=> Sources d'approvisionnement de base



- *Polyesters bactériens : PolyHydroxyAlcanoates (PHA), ...*

- *Cellulose*



- *Hémicellulose*

- *Lignines et Tanins*



- *Dérivés terpéniques*

- *Amidons*



- *Protéines (animales et végétales)*



- *Triglycérides (acides gras, glycérol)*
-



Qques molécules issus de la biomasse vég

Molécule	Origine biomasse	Etat développement	Applications	Producteurs
Acide acétique		-		
Ethanol	Sucre, amidon (cellulose)	Commodité	Biocarburant, (PE, PVC)	ADM, Cargill, Tereos, etc.
Ac. acrylique	Glycérol, sucres	R&D		Arkema, OPX,
Glycérol	Huiles, co-produit biodiesel	Commodité	Epichlorhydrine, (HPA, PDO)	Sofiproteol, ADM, Cargill
3 HPA	Amidon, (glycérol)	R&D industrielle	Acrylates, PDO	Cargill-Novozymes
Ac. lactique	Amidon, sucre	Commodité-	Alimentaire, solvants, PLA	Purac, Cargill, Galactic, etc.
Acide malonique				?
1,3 propanediol (PDO)	Amidon maïs (glycérol)	Commercial	Polymères et divers	DuPont (Met Ex)
Acide propionique		Commercial		BASF
Sérine				
Acétoïne				
Ac. aspartique	Mélasses	-	Agroalimentaire	
1-butanol	Sucres, lignocellulose	R&D	Carburant	Arbor, Cobalt, Met Ex, etc.
1,4 - butanediol	Glucose (xylose)	R&D	Solvants, polymères, GBL	Genomatica
Ac. fumarique	Amidon, sucres	-		
3-hydroxybutyrolactone				
Ac malique				
Ac. succinique	Amidon	Pré commercial		Bio Amber, Roquette, Purac
Thréonine	Sucre, amidon	Commodité	Feed	ADM, Ajinomoto
Arabinitol				
Furfural	Xylose (hémicellulose)	Commercial		Transfuran chemicals
Ac. glutamique		Commercial		
Isoprène	Sucre, amidon	R&D, pilote	Pneumatiques, carburants	Genencor, Amyris
Ac. itaconique	Amidon	Commercial		Itaconix
Ac. levulinique	Sucres, (lignocellulose)			Technologie Biofine/Biomatix
Proline				
Xylose, xylitol	Hémicelluloses	Commercial	Furanes	
Ac. xylonique				
Ac aconitique				
Acide adipique	Huiles	R&D	Polyamide 6.6 (=Nylon 6.6)	Projet Verdezyne
Ac citrique		Commercial	Alimentaire	ADM, Cargill
2,5 FDCA	Fructose (amidon)	R&D	Polymères, carburants	Avantium
Ac. glucarique	Glucose	R&D		Rivertop Renewables
Glucose	Amidon, (sucre, cellulose)	Commodité	Chimie du glucose	Majorité des amidonniers
HMF	Glucose (amidon)	Commercial	Plastiques, caburants	
Levoglucozan				
Lysine	Mélasses	Commercial	Feed, pharma	ADM, Ajinomoto
Sorbitol	Amidon	Commodité	Food, pharma, isosorbide	Nombreux amidonniers

3 HPA :
acide 3-hydroxypropionique

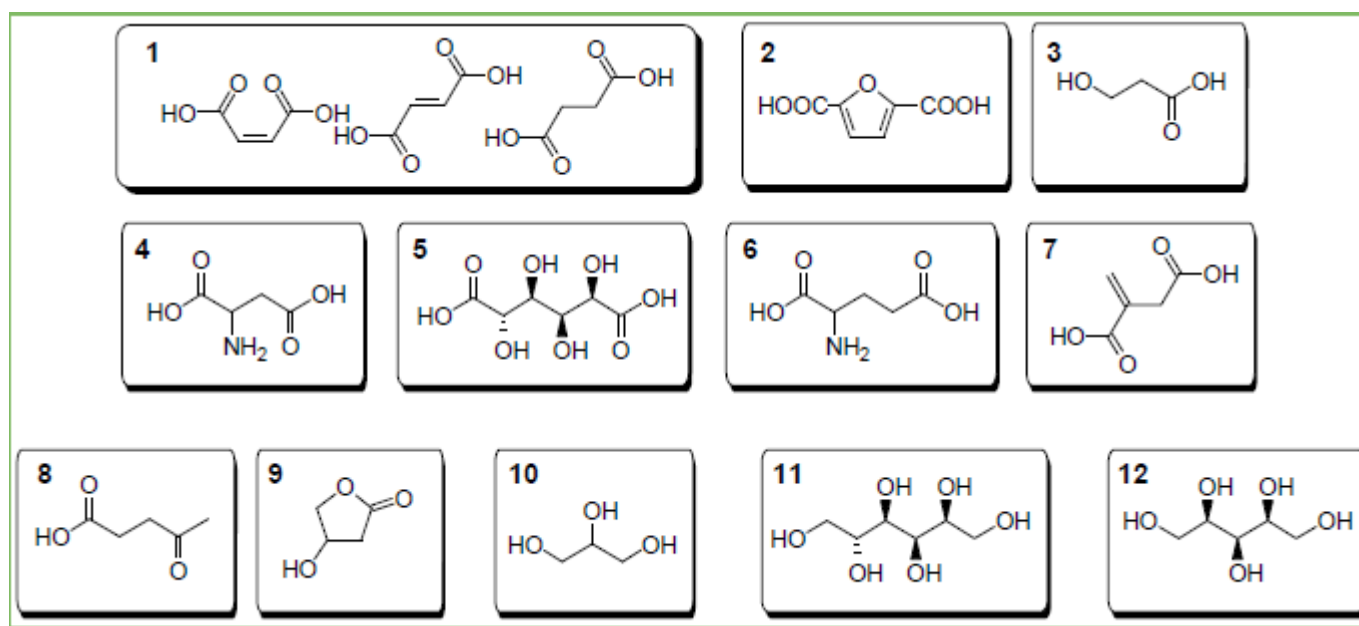
2,5 FDCA :
Acide 2,5-furane dicarboxylique

Source adaptée : Rapport ADEME sur les bioraffineries (Oct. 2010)

Les briques du futur ?

- Synthons stratégiques :**

Top 12 du DoE - USA (2004)

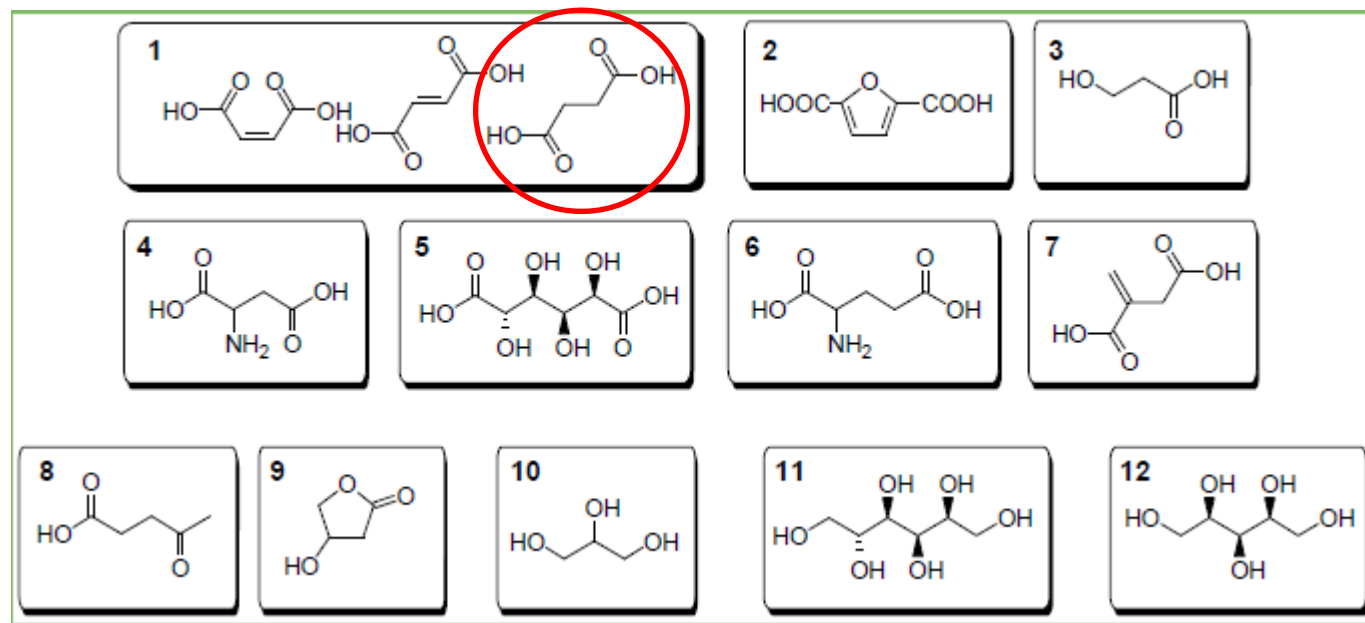


Les briques du futur ?

