

Titre: Stratégie industrielle du bioraffinage de la lignine et méthode pour atténuer les risques dans le modèle d'affaires
Title: Attenuating risks in the business model for industrial lignin bioconversion

Auteur: Pierre Olivier Bontems
Author:

Date: 2014

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Bontems, P. O. (2014). Stratégie industrielle du bioraffinage de la lignine et méthode pour atténuer les risques dans le modèle d'affaires [Master's thesis, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.
Citation: <https://publications.polymtl.ca/1474/>

Document en libre accès dans PolyPublie Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/1474/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Paul R. Stuart
Advisors:

Programme: Génie chimique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

STRATÉGIE INDUSTRIELLE DU BIORAFFINAGE DE LA LIGNINE ET MÉTHODE POUR
ATTÉNUER LES RISQUES DANS LE MODÈLE D'AFFAIRES

PIERRE OLIVIER BONTEMS

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE CHIMIQUE)
AOÛT 2014

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

STRATÉGIE INDUSTRIELLE DU BIORAFFINAGE DE LA LIGNINE ET MÉTHODE POUR
ATTÉNUER LES RISQUES DANS LE MODÈLE D'AFFAIRES

présenté par : BONTEMS Pierre Olivier

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. SRINIVASAN Bala, Ph.D., président

M. STUART Paul, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. MANGIN Patrice, Ph.D., membre

DÉDICACE

À ma mère. À mon père. À mes maîtres.

What is original in our discussion is the definition of the engineering method as the use of engineering heuristics to cause the best change in a poorly understood situation within the available resources. This definition is not meant to imply that the engineer just uses heuristics from time to time to aid in his work; as might be said of the mathematician. Instead my thesis is that the engineering strategy for causing desirable change in an unknown situation within the available resources and the use of heuristics is an absolute identity. In other words, everything the engineer does in his role as engineer is under the control of a heuristic. Engineering has no hint of the absolute, the deterministic, the guaranteed, the true. Instead it fairly reeks of the uncertain, the provisional and the doubtful. The engineer instinctively recognizes this and calls his ad hoc method « doing the best you can with what you've got », « finding a seat-of-the-pants solution », or just « muddling through ».

Billy Vaughn Koen, Definition of the Engineering Method, 1985.

REMERCIEMENTS

Merci à Paul Stuart pour sa confiance et son soutien dans mon processus d'apprentissage. Pour m'avoir donné cette occasion unique de relever les défis de ce fascinant projet d'avenir; en passant par les plus durs moments comme les meilleurs pour me mettre dans la peau de l'ingénieur, prêt à affronter la réalité du monde de l'entreprise avec des outils à la pointe de son domaine.

Merci à Lamfeddal Kouisni, Mike Paleologou, Tom Browne et Alain Thibault pour m'avoir permis de faire un cours accéléré sur la lignine en grandeur nature. L'expérience et l'opinion des professionnels valent plus que des centaines d'articles de la littérature.

Merci à Fanny Monteil, Mike Rushton, Marzouk Benali, et aux autres experts que j'ai croisés sur ma route pour avoir pris le temps de partager et de m'enrichir de leurs connaissances.

Merci à Jean-Christophe pour m'ouvrir à la sagesse de ces réflexions et de son savoir scientifique, autant qu'à ses qualités humaines.

Merci à Virginie pour ses conseils toujours précieux et instructifs, offerts dans un dynamisme communicateur.

Merci à Fidelia pour son œil de lynx sur mes imperfections d'écriture et sa disponibilité dans les moments essentiels.

Merci à tous mes amis de la chaire de recherche à Polytechnique qui m'accompagnent sur le chemin du bioraffinage, et m'ont apporté leur aide dans ce projet Cédric, Louis-Patrick, Milan, José, Shabnam, Banafsheh et tous les autres.

Merci aussi à tous mes amis de Montréal, du reste du Canada, des États-Unis, de France et d'ailleurs, toujours là pour me stimuler, me réconforter, me faire transpirer et me faire rire. C'est votre soutien qui m'a guidé à travers ces étapes!

RÉSUMÉ

Dans un contexte de meilleure gestion des ressources terrestres et de développement de produits chimiques basés sur une biomasse renouvelable, la lignine offre une excellente alternative de remplacer certains dérivés d'origine fossile. Alors que l'industrie forestière en Amérique du Nord et en Europe (principalement des pâtes et papiers) est actuellement en recherche de nouveaux modèles d'affaires plus profitables commercialement, les stratégies de bioraffinage de la lignine pour l'obtention de produit à valeur ajoutée offrent de potentielles solutions technologiques et économiques durables.

La lignine est connue depuis plus d'un siècle, cependant elle n'a jamais rencontré le succès commercial de grande envergure correspondant à son potentiel pour les produits à valeur ajoutée, exception faite de la vanilline. Chaque année, des quantités de lignine, évaluées à 50 millions de tonnes, sont solubilisées dans la liqueur noire des usines kraft et sulfite, en tant que coproduit de basse qualité de la production de pâte à papier. Dans les usines kraft, le pouvoir énergétique de la lignine sert à générer les besoins nécessaires en énergie produite par la bouilloire de récupération; malgré ses opportunités dans les dérivés à valeur ajoutée. Un facteur majeur entravant son développement industriel subsiste : la complexité et la variabilité de la structure aromatique de la lignine, considérée comme une trop grande source d'incertitudes dans le milieu industriel.

D'une part, mesurer les propriétés de la lignine mène souvent à des incertitudes sur les valeurs analytiques, donnant lieu à des incohérences dans la littérature scientifique. Et d'autre part, plusieurs dizaines de technologies d'extraction de lignine sont potentiellement disponibles; sans que les propriétés de leur lignine technique, ni que l'affinité entre les fonctionnalités de leur lignine et un portefeuille de produits, ne soient explicites. En outre, leur niveau de maturité est radicalement différent et les informations disponibles ne permettent pas toujours de comparer ces technologies ou de distinguer clairement leurs avantages compétitifs respectifs pour la commercialisation de dérivés de lignine à valeur ajoutée.

À ce jour, Borregaard et Meadwestvaco sont les principales compagnies ayant commercialisé leurs lignines dans des produits de spécialité pour des marchés de niche; par exemple comme additif pour ciment ou agent dispersant de coloration. Leurs prix de vente peuvent aller jusqu'à 3000\$ par tonne; ce qui représente un bon profit, puisque les coûts de production de la lignine sont généralement dans une fourchette moyenne de 500-700\$ par tonne. Ces marchés très ciblés

ne concernent que de petits volumes de lignine. Dans le monde industriel, il y a toujours eu des compagnies capables de produire de larges quantités de lignine. Or, celles-ci n'envisageant pas d'investir dans l'extraction de lignine pour des produits à valeur ajoutée, sans l'existence de marchés déjà prêts à absorber de telles quantités, la production ne se mettait pas en œuvre. Pendant ce temps, des clients potentiels auraient pu être intéressés à développer des produits commerciaux de lignine, mais ne souhaitaient pas investir sans qu'une quantité suffisante de lignine de qualité ne soit déjà produite et disponible. Ce paradoxe de « l'œuf et la poule » posait un dilemme sérieux pour le développement technologique de la lignine. Malgré le risque que cela représente, plusieurs compagnies viennent récemment d'implanter des unités d'extraction de lignine à l'échelle commerciale, dans le but de sortir de ce contexte inextricable. Bien que dans un premier temps, la lignine servira à la production d'énergie ou d'électricité, il est prévu de progressivement l'utiliser dans des produits à valeur ajoutée et améliorer ainsi le retour sur investissement. Tous les éléments pour le développement du bioraffinage de la lignine se mettent en place et une expansion rapide est attendue dans les cinq prochaines années. Déjà d'autres compagnies projettent à leur tour d'investir prochainement pour implanter des unités d'extraction de lignine dans leur usine. Il existe plusieurs combinaisons prometteuses de technologies et de produits, mais les données disponibles, les moyens de les évaluer et de les comparer restent limités. En vue du contexte actuel, des efforts doivent être rapidement faits afin de construire des modèles d'affaires robustes et profitables.

L'objectif de cette thèse est (1) d'analyser les données pertinentes de la littérature et les informations récentes d'experts dans le domaine pour en dégager des recommandations critiques et des règles heuristiques fondamentales; et (2) de développer une méthode afin d'examiner les aspects de faisabilité technique, technologique et économique; et les risques pour construire des alternatives compétitives de bioraffinage de la lignine.

La méthodologie consiste à :

- Assembler des données cruciales de la littérature passées et récentes pour dégager les éléments critiques clés, pouvant apporter de la valeur pour la génération de stratégies de bioraffinage de la lignine.
- Affiner et rationaliser ces éléments, et spécialement les règles heuristiques, pour suggérer des recommandations et développer une méthode de construction de telles stratégies.

- Mettre à l'essai la méthode proposée dans un cas d'étude de produit à valeur ajoutée prometteur pour la lignine; dont le choix s'est porté sur les résines phénoliques.
- Évaluer le potentiel de généraliser la méthode à n'importe quel autre dérivé de lignine à valeur ajoutée.

Les résultats globaux indiquent qu'il reste à effectuer un important travail de recherche et de développement des techniques analytiques pour l'adaptation à la complexité de la molécule de lignine. En l'état actuel des connaissances, des informations pratiques peuvent tout de même être tirées, e.g. des règles heuristiques pour l'utilisation de la lignine dans certains produits à valeur ajoutée ou la comparaison des types de lignine à travers une base de données globale. Grâce à l'optimisation du choix de conception par des règles heuristiques, la méthode a permis de définir des avantages compétitifs techniques, technologiques et économiques; puis d'identifier et d'atténuer les risques dans l'implantation de stratégies spécifiques aux résines phénoliques à base de lignine, esquissée avec une approche par phases.