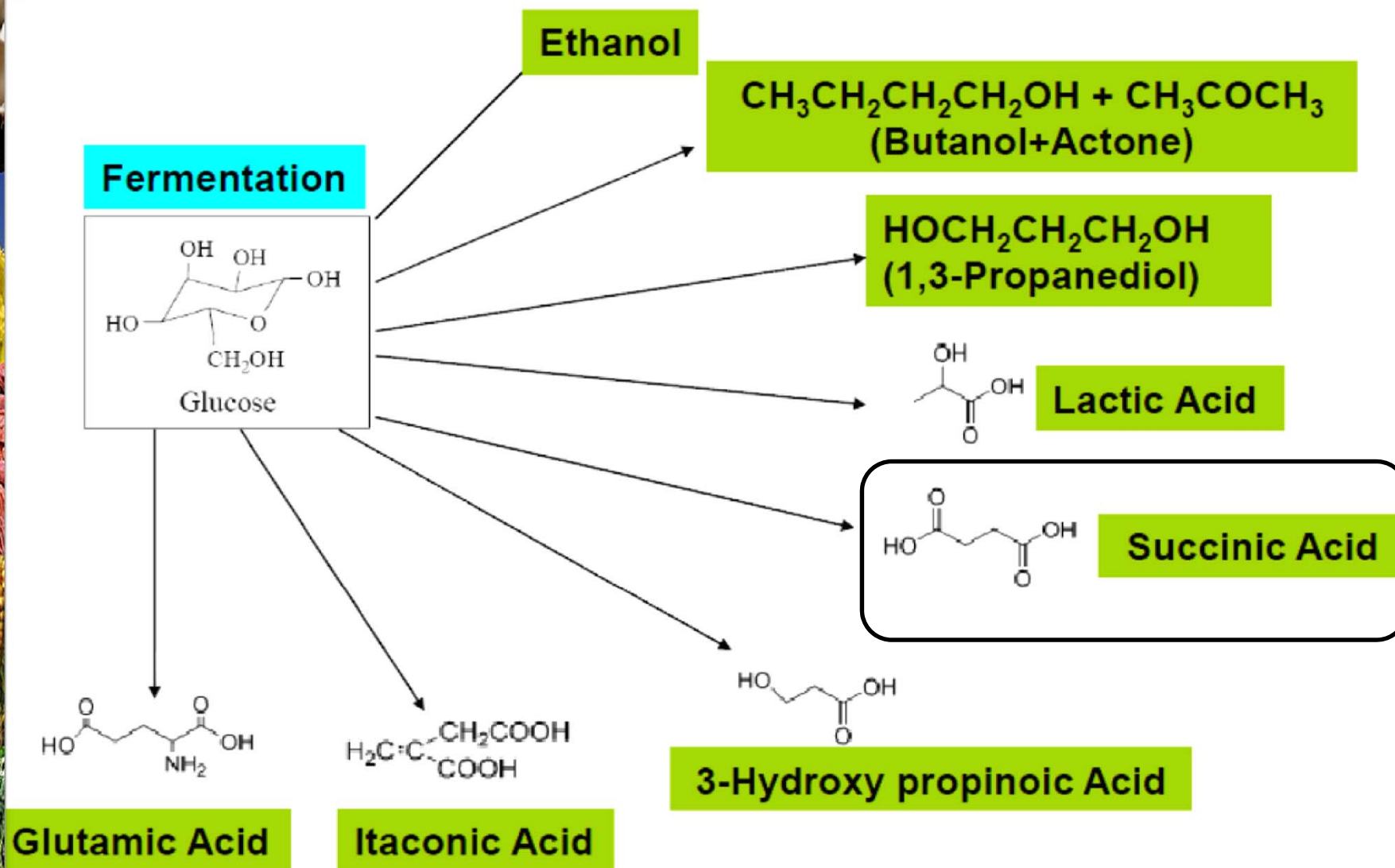
- Synthons stratégiques :**

Top 12 du DoE - USA (2004)

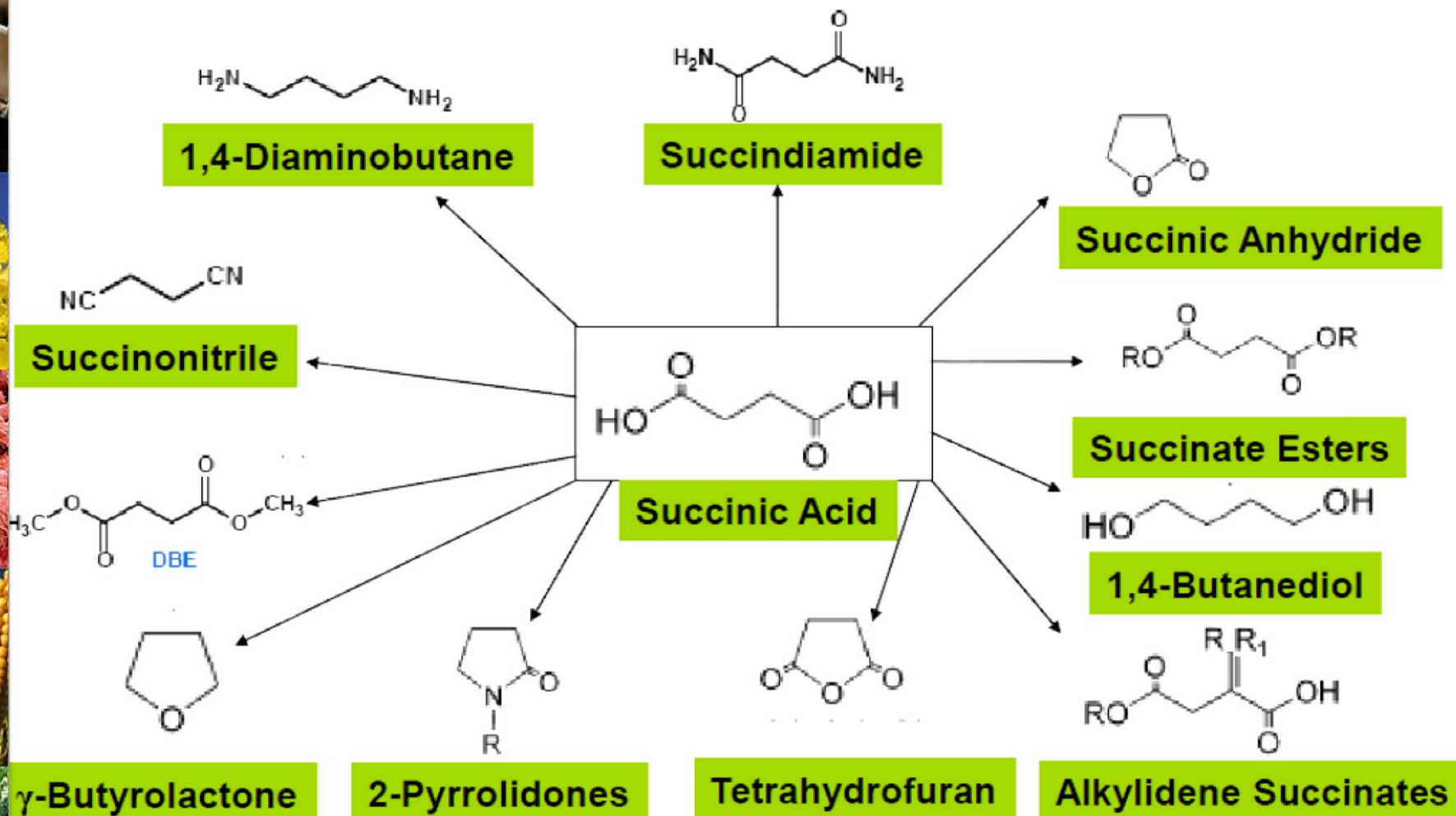
Acide Succinique



Combinaison BioTech + Chimie



Combinaison BioTech + Chimie



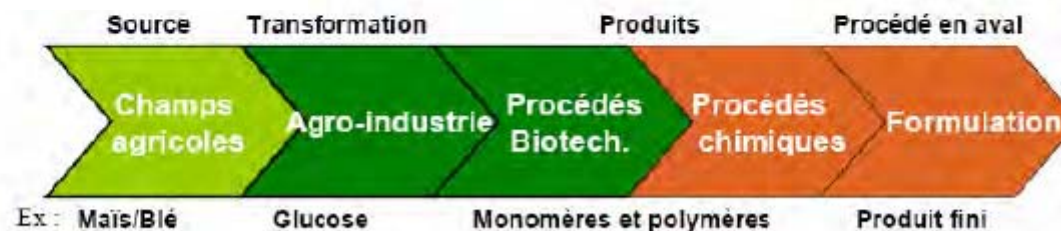
Création d'une nouvelle chaîne de valeur Industrielle :