Ultérieurement, des approfondissements pourraient être réalisés quant aux éléments présentés dans ce mémoire. En effet, deux principales limites pourraient être que:

- les incertitudes sur les propriétés de la lignine étant encore substantielles, et les données des technologies d'extraction étant émergentes (à un stade précoce de commercialisation), l'exactitude des règles heuristiques dégagées de la littérature pourrait être remise en question. De toute évidence, les perspectives vont être amenées à changer rapidement.
- l'approche pratique proposée offre un point de départ intéressant, sans toutefois apporter des réponses absolues, faute du manque d'information pour certains dérivés de lignine et de l'ignorance des produits prometteurs à base de lignine dans le futur. Aussi, son application dans un contexte spécifique peut impliquer l'ajout ou la modification d'étapes méthodologique pour la construction des stratégies de bioraffinage.

Finalement, le bénéfice du projet est d'assembler les éléments clés permettant d'avoir un aperçu global actualisé du bioraffinage de la lignine pour de susceptibles investisseurs ; tout en proposant une méthode pratique, adaptable à différents contextes industriels, pour définir des stratégies de bioraffinage forestier avec la lignine. Ces alternatives pourront ensuite être analysées par des outils de conception détaillée plus complexes, utilisés au sein des compagnies. La fiabilité de la méthode se situe dans son approche intemporelle de l'ingénierie basée sur les

règles heuristiques: c'est le rôle de l'ingénieur d'utiliser au mieux les ressources disponibles pour faire face à l'incertitude d'un problème, et y chercher une solution. Ainsi, malgré l'évolution rapide de ce secteur industriel, la méthode systématique développée devrait invariablement répondre au besoin de conception stratégique, seules les informations utilisées seront amenées à changer, selon le contexte ou le degré de précision.

ABSTRACT

Against a background of better management of land resources and the development of chemicals based on renewable biomass, lignin is an excellent alternative to fossil fuel derivatives. While the forest industry in North America and Europe (mainly pulp and paper) is currently looking for new, more commercially profitable business models, the strategies of lignin biorefineries for value-added production offer potential solutions both technologically and economically sustainable.

We have known about lignin for over a century, yet, with the exception of vanillin production, it has never achieved the large-scale commercial success corresponding to its potential in value-added products. Each year, an estimated 50 million tons of lignin are dissolved in black liquor from kraft and sulfite mills as a low quality coproduct of pulp production. In kraft mills, the energy potential of lignin is used to generate the necessary energy requirements produced by the recovery boiler; whereas it could be enhanced through value-added purposes. A major factor impeding the industrial development of lignin is the complexity and the variability of its aromatic structure, which is considered too great an uncertainty in the industry.

On the one hand, the measurement of lignin properties often leads to inaccuracies in the measured values; this has led to discrepancies in the literature. On the other hand, several dozen lignin extraction technologies are potentially available; such technologies are emerging, without having clear properties of their technical lignin. Also, affinity between their lignin functionalities and an ideal product portfolio are not easily delineated. Furthermore, their level of development is radically different and the information available does not always permit comparison of these technologies, or the clear distinction of their respective competitive advantages for marketing value-added lignin derivatives.

To date, Borregaard and Meadwestvaco are prime examples of companies that have marketed their lignins in specialty products for niche markets; for example, as a cement additive or as a dye-dispersing agent. Their price can reach up to \$3,000 per ton, which is a good profit considering lignin productions prices between \$200-800 per ton; but concerns only small market volumes for lignin. In the industrial world, there have always been companies capable of producing larger amounts of lignin. However, no company wants to invest in lignin extraction for value-added products without readily accessible markets to absorb such quantities. Meanwhile,

potential clients have indicated an interest in developing commercial lignin products, but have been reluctant to invest without a sufficient amount of quality lignin already produced and available. This "chicken and egg" paradox poses a serious dilemma for the industrial development of lignin. Despite the risk, several companies have recently set up delignification plants at commercial scale to change this inextricable context. Although initially lignin will be used in the production of energy or electricity, it is expected gradually to be used in value-added products, and thus, to improve its return on investment. All the elements for the rapid development of lignin biorefineries are in place, and rapid expansion is expected in the next five years; meanwhile, other companies have already invested in the future installation of lignin precipitation units in their mills. There are several promising combinations of technology and products, but the available data and the means to evaluate and to compare them remain limited. In view of the current context, efforts should be made to quickly build robust and profitable business models.

The objective of this thesis is (1) to analyze the relevant data from the literature and recent expert information in the field to reveal crucial recommendations and fundamental heuristic rules; and (2) to develop a method to examine aspects of competitive advantage and risks to build successful lignin biorefinery strategies.

The methodology involves:

- Assembling relevant data from past and recent literature to identify key elements that can bring value in building a lignin biorefinery strategy.
- Refining and streamlining these elements, particularly some heuristics, to suggest some recommendations and to develop a method of elaborating such strategies.
- Testing the proposed method in a case study of a very promising value-added lignin product, namely, phenolic resins.
- Assessing the potential to generalize the method to any value-added derivative of lignin.

The overall results indicate that there remains important research and development work of analytical techniques to adapt to the complex lignin molecule. In the current state of knowledge, practical information may still be highlighted, e.g. heuristic rules for the use of lignin in some value-added products or the comparison of lignin types through a global database. Due to

optimization in the choice of technology design and the identification of technical, technological and economical competitive advantages; the method allowed to characterize and mitigate risks for lignin-based phenolic resins strategies, before describing steps to commercial implementation following a phase approach.

A more thorough consideration could be made as to the materials presented in this paper. Indeed, two main limitations could be:

- Uncertainties about lignin properties continuing to be substantial and data of extraction technologies still emerging (early commercialization), the accuracy of heuristic rules emerging from the literature may be challenged in the future. In all cases, the concepts will be undergoing rapid change.
- The practical approach proposed provides an interesting starting point without providing absolute answers, due to the lack of information on some lignin derivatives and the ignorance of promising lignin-based products that have yet to be discovered. Also, its application in a specific context may involve the addition or modification of steps in the construction of a strategy regarding lignin biorefinery.

Finally, this project provides benefit by assembling the key elements to have a judicious and accurate overview of lignin biorefinery for likely investors: by offering a practical method of reference that is easily adaptable to different industrial contexts, in order to evaluate the strategies of forest lignin biorefineries by experts in forestry companies. The reliability of the method lies in its timeless approach to engineering and design: it is the role of the engineer to use the best resources available to deal with the uncertainty of a problem by attempting to answer it through the use of heuristic rules. Thus, despite rapid changes in the industry, the systematic method developed should invariably meet the need for strategic design; only the basic data will have to be updated and refined.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE	III
REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ	V
ABSTRACT	IX
TABLE DES MATIÈRES	XII
LISTE DES TABLEAUX	XV
LISTE DES FIGURES	XVI
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XVIII
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 REVUE DE LITTÉRATURE	5
1.1 Le Bioraffinage de la Lignine	5
1.1.1 Définition Générale du Bioraffinage	5
1.1.2 Place de la Lignine dans le Bioraffinage	9
1.1.3 Technologies et Produits du Bioraffinage de la Lignine	11
1.2 La Lignine	18
1.2.1 La Lignine dans la Biomasse	20
1.2.2 Structure de la Lignine	22
1.2.3 Mesures et Caractéristiques de la Lignine	26
1.2.4 Synthèse sur les Mesure des Propriétés de la Lignine	37
1.3 Défis et Risques du Bioraffinage de la Lignine	40
1.3.1 Les Défis	40
1.3.2 Les Risques	40
1.3.3 Une Stratégie de Gestion des Risques	42

1.4 Les Outils de l'Ingénieur face aux Risques.....	43
1.4.1 Règles Heuristiques.....	43
1.4.2 Méthode de Conception de l'Ingénieur.....	45
1.4.3 Implantation Stratégique du Bioraffinage de la Lignine	48
1.5 Lacunes dans le Corps de Connaissances.....	51
CHAPITRE 2 HYPOTHÈSES, OBJECTIFS ET METHODOLOGIE.....	53
2.1 Hypothèses	53
2.2 Objectifs	54
2.3 Méthodologie	56
CHAPITRE 3 ANALYSE CRITIQUE DE LA LITTERATURE	57
3.1 Analyse Préliminaire de Conception de Produit	57
3.1.1 Obtenir des Techniques de Mesures Adaptés à la Lignine	57
3.1.2 Propriétés des Lignines Techniques	58
3.1.3 Définition de l'Avantage Compétitif pour le Marché	60
3.2 Analyse Préliminaire de Conception de Procédé	62
3.2.1 Technologie de Bioraffinerie au Cœur de la Stratégie	62
3.2.2 Informations Complémentaires sur les Technologies	63
3.2.3 Leviers de Contrôle Technologiques.....	68
3.2.4 Définition de l'Avantage Compétitif Technologique.....	73
3.3 Les Risques dans les Stratégies de Bioraffinage de la Lignine	74
3.3.1 Concepts de Risques Appliqués au Bioraffinage	74
3.3.2 Cas Pratique d'une Technologie d'Extraction de Lignine	80
CHAPITRE 4 METHODE DE CONSTRUCTION D'UNE STRATEGIE DE BIORAFFINAGE DE LA LIGNINE.....	85
4.1 Choix d'un Produit de Lignine à la Base de la Stratégie.....	85

4.2 Description de la Méthode Proposée.....	90
CHAPITRE 5 ÉTUDE DE CAS D'UTILISATION DE LA LIGNINE DANS LES RÉSINES PHÉNOLIQUES	93
5.1 Justification du Choix des Résines Phénoliques	93
5.2 Lignine et Résines PF : Analyse Préliminaire de Conception de Produit	95
5.3 Lignine et Résines PF : Analyse Préliminaire de Conception de Procédé.....	101
5.4 Lignine et Résines PF : Identification des Stratégies Prometteuses.....	104
5.5 Lignine et Résines PF : Validation de l'Avantage Compétitif du Marché et de la Technologie	104
5.6 Lignine et Résines PF : Analyse Technico-économique Préliminaire	106
5.7 Lignine et Résines PF : Identification des Risques	107
CHAPITRE 6 DISCUSSION.....	109
6.1 Discussion sur les Aspects Stratégiques de la Méthode.....	109
6.1.1 Réflexions Apportées par la Méthode	109
6.1.2 Implémentation stratégique selon une approche par phases	111
6.1.3 Limites de la Méthode	114
6.2 Généralisation de la Méthode.....	115
CONCLUSION	121
BIBLIOGRAPHIE	123

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1: Mesures usuelles des propriétés de la lignine.	28
Tableau 1.2: Méthodes d'analyse pour caractériser les groupes fonctionnels de la lignine.	31
Tableau 1.3: Analyse de la masse molaire de lignine Organosolv Alcell non acétylée.....	33
Tableau 1.4: Exemple de formules chimiques statistiques de lignine.....	35
Tableau 1.5: Variabilité des propriétés de la lignine selon leur origine et le procédé d'extraction.	36
Tableau 3.1: Propriétés de trois lignines et considérations pour les dérivés à valeur ajoutée.....	59
Tableau 3.2: Informations technologiques sur différents types de lignine.....	68
Tableau 3.3: Différenciation des lignines dans la biomasse.	69
Tableau 4.1: Informations critiques sur certains produits prometteurs dérivés de lignine.....	86
Tableau 5.1: Éléments de sélection en faveur de la résine PF à partir de lignine.	95
Tableau 5.2: Propriétés mécaniques et thermiques des résines PF commerciales.	96
Tableau 5.3: Propriétés des résines PF résoles et novalaques.	98
Tableau 5.4: Règles heuristiques sur les propriétés de la lignine pour les résines PF.	99
Tableau 5.5: Comparaison de lignines pour l'utilisation dans les résines PF.	101
Tableau 5.6: Hypothèses de l'analyse technico-économique.....	106
Tableau 5.7: Résultats de l'analyse technico-économique préliminaire.	107

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1: Exemple d'un diagramme simplifié de bioraffinerie lignocellulosique.....	6
Figure 1-2: Schéma d'obtention possible de produits dans une bioraffinerie.....	7
Figure 1-3: Exemple d'opportunité pour la lignine au sein d'une bioraffinerie.....	9
Figure 1-4: Types de fractionnement de la biomasse et types de lignine technique associés.....	11
Figure 1-5: Activités de développement attachées à la lignine en Amérique du Nord et en Europe.	15
Figure 1-6: Familles d'applications possibles pour la lignine.....	16
Figure 1-7: Lien entre l'intérêt porté à la lignine et l'histoire moderne de la chimie du pétrole ..	19
Figure 1-8: Vocabulaire pour désigner la lignine.....	20
Figure 1-9: La place de la lignine dans la biomasse.....	21
Figure 1-10: Différents constituants de la biomasse forestière.....	22
Figure 1-11: Premières représentations structurelle de la lignine par Freudenberg (à gauche) et par Adler (à droite).	23
Figure 1-12: Les 3 monomères utilisés pour définir la structure tridimensionnelle de la lignine et leurs différentes nomenclatures.....	23
Figure 1-13: D'autres types de monomères dans la structure réelle de la lignine.....	24
Figure 1-14: Les principaux types de liaisons entres les unités monomères de la lignine.....	25
Figure 1-15: Principaux groupes fonctionnels de la lignine.....	29
Figure 1-16: Effet de l'acétylation d'un échantillon de lignine Organosolv sur sa distribution de poids moléculaire.	32
Figure 1-17: Historique de la caractérisation de la lignine.	37
Figure 1-18: Concepts de la méthode d'ingénierie pour établir une stratégie industrielle.....	46
Figure 1-19: Planification de l'ingénieur pour l'application d'une stratégie industrielle.	47
Figure 1-20: Approche par phase pour l'implémentation stratégique du bioraffinage.	49

Figure 2-1: Description de la méthodologie du mémoire.....	56
Figure 3-1: Recommandations pour lier propriétés et fonctionnalités de lignine pour un produit donné.....	60
Figure 3-2: Deux procédés commerciaux de précipitation de lignine à partir de liqueur kraft.	65
Figure 3-3: Procédé de mise en pâte solvant par Lignol.....	66
Figure 3-4: Différences principales entre les lignines du bois.	69
Figure 3-5: Liaisons chimiques entre la lignine et les composés de la biomasse.	71
Figure 4-1: Les produits dérivés à base de lignine les plus prometteurs.....	85
Figure 4-2: Corrélations entre types de lignine et produits à valeur ajoutée d'un point de vue des coûts.	88
Figure 4-3: Vaste choix de combinaisons pour le bioraffinage de la lignine.....	89
Figure 4-4: Méthode de génération de stratégies de bioraffinage de la lignine.	90
Figure 5-1: Structures tridimensionnelles de la résine PF (à gauche) et de la lignine (à droite). ..	93
Figure 5-2: Différence de fonctionnalité entre lignine et phénol pour les résines PF.....	102
Figure 5-3: Illustration des stratégies identifiées par la méthode pour l'étude de cas.	104
Figure 6-1: L'approche par phases appliquée pour implanter les stratégies de bioraffinage.....	112
Figure 6-2: Opportunités prometteuses pour les fibres de carbones à base de lignine.	116
Figure 6-3: Coûts d'opérations pour la fabrication des fibres de carbones et propriétés mécaniques pour différents précurseurs.	118
Figure 6-4: Évolution espérée du prix des fibres de carbone.	119
Figure 6-5: Propriétés mécaniques des différents secteurs du marché des fibres de carbone.....	120

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

ADN	Acide désoxyribonucléique
BTX	Benzène, toluène, xylène
EBITDA	<i>Earnings before interest, taxes, depreciation, and amortization</i>
IRR	<i>Internal rate of return</i> ou taux de rendement interne
MCDM	<i>Multi-criteria decision making</i> ou prise de décision multicritères
Na/S	Ratio en éléments chimiques Sodium/Soufre
P&P	Pâtes et papiers
PAN	Polyacrylonitrile
PF	Phénol-formaldéhyde
R&D	Recherche et développement
THF	Tétrahydrofurane
TRI	Taux de rendement interne
VAN	Valeur actuelle nette

INTRODUCTION

Une vision moderne de la gestion des ressources.

La préoccupation du développement durable occupe maintenant une place majeure dans les sociétés occidentales. Les prédictions alarmistes des scientifiques face aux dérèglements climatiques cherchent à transformer les pratiques industrielles suite à l'évaluation des impacts des activités humaines sur l'environnement. Les énergies renouvelables ont donc fait leur apparition afin de proposer une alternative au combustible fossile, dont les réserves furent largement exploitées au XX^{ème} siècle.

Ainsi, la première génération d'innovations dans le domaine des «énergies vertes» a été caractérisée par le développement de biocarburants et autres commodités fabriqués principalement à base de plantes agricoles. Une seconde vague fait à présent son apparition avec des produits chimiques plus spécifiques, obtenus à partir de la transformation d'une plus large palette de biomasses végétales, incluant les ressources forestières. Une substance chimique à la structure polymérique offre des opportunités particulièrement prometteuses pour ce genre de produits à valeur ajoutée: la lignine.

La lignine, produit de base de la chimie de l'avenir.

Présente dans toutes les structures végétales, la lignine est le deuxième élément carboné le plus abondant dans la nature. C'est un polymère complexe qui sert à maintenir la cohésion cellulaire chez les végétaux. Coproduit des procédés chimiques de pâtes et papiers, plus de 50 millions de tonnes sont traitées par an dans le monde sans être commercialisées par la suite. Longtemps considérée comme un déchet industriel, la lignine, ayant un fort pouvoir calorifique, est un ingrédient clé de la récupération énergétique dans les usines kraft. Pour cette raison, lorsque la lignine est extraite, elle est souvent brûlée dans des fours de cogénération pour la production de vapeur et d'électricité. Dans certains cas, elle est utilisée en petite quantité dans d'autres produits chimiques, en tant qu'additifs pour le ciment, le bitume ou les colorants; mais ces applications représentent un faible volume comparé aux marchés hypothétiquement accessibles.

Connaissant le potentiel de la lignine, un polymère déjà synthétisé dans la biomasse, disponible en grande quantité et à faible coût; pourquoi ne pas avoir encore développé de nombreuses applications à valeur ajoutée? Il se trouve que sa structure n'est pas seulement complexe; mais elle est aussi très variable selon le type de biomasse végétale, la zone d'où elle provient, la saison de l'année et bien d'autres paramètres encore. Il est donc très difficile de pouvoir identifier une structure moléculaire exacte ou encore d'obtenir toujours le même type de lignine pour réaliser un produit ciblé, c'est pourquoi ses applications ont longtemps été limitées, faute d'aspect pratique.