mise en place d'une nouvelle chaîne industrielle

Raffinerie Pétrochimique



BioRaffinerie

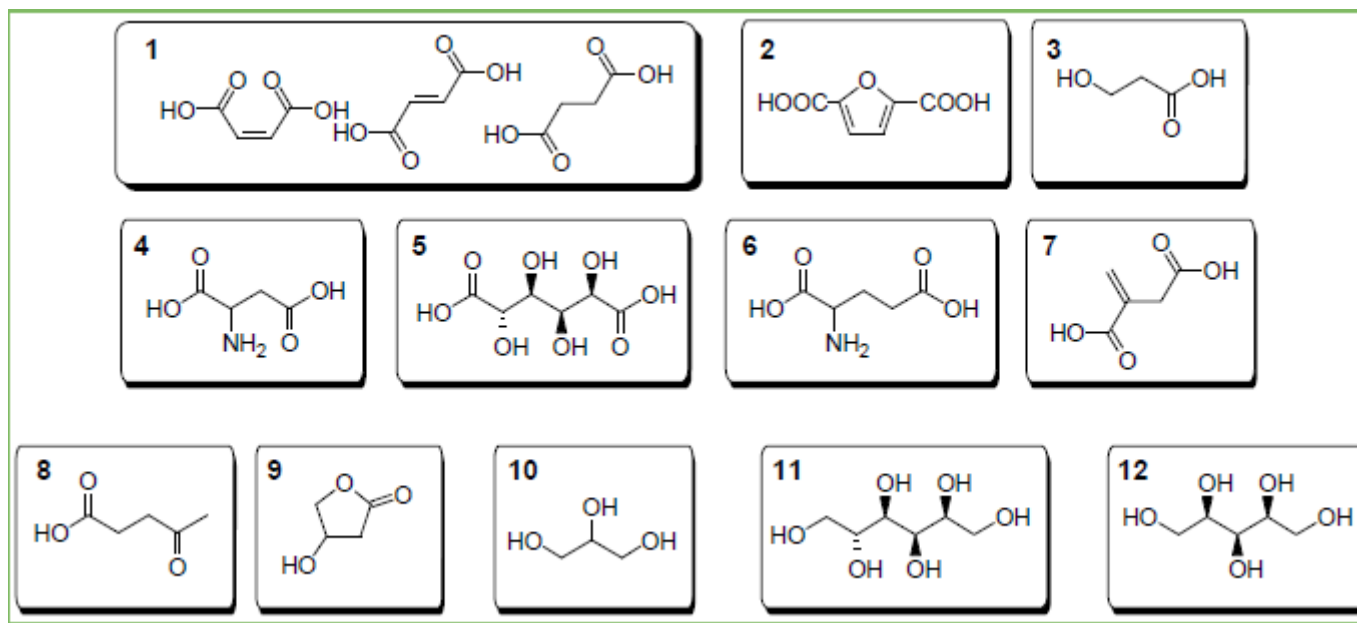


-  Rôle prépondérant des biotechnologies
-  Rôle prépondérant de la chimie

Les intermédiaires du futur ?

- Synthons stratégiques :**

Top 12 du DoE - USA (2004)



Ethanol => Ethylène ?



Programme de la journée

9 :30- 10 :00 : Accueil des participants avec café

10:00 - 10:35 : Introduction du sujet et présentation de la journée. Luc Avérous (LIPHT-ECPM, Strasbourg)

- **Partie I : Présentation de bioraffineries - Quels synthons peut-on produire à partir de bioraffineries ?**

10:35-11:10 : Bioraffinerie à partir de ressources ligno-cellulosiques. Michael O'Donohue (INRA/INSA-Toulouse)

11:10-11:45 : Bioraffinerie à partir de ressources oléagineuses. Matthieu Chatillon (Novance - Compiègne)

11:45-12:20 : Bioraffinerie à partir d'amidons et co-produits. Patrick Fuertes (BioHub - Roquette, Lestrem)

- **Partie II : De quels synthons a-t-on besoin pour produire les polymères de demain ?**

13:30 - 14:05 : A la recherche de structures aromatiques ou équivalentes pour polyesters, polyamides et thermodurcissables. Jean-Pierre Pascault (INSA - Lyon)

14:05 - 14:40: Quels synthons aliphatiques pour le développement de polymères biosourcés ? Eric Pollet (LIPHT-ECPM, Strasbourg)

14:40- 15:15 : Au delà du caoutchouc naturel dans l'industrie du caoutchouc. Claude Janin (LRCCP- Vitry-sur-Seine & Elastopole)

- **Partie III : Table Ronde**

15:15 - 16 :50 : Table ronde et conclusions, organisée et animée par Mme Sylvie Latieule Rédactrice en chef du magazine Formule Verte



Les polymères biosourcés

Pr. Luc Averous

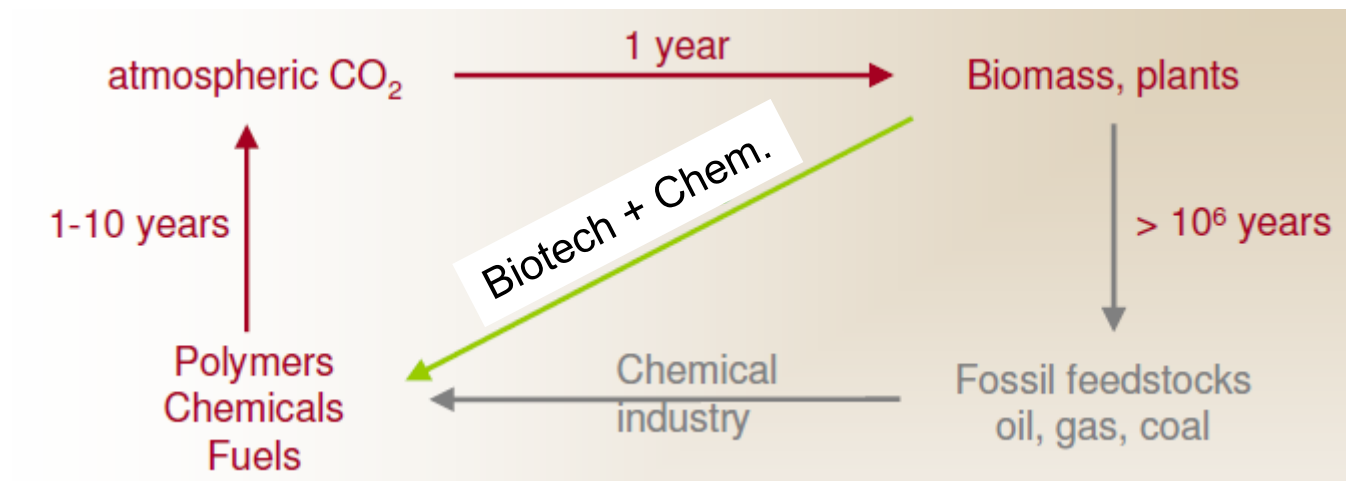
*Laboratoire d'Ingénierie des Polymères pour les Hautes Technologies (LIPHT)
École Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux (ECPM)
Université de Strasbourg (UniStra)*

email : luc.averous@unistra.fr

Website : www.BIODEG.NET



Origine Fossile vs. Biomasse : une question de temps !



Pétrole, Gaz ... : Des intermédiaires séquestrants !

Quelques définitions :

- **Mat. Biosourcé, issue de la biomasse, renouvelable ...**
 - Début de vie (origine du C) - Mat. pas nécessairement biodégradable.
- **Mat. Biodégradable - Compostable**
 - Fin de vie - Mat. pas nécessairement biosourcé.
 - > Biodégradabilité en compost :
 - Normes EN 13432 (Emballage)
 - Normes ASTM D6400, D6868 (revêtements)
 - Normes ISO 17088 (Intern.)
 - > Biodégradabilité en milieu marin :
 - Normes D 7021 ...