Néanmoins, des recherches scientifiques ont démontré que la lignine avait un potentiel de substitution de multiples composés chimiques. Le développement des outils analytiques facilite notre compréhension de sa structure et l'amélioration du contrôle des procédés actuels augmente la régularité des propriétés de la lignine obtenue industriellement. Extraite avec une bonne pureté, la lignine de qualité peut également être transformée en produit à haute valeur ajoutée, tel que les fibres de carbones, les résines phénoliques ou polyuréthanes ou des molécules aromatiques de la chimie fine.

Le développement technologique des procédés à partir de biomasse.

Les avancées technologiques et la nécessité de trouver des alternatives aux produits dérivés du combustible fossile ont propulsé la lignine au cœur de la scène scientifique internationale ces dernières années. Il est aujourd'hui possible de caractériser les types de lignine à travers leurs propriétés physico-chimiques. Plusieurs compagnies ont développé leur technologie d'extraction de la lignine dont le degré de maturité va du niveau R&D à commercial. La technologie leader de précipitation de lignine vient récemment d'être implantée dans une usine Nord-Américaine, avec une capacité de production de 25,000 tonnes de lignine par an. D'autres exemples d'intégration à des usines existantes de technologies « *retrofit* » similaires va se poursuivre, ce qui va accroître les connaissances et concrétiser les opportunités de la lignine. Ainsi, lorsque les quantités produites de lignine ne suffiront plus à satisfaire la demande créée à la suite de la première série d'implantation ou lorsque la recherche d'autres fonctionnalités de lignine sera stimulée par de nouveaux marchés; d'autres procédés prometteurs pourraient bien trouver leur place dans cet environnement industriel.

L'accès à de nouveaux marchés avec les produits de la lignine.

Pour les entreprises qui seront capables de bien contrôler la chaîne de valeur (de l'accès à la biomasse jusqu'à la commercialisation des produits finis), cette nouvelle industrie devrait engendrer des revenus confortables. Aujourd'hui, environ 50% du bois est consommé dans un but énergétique (combustion), 30% pour fabriquer du papier et le reste pour des applications en tant que matériaux de construction (Popa and Wolf 2006). Cependant, peu de marchés des produits de pâtes et papiers sont restés à l'abri de la récession. Depuis dix ans, la demande a fortement chuté et la compétition des usines nouvellement construites, proches de l'équateur (Amérique du Sud ou Asie du Sud-Est ou), est rude pour le secteur dans les pays occidentaux, qui ne jouit pas d'aussi grands rendements et économies d'échelle avec leur biomasse locale. Au Canada, l'option du bioraffinage devrait permettre aux secteurs forestier et papetier de renouer avec les profits financiers, en développant un prolongement industriel axé sur la biomasse. En effet, l'accès à de nouveaux marchés par un large portefeuille de «produits verts» issus des forêts canadiennes certifiées, soutenu par une stratégie pensée sur le long terme, pourrait dynamiser toute l'économie territoriale; et apporter un regain d'expansion du secteur forestier hors de son commerce de base, tout en répondant à un problème mondial causé par les matières fossiles (Kamm, Hille et al. 2010). S'il est bien géré, ce choix industriel s'inscrit logiquement dans une meilleure gestion des ressources naturelles de la Terre afin de soutenir le développement des activités humaines.

En ce qui concerne la production de dérivés à base de lignine, de nombreux fabricants de produits chimiques de spécialité se disent intéressés d'associer la lignine; que ce soit pour (a) l'avantage d'une diminution des coûts sur la matière première, (b) l'amélioration de certaines propriétés du matériau ou (c) l'appellation marketing d'un label de « produit vert ». Cependant, aucun n'a souhaité investir sans l'assurance qu'une large quantité de lignine de qualité ne soit déjà produite et disponible. De même, aucune compagnie n'a investi dans une technologie d'extraction de lignine, capable de fournir de grandes quantités de lignine de qualité destinée à des produits à valeur ajoutée, sans l'existence de marchés prêts à absorber de telles quantités. Ce paradoxe arrive à sa fin puisque plusieurs compagnies viennent récemment d'implanter des unités de précipitation de lignine d'échelle commerciale intégrées à des usines kraft. Bien que dans un premier temps, la lignine devrait se réduire à la production d'énergie et d'électricité, ou au mieux de produits de commodité; les projets mis en place prévoient de progressivement l'utiliser dans

des produits à plus haute valeur ajoutée et améliorer ainsi le retour sur investissement. Tous les éléments pour un développement rapide du bioraffinage de la lignine se mettent en place et une expansion rapide est attendue dans les cinq prochaines années; et déjà d'autres compagnies viennent à leur tour d'investir pour prochainement implanter des unités d'extraction de lignine dans leurs usines. Alors qu'il s'agit de mettre sur pied un nouveau secteur industriel au complet, comment les autres compagnies ne bénéficiant pas de contextes aussi favorables que ceux précédemment exposés, vont tout de même réussir à développer des produits à base de lignine de manière compétitive?

Cette problématique représente la toile de fond du travail présenté dans ce mémoire. Pour chercher à y répondre, et puisqu'il existe encore beaucoup d'incertitudes inéluctables quant (a) aux mesures des propriétés de la lignine, (b) à la maturité de technologies d'extraction ou de transformation de la lignine, et (c) à la croissance de marchés prometteurs; la tactique choisie a été de revenir aux bases de la conception de l'ingénierie. Grâce à l'assemblage des informations pertinentes de la littérature et le savoir-faire industriel récent d'experts du domaine, des règles heuristiques ont été assemblées afin d'aboutir à une méthode pratique applicable pour un produit prometteur en vue de construire une stratégie commerciale de bioraffinage de la lignine. Cette contribution devrait être particulièrement utile pour le monde industriel dans cette période précoce de développement, toutefois pleine d'opportunités commerciales à saisir et à consolider progressivement avec l'émergence du bioraffinage basé sur les dérivés de lignine.

CHAPITRE 1 REVUE DE LITTÉRATURE

La littérature sur la lignine est extrêmement vaste. La lignine a été analysée depuis plus d'un siècle maintenant mais il reste encore beaucoup à découvrir. Avant les années 1970, l'intérêt des publications se portait principalement sur la caractérisation structurelle de la lignine (liaisons et groupes fonctionnels). Puis, vers le début des années 1990, l'emphase se situait plutôt sur les propriétés mesurées dans la lignine (masse moléculaire, proportion des groupes fonctionnels, température de référence, solubilité), accompagnées de tests pour certaines applications, notamment dans les résines. Finalement, les revues les plus récentes sur la lignine décrivent les avancées sur les moyens de mesurer les propriétés de la lignine, les familles de procédés d'extraction de lignine, les types de lignines techniques et les applications potentielles pour la lignine. Dans les cinq dernières années, des considérations stratégiques sur les prix, les marchés et les étapes de développement ont commencé à apparaître. Toutefois, ces aspects sont souvent vus de manière quasi indépendante et il n'est donc pas évident d'avoir une vision intégrée des éléments critiques pour établir une stratégie de bioraffinage de la lignine.

1.1 Le Bioraffinage de la Lignine

1.1.1 Définition Générale du Bioraffinage

Une bioraffinerie est définie comme une usine alimentée en biomasse, dont les composés principaux vont être séparés, isolés et transformés en une gamme de produits à valeur ajoutée (voir Figure 1-1). Ces produits vont de la commodité énergétique à des matériaux composites, en passant par des intermédiaires chimiques qui vont être différenciés vers tel ou tel produit dérivé par des procédés de transformation spécifiques (Kamm and Kamm 2004; Cherubini and Strømman 2011; Maziero, Neto et al. 2012). Ce principe de passer d'une matière première brute à une succession de produits dont la valeur augmente au fur et à mesure, utilisant des procédés très variés, dépeint une certaine analogie avec les raffineries basées sur les hydrocarbures. Le portefeuille de produits de la bioraffinerie inclut certains des biens déjà produits par la raffinerie pétrolière et d'autres, propres à la biomasse (Kamm and Kamm 2004; Kamm, Hille et al. 2010; Rajni 2010).

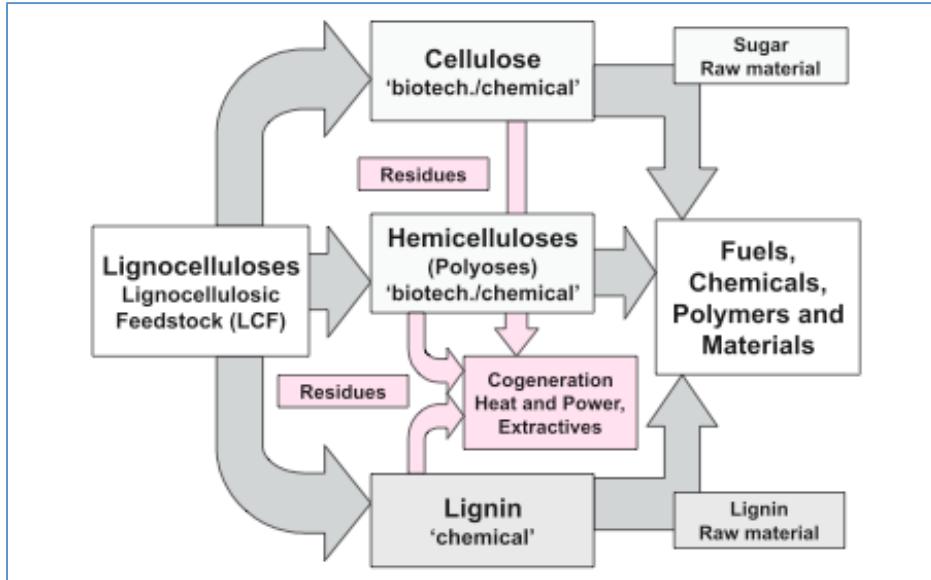


Figure 1-1: Exemple d'un diagramme simplifié de bioraffinerie lignocellulosique.