Polymères Biodégradables - Classification -

Extrait directement de
la biomasse
=> *Agro-polymères*

Polysaccharides

Amidons :
Blé,
P. de Terre,
Maïs ...

Ligno-
cellulosiques :
Bois,
Paille

Autres :
Chitine,

Proteines
lipides ...

Animaux :
Caseine
Gelatine
...

Plantes :
Zeine,
Glutene

A partir de micro-
organismes
(Par extraction)

PolyHydroxyAlcanoates
(PHA)

- Polyhydroxy butyrate
(PHB)
- Polyhydroxybutyrate co-
valerate (PHBV), ...

Biotechnologie +
Chimie (Synt. conv.
de polymères à partir
de bio-monomères)

Polylactides

Acide PolyLactique (PLA)

Non Renouvelable
(Synthèse conventionnelle)

Polycaprolactone
(PCL)

Polyesteramide
(PEA)

Co-polyesters aliphatiques
(e.g., PBSA)

Co-polyesters aromatiques
(e.g., PBAT)

Attention !
"Biosourcé ne signifie pas Biodégradable et
inversement!"

Quelques définitions (IUPAC):



- **Biomacromolécules** : Macromolécules élaborées par des organismes vivants (protéines, polysaccharides, polymères bactériens ...) [Caractéristiques]
 - **Biopolymères** : substances constituées de biomacromolécules [Applications]
-

Quelques définitions (Suite) :

- BIOPLASTIQUES : Terme “industriel” utilisé pour qualifier les polymères biodégradables dans l’environnement et/ou biosourcés. (e.g., PLA, PA11, PCL ...)





Le marché des bioplastiques

Pr. Luc Averous
BioTeam

*Laboratoire d'Ingénierie des Polymères pour les Hautes Technologies (LIPHT)
École Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux (ECPM)
Université de Strasbourg (UniStra)*

email : luc.averous@unistra.fr

Website : www.BIODEG.NET

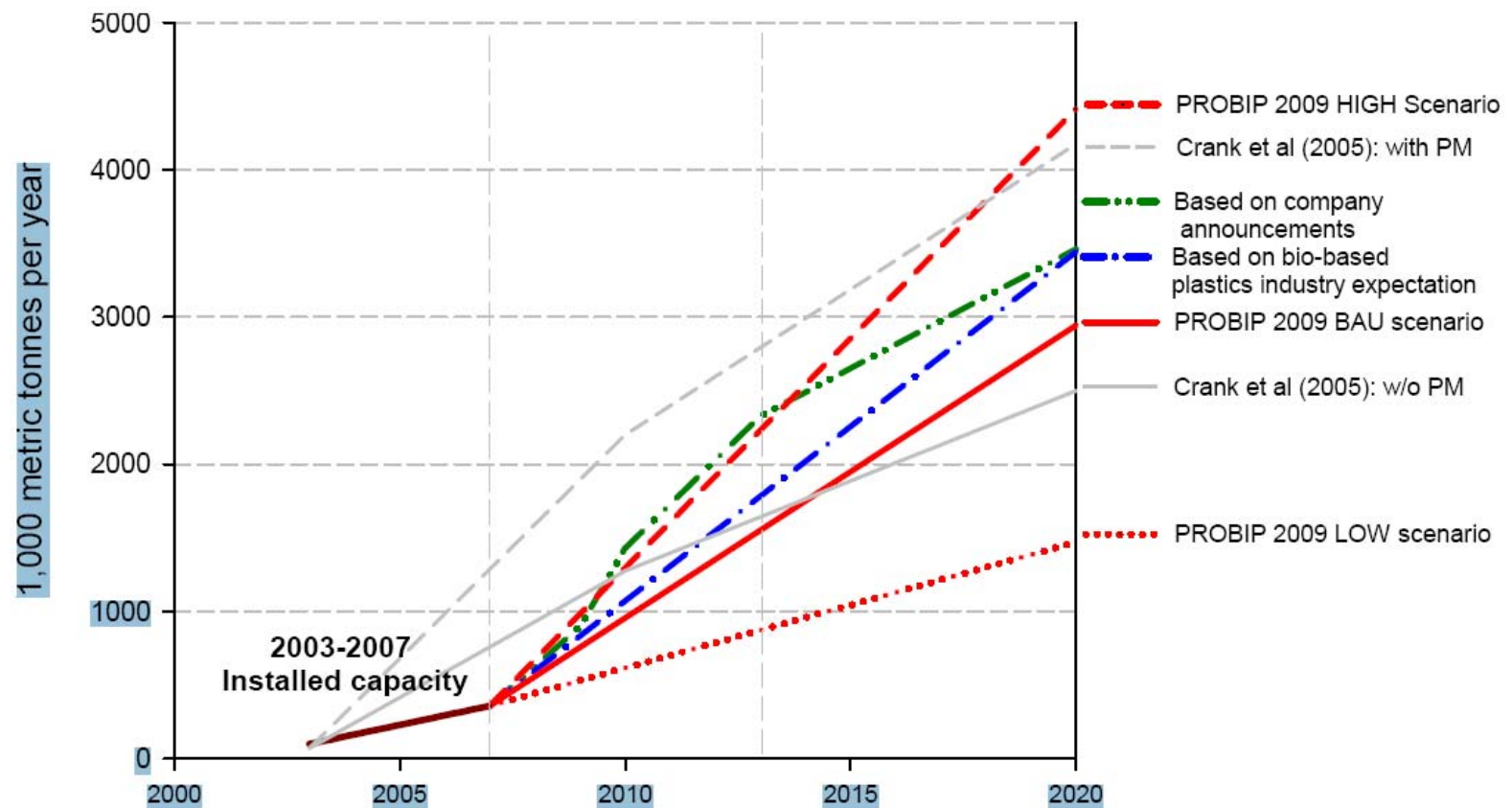




Etude de Marché - PRO-BIP 2009

(Product overview and market projection of emerging bio-based plastics)

Projection de production des bioplastiques au niveau mondial jusqu'à 2020



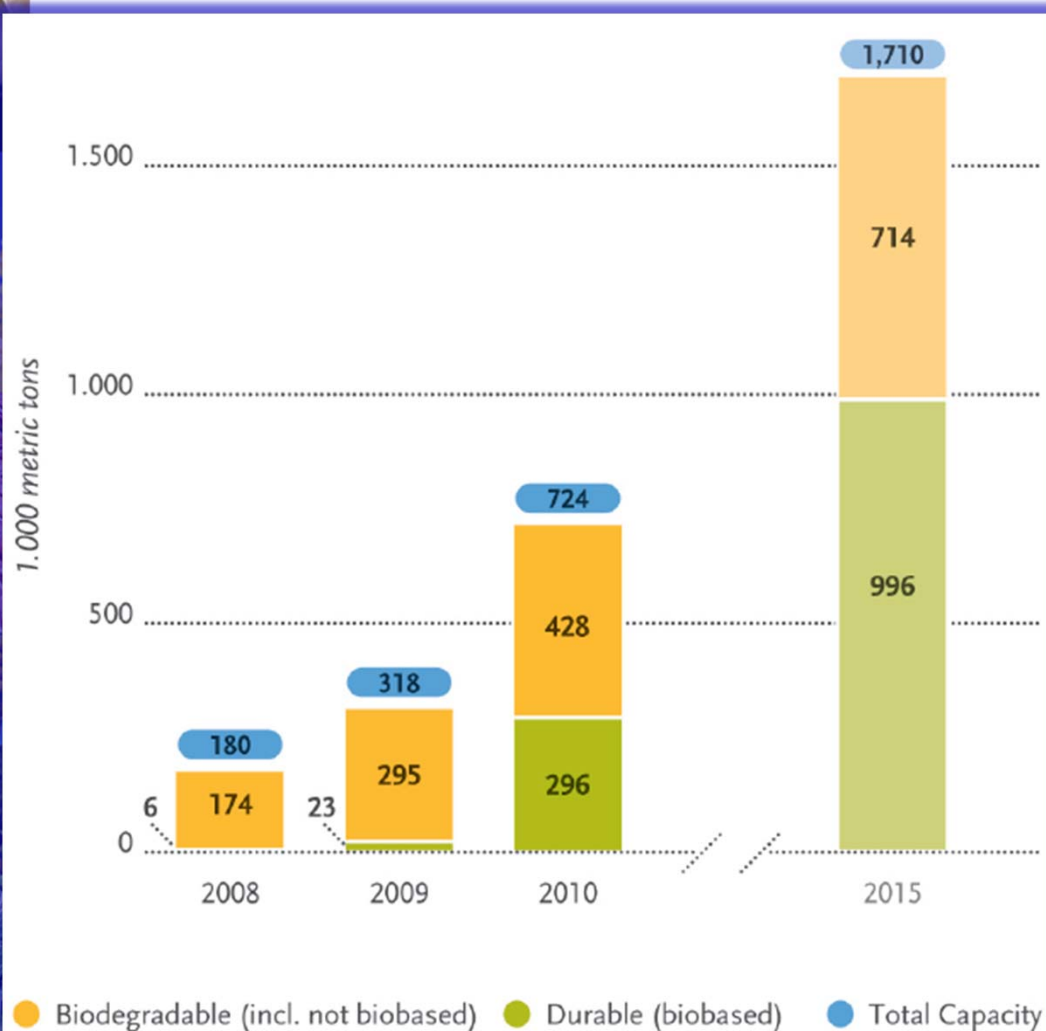
Nota : production mondiale des MP in 2010 = ~250 Millions Tonnes

Source : PROBIP 2009

Bioplastiques / Mondial - Tendances

Quelques Indicateurs Economiques :

- Croissance : 10-20 % /an
- Marché : 1 Milliard \$/an



Dernière Etude Prospective

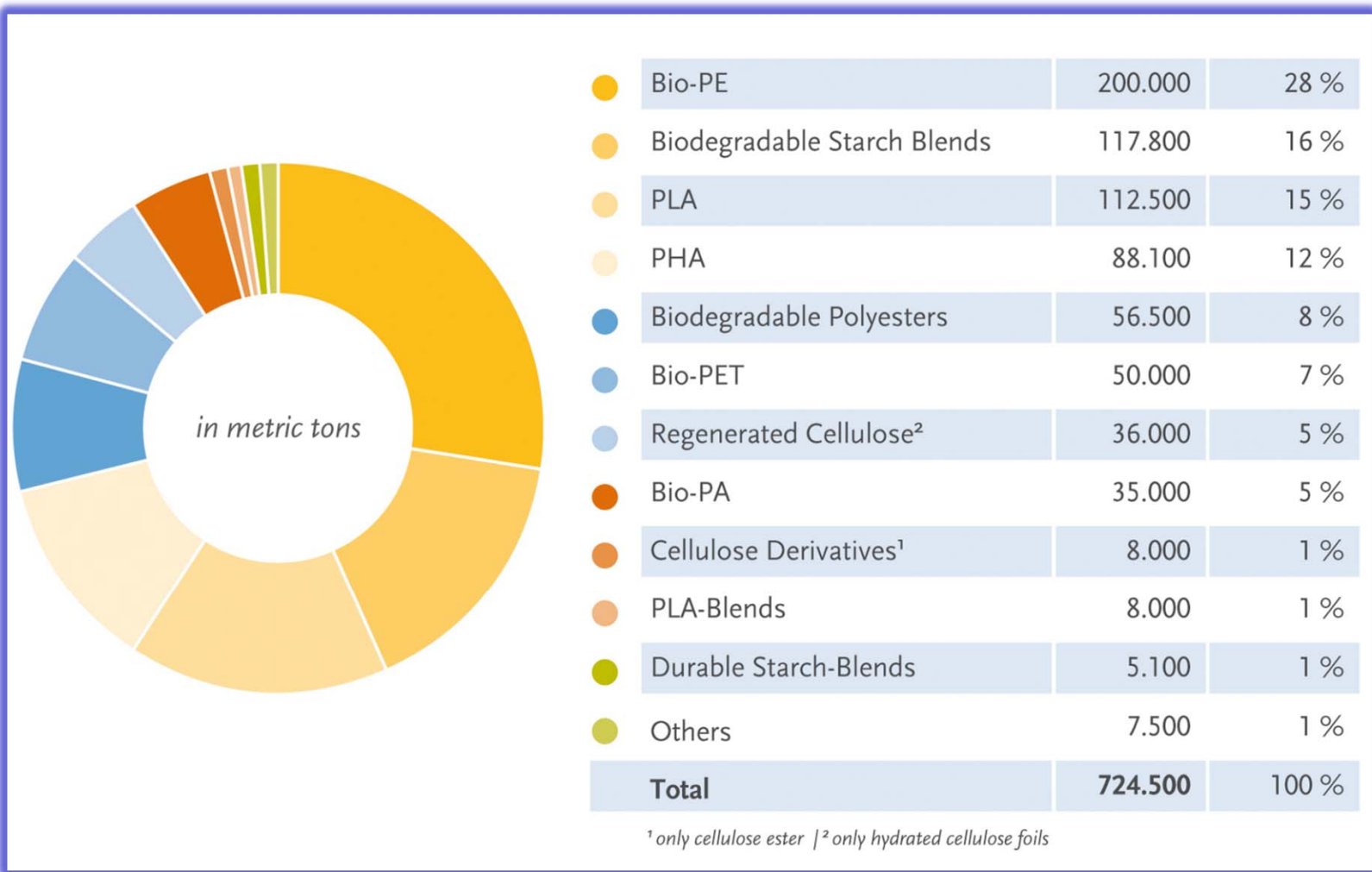
(Ceresana en Dec. 2011) :

- En 2018 : 2,8 Milliard \$
- 18% par an

Source : European Bioplastics Association (publié Mai 2011)

Bioplastiques / Production Mondiale

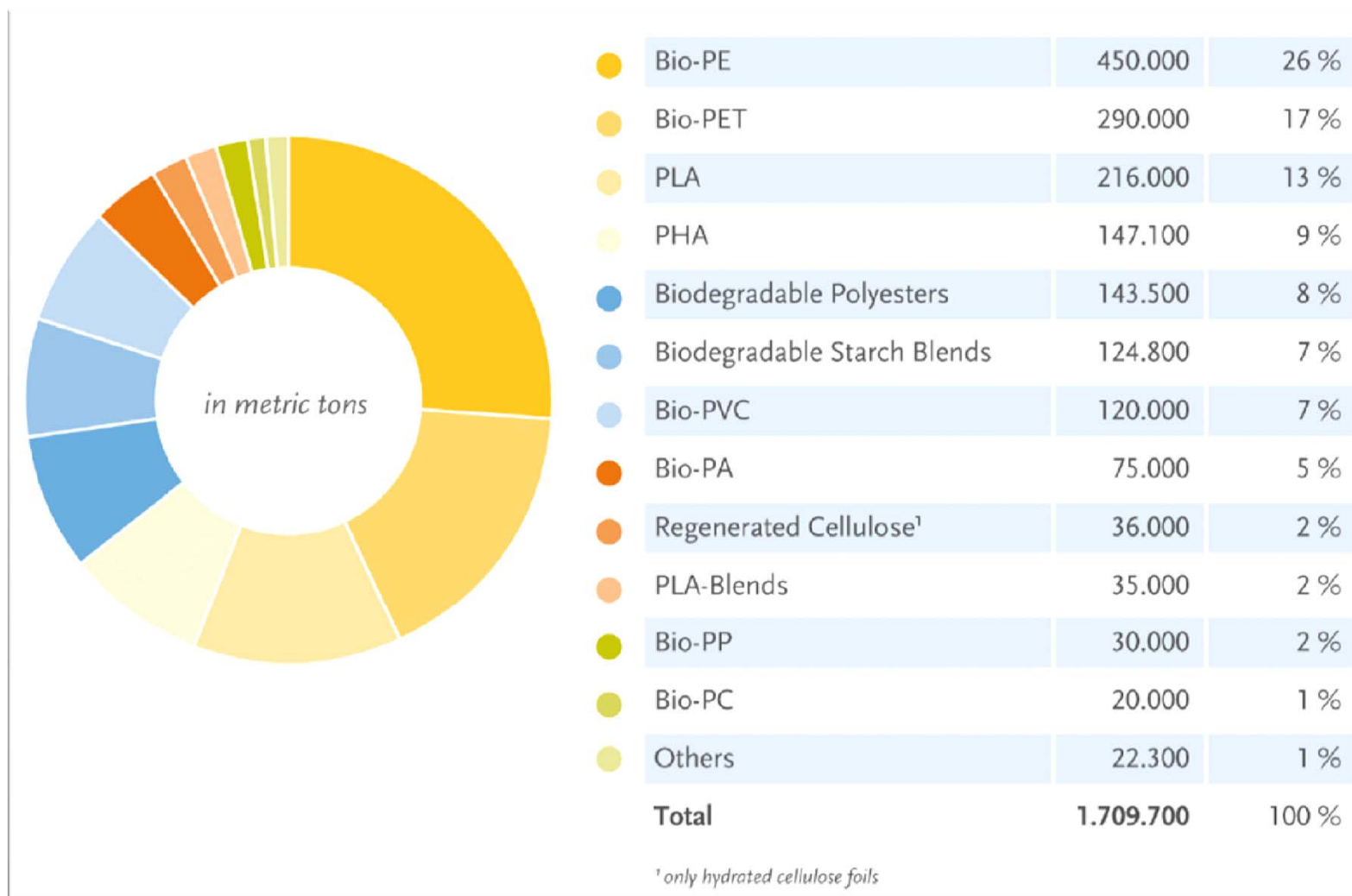
- Capacité en Tonnes (2010) -



Source : European Bioplastics Association (publié Mai 2011)