(Kamm and Kamm 2004)

En terme de stratégie, il y a une seconde analogie entre l'élaboration des raffineries pétrolières au XX^{ème} siècle et celui des bioraffineries aujourd'hui: à son commencement, la variété du portefeuille de produits était assez restreinte, les possibilités d'intégration énergétique étaient limitées, mais ce sont les efforts réalisés sur plusieurs décennies qui ont amené cette industrie à devenir aussi efficace et profitable (Zakzeski, Bruijnincx et al. 2009).

Jusqu'à présent les efforts de développement pour les produits de biomasse se sont surtout focalisés sur la production de biocarburants à partir de biomasses agricoles facilement récoltables en large quantité, comme le maïs ou la canne à sucre (Smolarski 2012). Cette tendance diminue ; d'une part, puisqu'il n'est socialement pas jugé acceptable d'utiliser des terres ou des plantes habituellement réservées à la culture de produits de consommation ; et d'autre part, car ces cultures sont très demandantes en eau ou en énergie, donc finalement peu rentables (Rajni 2010; Doherty, Mousavioun et al. 2011). Afin de s'inscrire dans une perspective de développement durable, il semble préférable de choisir la biomasse lignocellulosique comme matière première ; qu'il s'agisse du bois, de résidus forestiers ou agricoles (bagasse, paille de blé, tiges), ou de graminée sauvage (panic érigé). Ainsi, la nouvelle génération d'usines pilotes pour la production de bioéthanol fonctionne avec ce type de biomasse ; et les fournisseurs de ces technologies se retrouvent avec une proportion plus ou moins élevée de lignine disponible pour une éventuelle valorisation. En théorie, l'utilisation de la lignine dans un produit à valeur ajoutée va aussi servir

à améliorer la rentabilité économique globale d'une telle usine, voire à stabiliser les revenus grâce à un portefeuille de produits de spécialité, moins impacté par la volatilité des matières premières que les commodités. Cependant, lorsque l'objectif principal est de produire un bien de commodité ou de pseudo-commodité à base de cellulose, comme la pâte à papier ou les biocarburants ; la qualité finale de la lignine n'est pas prise en compte dans les conditions de fonctionnement du procédé, ce qui peut parfois l'empêcher d'être associée à des matériaux à haute valeur ajoutée par la suite.

Dans les bioraffineries, une grande variété de procédés est mise en place: physiques, thermiques, chimiques, biologiques. Souvent, la combinaison de plusieurs types de procédés implique une coopération interdisciplinaire pour être adaptée aux substances complexes qui constituent la biomasse (Kamm and Kamm 2007; Rajni 2010). Bien évidemment, de nouveaux procédés doivent être encore conçus pour compléter l'image idéale d'une bioraffinerie intégrée, tirant le maximum de chacun des composés de la biomasse. En ce sens, l'avenir devrait être prospère pour les relations entre la recherche scientifique académique et industrielle afin de combler ces besoins technologiques (Rajni 2010).

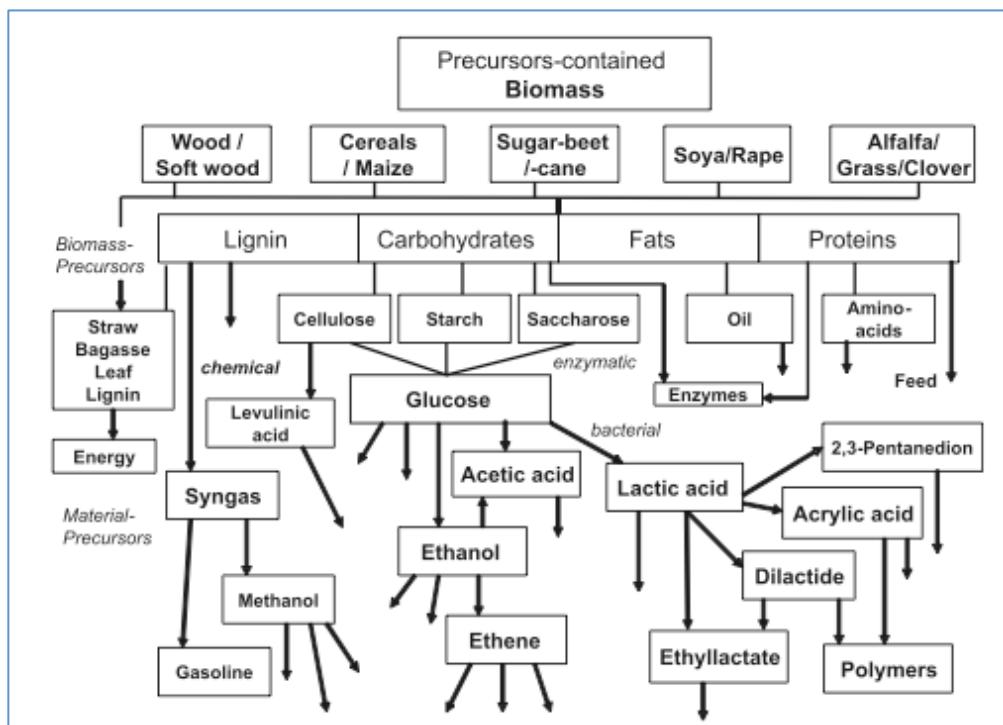


Figure 1-2: Schéma d'obtention possible de produits dans une bioraffinerie.

(Kamm and Kamm 2004)

Dans la littérature, quatre grands types de bioraffineries ont été définis (Kamm and Kamm 2007; Christian 2008) :

1. La bioraffinerie lignocellulosique fractionne, au cours d'un prétraitement, la biomasse sèche en plusieurs courants contenant majoritairement de la cellulose, des hémicelluloses ou de la lignine pour être traités de manière individuelle par la suite ;
2. La bioraffinerie de récolte céréalière utilise la totalité, par exemple, d'un plant de maïs, de blé ou de triticale pour en transformer ses constituants, sans les séparer, généralement en produits énergétiques par des procédés de pyrolyse ;
3. La bioraffinerie verte se base sur un type de biomasse plus humide comme les herbes ou les céréales immatures (luzerne, trèfle,...), offrant une possibilité de plus de 300 000 plantes. Les procédés utilisés sont adaptés à la plante sélectionnée, mais généralement un « jus » et un gâteau solide vont être obtenus. Parmi tous les composés du « jus », on peut obtenir de l'acide lactique et le transformer ensuite. Pour le gâteau, pauvre en lignine et cellulose, les produits sont plutôt énergétiques comme les gaz de synthèse, la chaleur ou l'électricité. Ce type fait l'objet de nombreuses études à travers le monde et son principal avantage réside dans des coûts de matière première moins volatiles et un fort rendement par hectare offrant une bonne rentabilité économique ; et
4. La bioraffinerie à deux plateformes, une pour la récupération des sucres et l'autre pour la génération de gaz de synthèse, demande une biomasse riche en sucres, supérieurs à 75% de sa composition. L'accent est alors mis dans la valorisation des sucres par des procédés biochimiques et de fermentation, tandis qu'avec le reste on cherche à produire des gaz de synthèse par des procédés thermiques ou thermochimiques.

Bien entendu, les catégories définies ci-dessus sont des cas d'école ; et en réalité on peut trouver des types hybrides, comme par exemple l'utilisation de résidus des céréales agricoles, où non pas la partie comestible, mais uniquement la tige servirait à alimenter la bioraffinerie.

1.1.2 Place de la Lignine dans le Bioraffinage

La bioraffinerie lignocellulosique est probablement celle qui pourrait connaître le plus grand succès, puisqu'elle peut fonctionner avec une large palette de biomasse. Les produits qu'elle peut offrir sont considérés comme prometteurs (Kamm and Kamm 2004; Rajni 2010). En premier lieu, il demeure indispensable d'adapter des procédés spécifiquement à la lignine afin de transformer cette matière, considérée aujourd'hui de mauvaise qualité et à bas prix, en pivot d'une large plateforme de produits chimique de qualité et à haute valeur ajoutée (Rajni 2010).

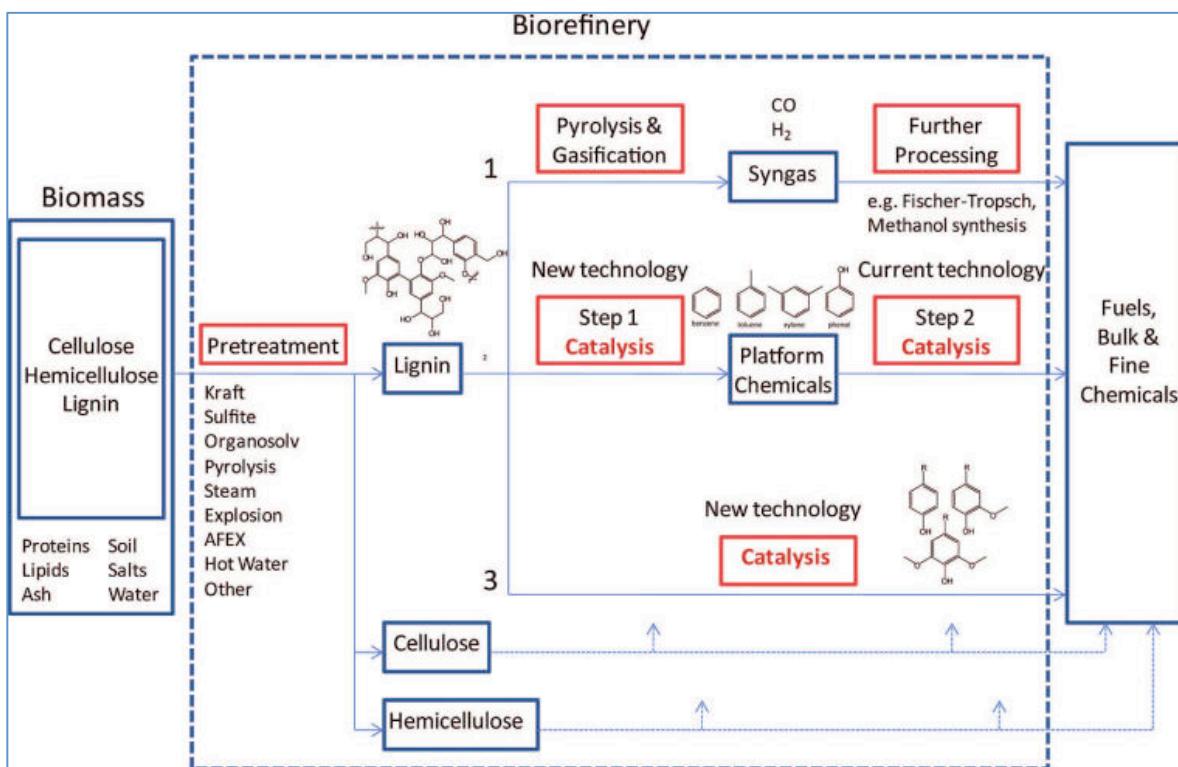


Figure 1-3: Exemple d'opportunité pour la lignine au sein d'une bioraffinerie.

(Zakzeski, Bruijnincx et al. 2009)

Parmi la plupart des projets ou études sur les bioraffineries, le principal intérêt est porté sur les biomasses contenant un maximum de sucres ; c'est à dire qui possèdent bien plus de cellulose et d'hémicelluloses que de lignine, pour être ensuite transformés en bioénergie (Cherubini and Strømman 2011; Smolarski 2012; Toledano 2012). En effet, la demande énergétique mondiale devrait doubler entre 2000 et 2030, motivant les efforts pour des procédés tels que la

gazéification, la pyrolyse, ou la fermentation en biocarburant (Popa and Wolf 2006). Ces bioraffineries de première génération ont déjà accompli des réalisations importantes puisque la fermentation des sucres en éthanol par des procédés utilisant la biomasse représente 90% de la production mondiale (Cherubini and Strømman 2011). La lignine est alors considérée comme un courant de faible quantité, qualité et valeur ; alors qu'elle pourrait constituer une excellente ressource pour fabriquer un grand nombre de produits aromatiques (Popa and Wolf 2006; Vishtal and Kraslawski 2011). Actuellement, la lignine sert principalement à procurer de l'énergie (chaleur et électricité) aux usines kraft, ainsi que pour quelques applications commerciales en tant que dispersant, stabilisateur d'émulsion ou agent de charge. En général, la lignine ne subit pas de modification pour améliorer ces propriétés, uniquement la sulfonation ou l'hydrométhylation. Pourtant, d'après *The International Lignin Institute*, une bioraffinerie ne semble pas viable économiquement avec uniquement la production de commodités comme l'éthanol ou le méthanol, obtenus avec les sucres. Premièrement, la fabrication de produits à haute valeur ajoutée et, deuxièmement, la valorisation économique de tous les coproduits issus de la biomasse, semblent être deux conditions nécessaires pour une bonne profitabilité. La lignine représente donc une opportunité unique, car sa structure de polymère polyphénolique lui confère un grand potentiel de conversion en de multiples produits chimiques sophistiqués.

D'un point de vue chimique, il y a une différence évidente de composition entre les molécules du pétrole et de la biomasse: cette dernière possède moins d'hydrogène ou de carbone, et beaucoup plus d'oxygène. Ce désavantage si on considère les produits courants dérivés du pétrole se révèle être un avantage stratégique si on considère que la biomasse peut découler sur une plus large gamme de produits chimiques une fois transformée ; mais cela implique aussi un plus grand nombre de procédés et d'étape de transformation (Cherubini and Strømman 2011). Une autre différence, plus problématique pour les industriels, est la fluctuation de la disponibilité de la biomasse au cours du cycle annuel. Il faut donc prévoir de stocker la biomasse dans de bonnes conditions, et de rendre les procédés plus flexibles afin de les préparer à d'éventuels changements de matière première (Cherubini and Strømman 2011).

1.1.3 Technologies et Produits du Bioraffinage de la Lignine

Pour extraire la lignine de la biomasse, il faut commencer par en séparer ses constituants. Il peut s'agir de procédés de prétraitement et/ou de mise en pâte. On peut citer trois familles de procédés de mise en pâte : chimique (sulfite, kraft ou Organosolv), thermomécanique et par désencrage/recyclage. Les procédés de mise en pâte chimique et par désencrage/recyclage assurent la plupart de la production mondiale de pâte. La Figure 1-4 présente la désignation des lignines résultant des procédés envisageables de fractionnement de la biomasse. Pour le moment, ce sont les procédés de mise en pâte chimique et par solvant qui constituent les technologies les plus prometteuses pour l'obtention de lignine utilisable dans des produits à valeur ajoutée. En effet, la séparation des composés se fait de manière plus efficace et uniforme dans les courants du procédé. Il est ensuite pratique d'aller extraire la lignine dans la liqueur obtenue ; tandis que la cellulose compose la phase solide.

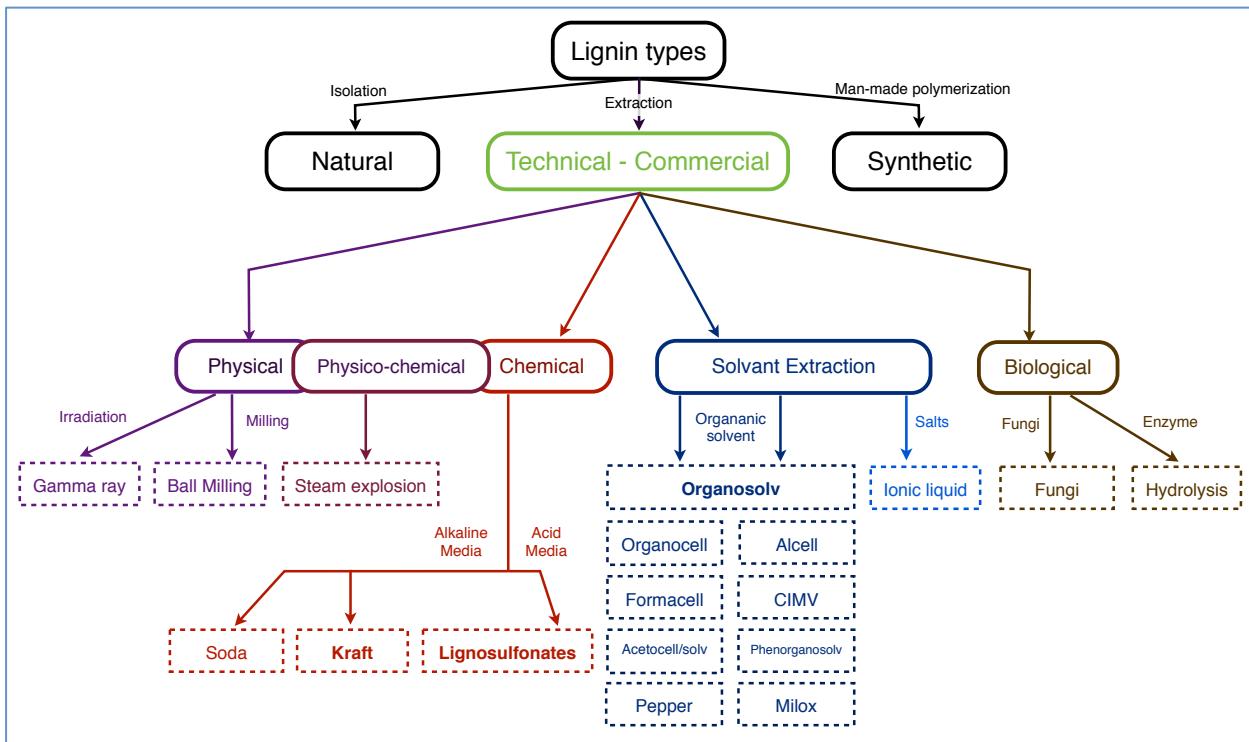


Figure 1-4: Types de fractionnement de la biomasse et types de lignine technique associés.