Bioplastiques / Projection Mondiale

- Capacité en Tonnes (2015) -



Source : European Bioplastics Association (publié Mai 2011)



Polymères Biosourcés et Biodégradables

Pr. Luc Averous

BioTeam

Laboratoire d'Ingénierie des Polymères pour les Hautes Technologies (LIPHT)

École Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux (ECPM)

Université de Strasbourg (UniStra)

email : luc.averous@unistra.fr

Website : www.BIODEG.NET





Polymères Biodégradables - Classification -

Extrait directement de
la biomasse
=> *Agro-polymères*

Polysaccharides

Amidons :
Blé,
P de Terre,
Maïs ...

Ligno-
cellulosiques :
Bois,
Paille

Autres :
Chitine,

Proteines
lipides ...

Animaux :
Caseine
Gelatine
...

Plantes :
Zeine,
Glutene

A partir de micro-
organismes
(Par extraction)

PolyHydroxyAlcanoates
(PHA)

- Polyhydroxy butyrate
(PHB)
- Polyhydroxybutyrate co-
valerate (PHBV), ...

Biotechnologie +
Chimie (Synt. conv.
de polymères à partir
de bio-monomères)

Polylactides

Acide PolyLactique
(PLA)

Non Renouvelable
(Synthèse
conventionnelle)

Polycaprolactone
(PCL)

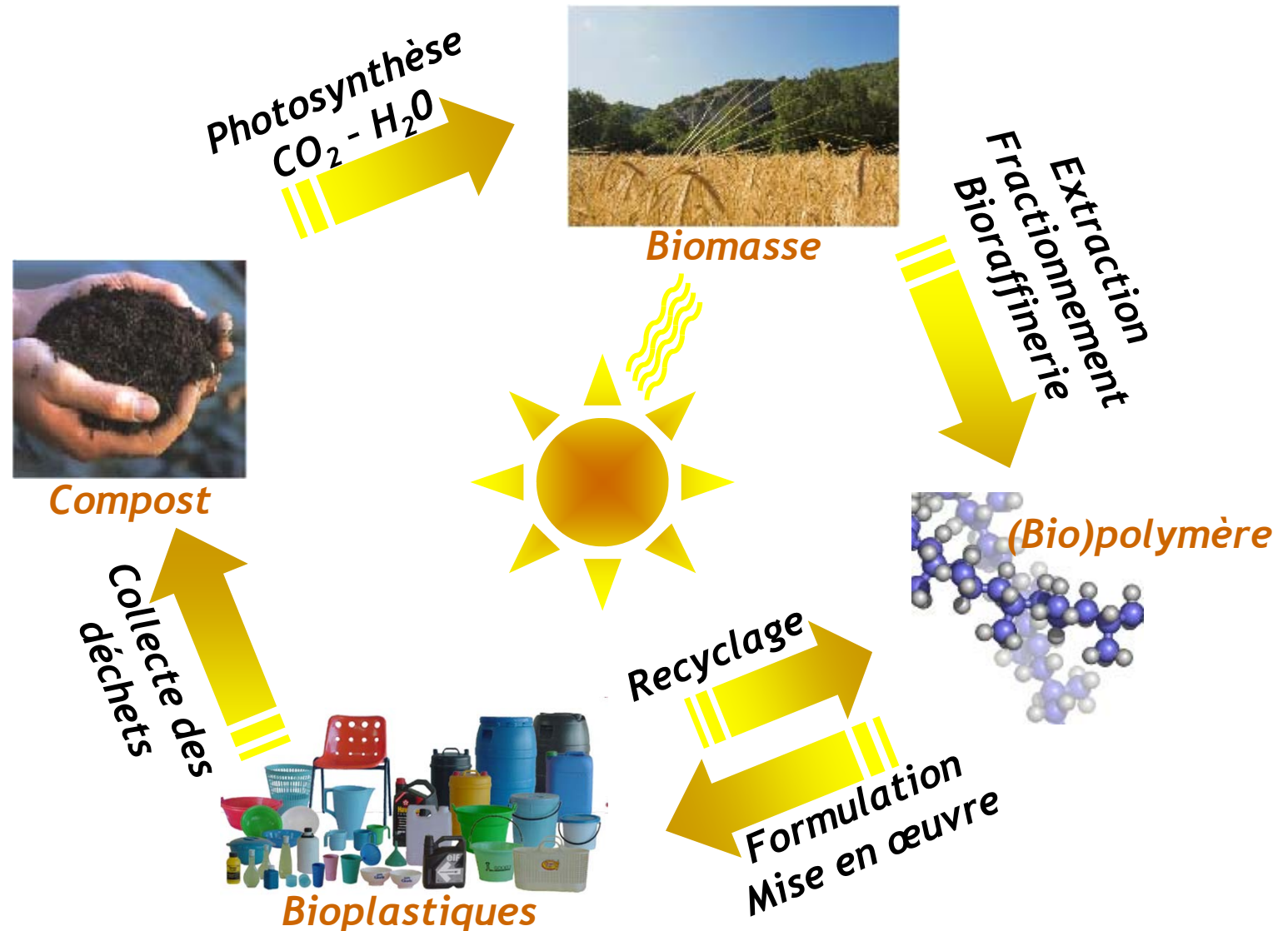
Polyesteramide
(PEA)

Co-polyesters aliphatiques
(e.g., PBSA)

Co-polyesters aromatiques
(e.g., PBAT)

Cycle de vie « from cradle to cradle »

- Développement durable -





Polymères Biosourcés non Biodégradables (Durables)

Pr. Luc Averous

BioTeam

*Laboratoire d'Ingénierie des Polymères pour les Hautes Technologies (LIPHT)
École Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux (ECPM)
Université de Strasbourg (UniStra)*

email : luc.averous@unistra.fr

Website : www.BIODEG.NET





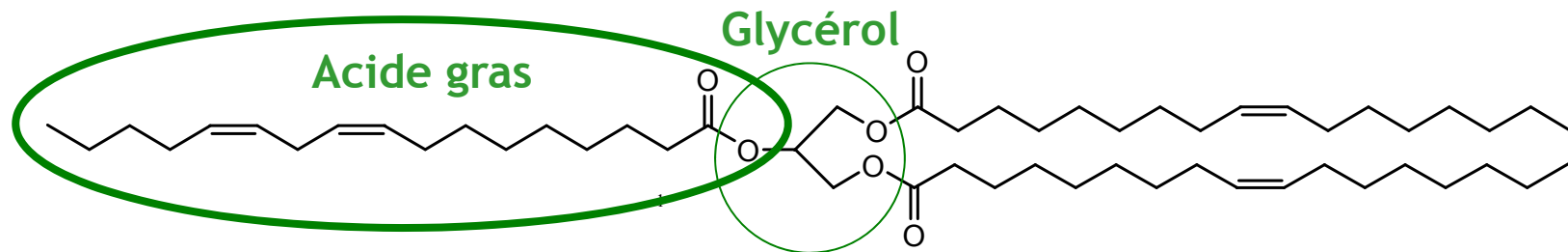
=> Sources d'approvisionnement de base

- *Polyesters bactériens : PolyHydroxyAlcanoates (PHA), ...*
 - *Cellulose*
 - *Hémicellulose*
 - *Lignines et Tanins*
 - *Dérivés terpéniques*
 - *Amidons*
 - *Protéines (animales et végétales)*
 - *Triglycérides (acides gras, glycérol)*
-



-
-
- ***Exemple : Elaboration de polymères durables à partir d'huiles végétales***