D'un point de vue historique, le brevet de la mise en pâte au bisulfite date de 1867 et sa première usine fut construite en 1874 (Gaudreault 2014). Ensuite, le brevet de la mise en pâte kraft fut déposé en 1879 et environ 10 ans plus tard, apparurent les usines kraft qui allaient

progressivement remplacer le sulfite au cours du XX^{ème} siècle; grâce à une qualité supérieure de pâte, et une meilleure efficacité énergétique et environnementale (Gaudreault 2014). Le procédé industriel thermomécanique a vu le jour en 1974, bien après le dépôt du premier brevet en 1927 (Gaudreault 2014). Quant à la mise en pâte solvant, des usines d'échelles démonstration ont été construites, mais aucune n'a abouti à un succès commercial. Chacun des procédés possède des caractéristiques uniques qui se traduisent par des lignines aux propriétés singulières.

Bisulfite/Lignosulfonates. Borregaard, compagnie présente en Amérique du Nord et en Europe, est le principal producteur de lignosulfonates provenant de la mise en pâte sulfite. La compagnie a commencé à investir dans l'extraction de lignine depuis 1909, et en produit aujourd'hui approximativement un million de tonnes annuellement pour valorisation autre qu'énergétique (Lehnen 2009). Borregaard vend différents grades de lignosulfonates, utilisés dans plus de 200 dérivés. Leurs applications sont majoritairement des additifs pour adjuvant du béton, agent complexant, adhésif ou émusifiant (Harkin 1969; Zhang, Tu et al. 2011). Dans les années 1930, de nombreuses usines de mise en pâte au sulfite produisaient de la vanilline à partir de lignine. Alors que ses concurrents fermèrent leurs usines, Borregaard a su rester le dernier producteur compétitif, leader dans ce marché depuis plus de 50 ans. Son modèle d'affaires pour la lignine repose sur plusieurs décennies de caractérisation et de développement d'application en partenariat avec leurs clients industriels. Le résultat actuel se traduit par un large réseau de marchés de niche en aval de la chaîne de valeur, qui peut être difficilement reproduit par un concurrent dans une courte échelle de temps.

Kraft. Les usines kraft produisent plus de 90% de la pâte chimique dans le monde. Dans le procédé kraft, la lignine a le rôle énergétique de fournir vapeur et électricité à la papeterie, en étant brûlée dans la bouilloire de récupération. Ainsi, sans marché de produits dérivés de lignine, aucun intérêt économique n'a poussé les usines kraft à extraire la lignine, contrairement au procédé sulfite qui ne recycle pas ses produits chimiques au moyen d'une bouilloire de récupération. Avec les améliorations de l'efficacité énergétique et l'ouverture à plusieurs marchés grâce aux lignosulfonates, certaines compagnies, dont Meadwestvaco et Tembec, ont commencé à extraire la lignine kraft pour la modifier en lignine kraft sulfonatée, afin de s'insérer dans des marchés de niche semblables à ceux des lignosulfonates (Monteil Rivera 2012). Meadwestvaco

propose ainsi un éventail de lignines à différents degrés de modification, appelées Indulin. La compagnie a même acquis une branche de Borregaard, LignoTech, pour développer son savoir-faire dans des applications spécifiques d'agent dispersant à base de lignine. Récemment, une nouvelle génération de procédés de précipitation de lignine par acidification de la liqueur noire commence à être implantée dans des usines kraft. Deux technologies analogues sont actuellement disponibles : le procédé LignoBoost, développé par Innventia et commercialisé par Metso-Valmet ; et le procédé LignoForce, développé et commercialisé par FPIInnovations (VanCaeseele 2013; Kouisni, Holt-Hindle et al. 2012). LignoBoost a été implanté à l'échelle commerciale dans une usine de Domtar, en Caroline du Nord (US), en 2013-2014, et une seconde usine doit voir le jour en 2015 avec Stora Enso (SE) (Christiansen 2012). LignoForce est en cours d'implantation dans une usine de West Fraser (CA) et son échelle commerciale devrait être prête courant 2015-2016.

Organosolv. Contrairement aux autres procédés présentés, le procédé de mise en pâte par solvant n'a pas encore connu une prospérité commerciale. Probablement parce que la qualité de la pâte produite est jugée inférieure à celle issue du procédé kraft. De nombreux projets ont cependant vu le jour dans les trente dernières années, chaque fois avec de nouveaux types de solvant. Les possibilités de solvants, généralement une combinaison d'acide faible et/ou d'alcool solubilisés dans un milieu aqueux, confèrent à cette famille de procédés une gamme de conditions de fractionnement de la biomasse plus douces que les deux autres procédés précédents. Les projets APR/Alcell, Organocell et ASAM ont tous connu des débuts prometteurs suivis d'un ralentissement de développement, voire d'un abandon :

- APR (*Alcohol Pulping and Recovery*)/Alcell: Ce procédé basé sur un mélange proportionnel d'éthanol et d'eau, fut développé au début des années 80 et implanté à l'échelle démonstration dans une usine de l'ouest canadien (Gaudreault 2014). En 1987, l'usine est alimentée par 300 tonnes de feuillus et le nom du procédé est modifié pour Alcell. Finalement, l'usine fut fermée en 1997 alors que les ventes sont au point mort, bien que la lignine Organosolv Alcell fut testée avec succès dans un grand nombre d'applications à travers le monde de la recherche. Toutefois, son avancement a été repris et amélioré par Lignol, qui propose une lignine qualifiée de haute pureté pour l'utilisation dans des produits à valeur ajoutée (Rushton 2012). Une commercialisation éventuelle pourrait avoir lieu à moyen terme si la maturité

technologique est démontrée.

- Organocell: Découvert en 1971, ce procédé basé sur un mélange méthanol-eau fut implanté en 1992 à Kelheim (DE) (Conrad 2000). Son développement a été interrompu pour des raisons de sécurité du procédé et une mauvaise qualité de la pâte (Gaudreault 2014).
- ASAM (*Alkaline Sulfite Anthraquinone Methanol*): Le procédé ASAM consiste en l'addition d'anthraquinone comme agent d'oxydoréduction dans un solvant mixant méthanol et eau. Il fut développé dans les années 80 et implanté en 1989 à Baienfurt (DE) (Conrad 2000). Ses départs furent encourageants ; puisque la qualité satisfaisante de la pâte produite et son empreinte environnementale réduite étaient de bons atouts par rapport aux procédés sulfite et kraft (Conrad 2000; Gaudreault 2014). Néanmoins, le grand nombre d'opérations unitaires pour le recyclage du solvant et la complexité globale du procédé a provoqué de forts coûts d'investissement inattendus. Le projet a donc été suspendu et le brevet racheté par une compagnie américaine (Conrad 2000).

La Figure 1-5 rassemble des informations sur les développeurs de bioraffinerie de la lignine, de producteurs de lignine et d'instituts de recherche spécialisées qui peuvent potentiellement bénéficier de synergie afin de commercialement développer le bioraffinage de la lignine.

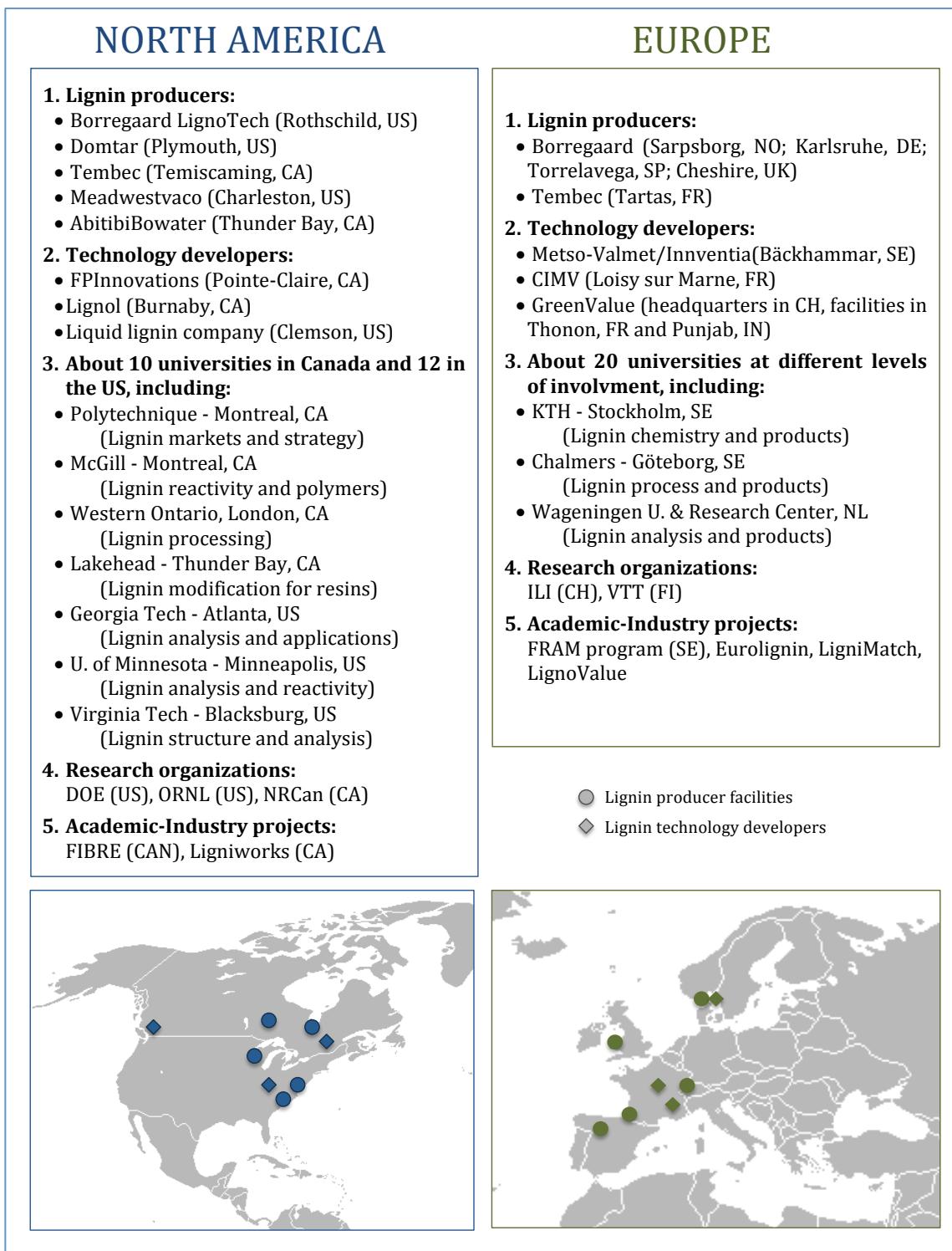


Figure 1-5: Activités de développement attachées à la lignine en Amérique du Nord et en Europe.