Triglycerides et Acides Gras



**Huile végétale =
95% of triglycerides**

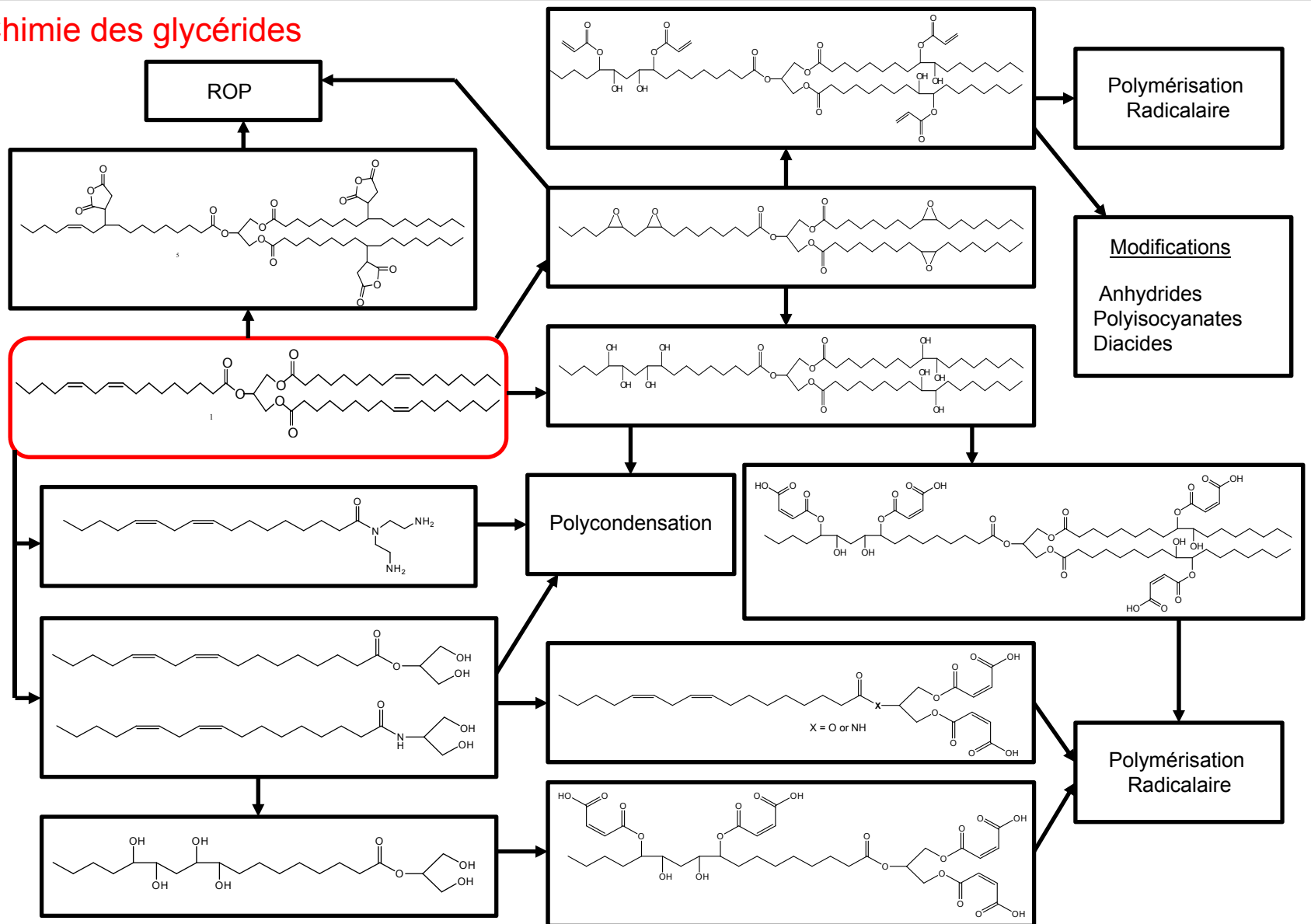
Caprylic	
Capric	
Lauric	
Myristic	
Palmitic	
Palmitoleic	
Stearic	
Oleic	
Linoleic	
Linolenic	
α-Eleostearic	
Ricinoleic	
Vernolic	
Licanic	



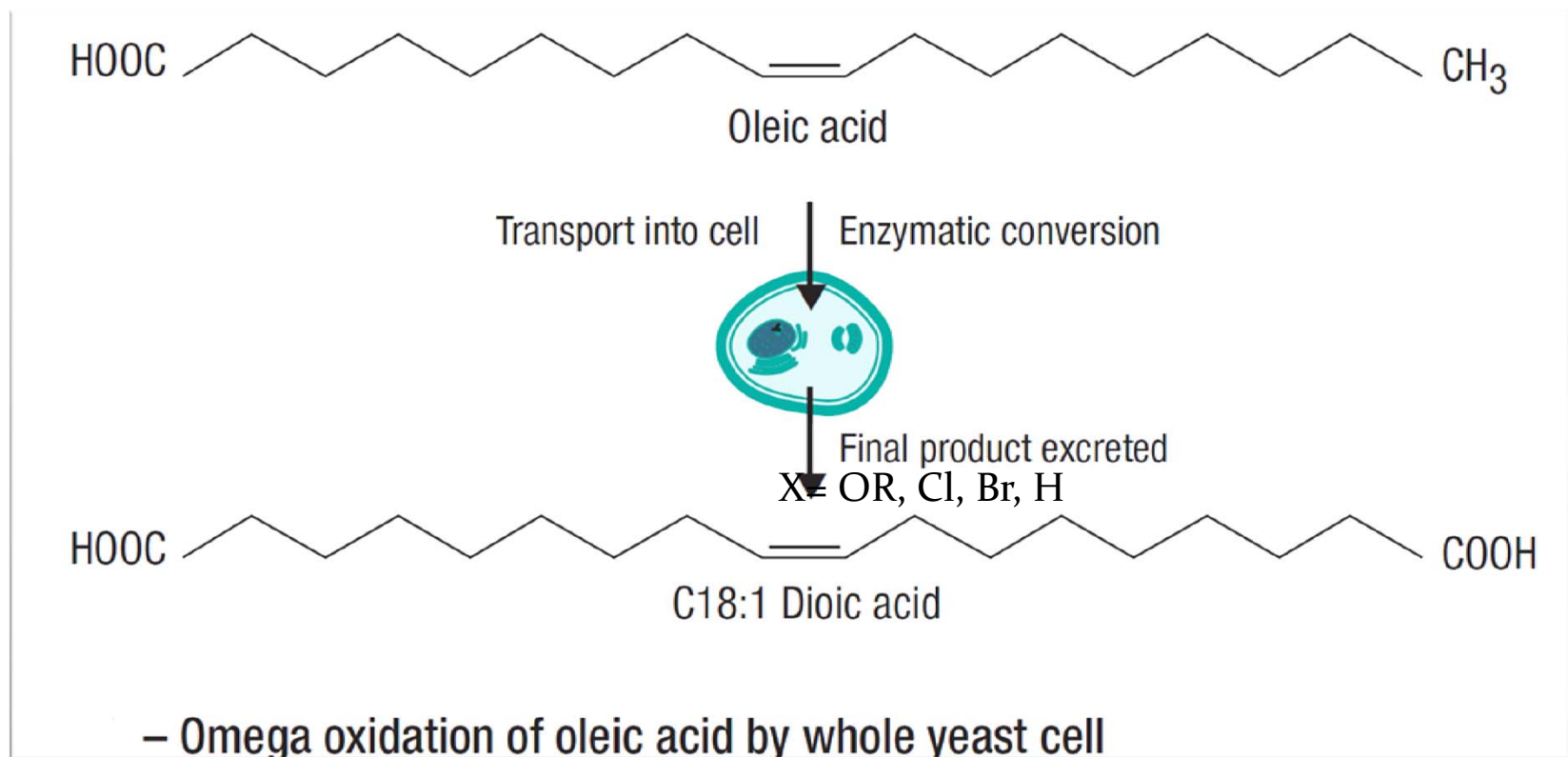
Une chimie riche ...

Source : Pr. Wool (USA)

Chimie des glycérides



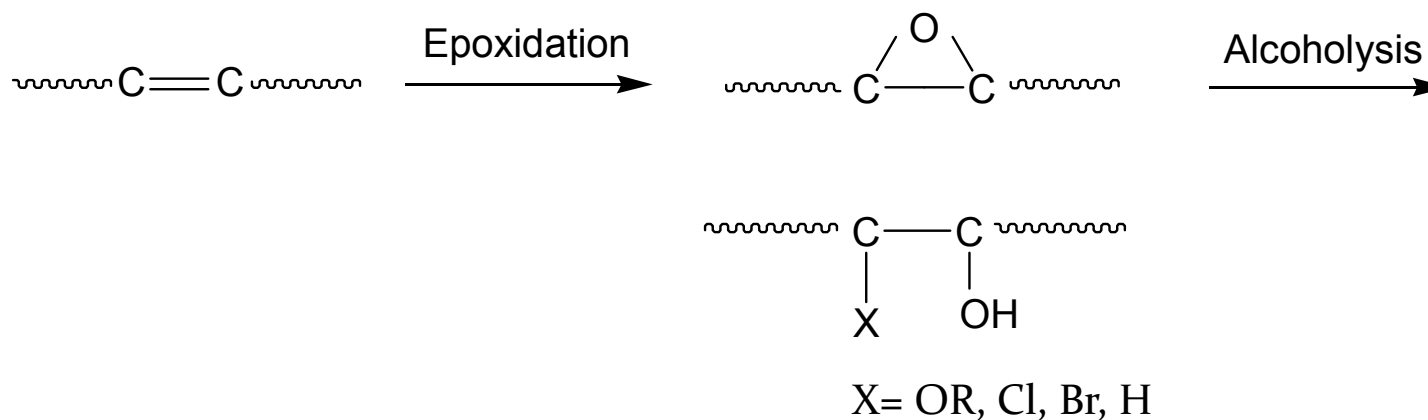
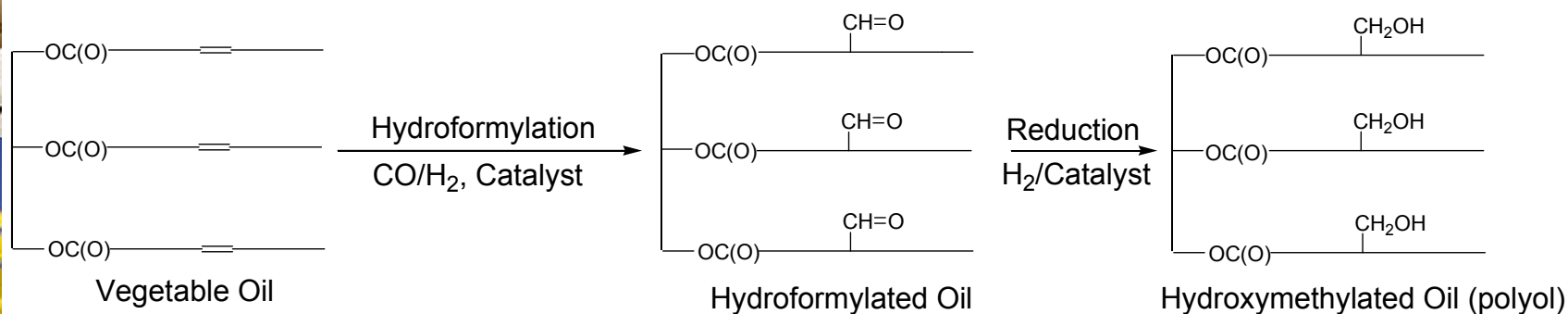
Et les Biotech ...





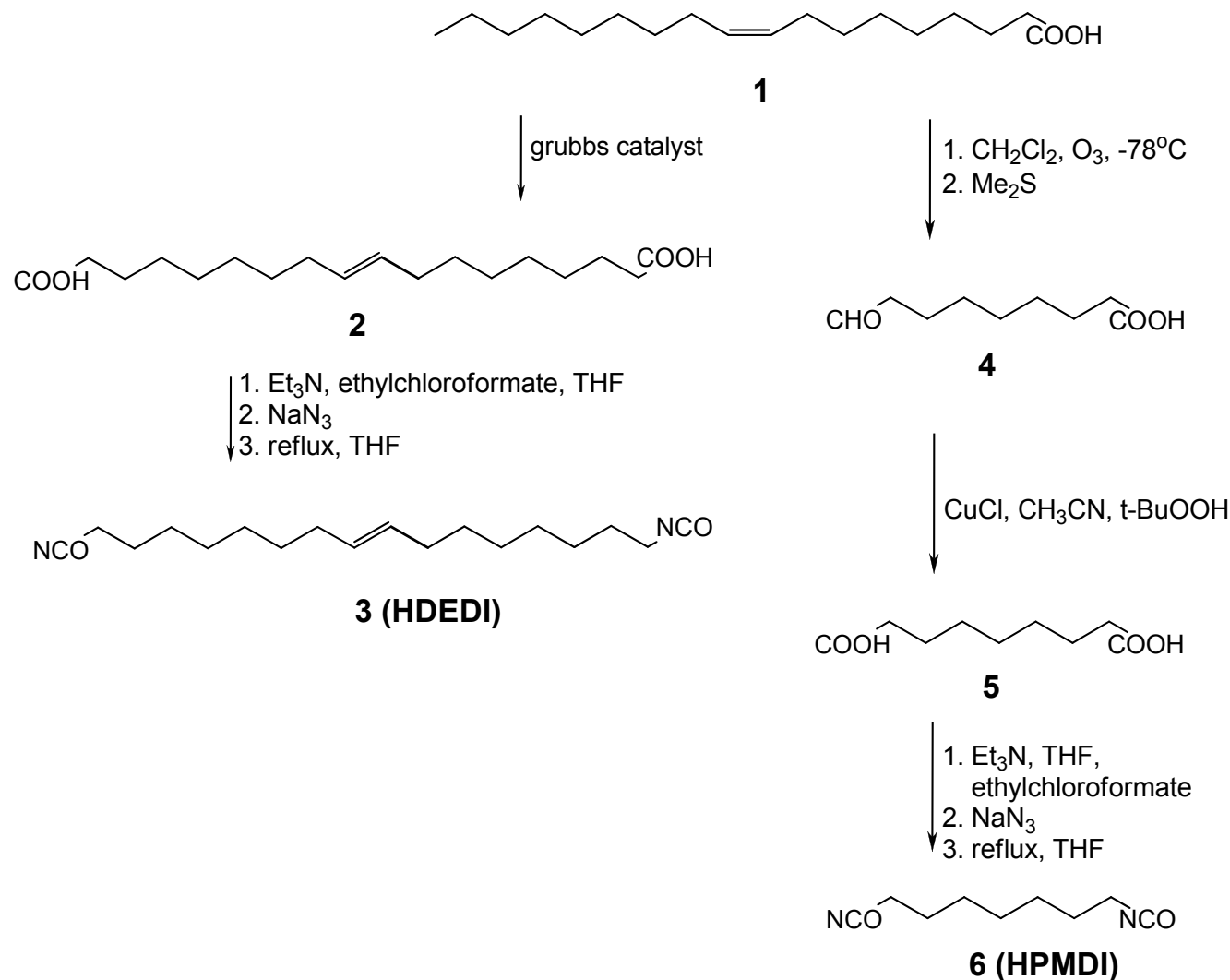
-
- ***Exemple : Production de polyurethanes Biosourcés***

2 voies pour la production de polyols à partir de glycerides :



Production de Diisocyanates biosourcés à partir d'acides gras

Diisocyanates biosourcés :



Source : Pr. Narine (Canada)



Polymères issus de l'oléochimie

- *PA (exemple PA11)*
- *TPU*
- *PUR*
- *Polyesteramide*
- *Polyesters*
- *Polyolefines ...*



Additifs

Pr. Luc Avérous

*Laboratoire d'Ingénierie des Polymères pour les Hautes Technologies (LIPHT)
École Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux (ECPM)
Université de Strasbourg (UniStra)*

email : luc.averous@unistra.fr

Website : www.BIODEG.NET

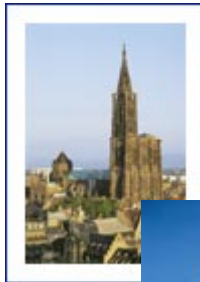


Additifs

- *Plastifiants verts (Isosorbide, dérivés d'huiles végétales ...)*
- *Antioxydant (e.g., Lignines)*
- *Tenue Chaleur (Huile époxydée)*
- *Tensio-actifs ...*



Merci pour votre attention!



Strasbourg (Alsace)

Bio-raffineries : Les ressources pour les polymères de demain

Partenaires :

le **cnam**



Sponsors :



Atelier de Prospective du GFP
ENSAM- PARIS
26 janvier 2012