Inspiré par (Ek 2005)

Il y a de nombreuses présences de compagnies en Amérique du Nord et en Europe, mais pourtant l'exploitation de la lignine dans des produits à valeur ajoutée reste bien en dessous de son potentiel. Ainsi que l'avons vu, seuls les lignosulfonates et la lignine kraft sulfonatée sont actuellement utilisés dans des produits commerciaux. Lorsque les lignosulfonates sont vendus en tant qu'additif pour ciment, leur prix peut atteindre une valeur de 3,000\$ par tonne. Ce qui est attrayant pour une application de type « *drop-in*¹ ». Si les lignosulfonates sont convertis en vanilline ou éthylvanilline, leur prix s'élève alors jusqu'à 10,000\$ par tonne (Araújo 2008; Smolarski 2012). Cependant, beaucoup d'autres alternatives sont envisageables pour des produits dérivés de lignine, comme indiqué sur la Figure 1-6.

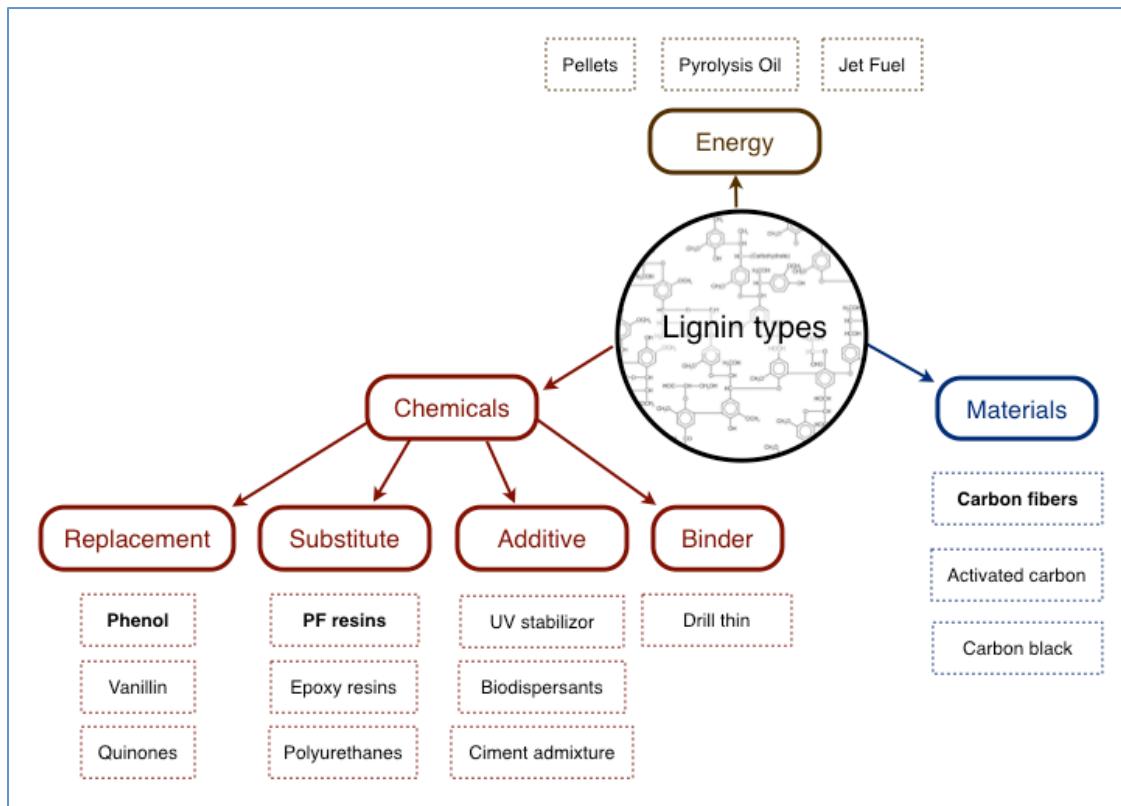


Figure 1-6: Familles d'applications possibles pour la lignine.

¹ Cette désignation s'utilise souvent pour des commodités ou pseudo-commodités ; dans lesquelles un agent, dit « *drop-in* », va être incorporé en faible quantité lors de l'étape de fabrication, généralement sans subir de modification préalable, pour apporter une certaine fonctionnalité secondaire ciblée au produit final.

Depuis plusieurs décennies, la littérature concernant les applications pratiques de la lignine s'est enrichie (Lora and Glasser 2002; Holladay, White et al. 2007; Stewart 2008; Calvo-Flores and Dobado 2010; Doherty, Mousavioun et al. 2011; Gosselink 2011; Vishtal and Kraslawski 2011; Smolarski 2012; Ragauskas 2013).

Plusieurs auteurs proposent d'intéressantes revues sur le sujet et on peut particulièrement relever les travaux des auteurs suivants, considérés prédominants dans ce mémoire :

- *Glasser* : Il a rédigé de multiples articles sur la lignine entre 1974 et 2007, abordant les thèmes de la structure de la lignine, ses propriétés et ses fonctionnalités, spécialement pour une utilisation dans les matériaux polymères, tels le polyuréthane, les résines phénoliques et époxy, ou encore les thermoplastiques (Glasser 1985; Glasser 1999; Lora and Glasser 2002). Lora et Glasser se sont penchés sur les différences structurelles entre plusieurs types de lignine technique sans soufre disponibles (les lignines soda, Organosolv et d'hydrolyse) (Lora and Glasser 2002). En outre, il a grandement contribué au développement de techniques analytiques pour mesurer les groupes fonctionnels de la lignine et permettre de l'orienter préférentiellement vers certaines applications.
- *Gosselink* : Fort d'une expérience dans la caractérisation de la lignine pour divers produits aromatiques, Gosselink a comparé des techniques d'analyse et développé des protocoles de mesures (Boeriu, Bravo et al. 2004; Gosselink, Abacherli et al. 2004; Gosselink, Abacherli et al. 2004; Gosselink, Snijder et al. 2004; Gosselink 2011; Gosselink 2011b). Récemment, il a ajouté une dimension plus économique aux travaux effectués à ce jour ; et ses concepts sont maintenant repris par des firmes de conseil pour le choix d'applications prometteuses (Gosselink 2011; Smolarski 2012).
- *El Mansouri* : Cet auteur a débuté ses travaux plus récemment, mais il a été très actif dans la caractérisation de la lignine et son utilisation dans les résines phénoliques (El Mansouri and Salvadó 2006; El Mansouri, Pizzi et al. 2007; El Mansouri, Yuan et al. 2011; Mancera, El Mansouri et al. 2011a; Mancera, El Mansouri et al. 2011b).

Parmi tous les dérivés à base de lignine concevables, les résines phénol-formaldéhyde se distinguent fortement comme produit prometteur à court terme en raison de leur proche fonctionnalité avec la lignine (Tejado, Peña et al. 2007; LigniMatch 2010; Smolarski 2012). Des études récentes ont d'ailleurs rapidement fait progresser le pourcentage de substitution de phénol par la lignine dans les résines phénoliques (Wang, Leitch et al. 2009a; Wang, Leitch et al. 2009b; Wang, Leitch et al. 2009c; Xu and Leitch 2010; Cheng, D'Cruz et al. 2011; Cheng, Yuan et al. 2012; Hannus, Björk et al. 2012; Xu 2013). La dépolymérisation de la lignine en composés aromatiques (phénol, benzène, toluène, xylène) commence à être sérieusement investiguée (LigniMatch 2010; Gosselink 2011; Hu, Pan et al. 2011; Pandey and Kim 2011; Gasser, Hommes et al. 2012; Smolarski 2012; Toledano 2012).

1.2 La Lignine

La lignine n'est pas une découverte récente, puisqu'elle était déjà considérée comme une biomasse d'intérêt pour fabriquer des produits chimiques au milieu du XX^{ème} siècle, avant le développement fastueux qu'a connu l'industrie du pétrole (Zakzeski, Bruijnincx et al. 2009). Remise d'actualité avec l'intérêt pour le développement des bioraffineries, la lignine en est l'un des principaux constituants pour la fabrication de matériaux à haute valeur ajoutée. Alors que de nombreux produits phénoliques provenant de l'industrie pétrolière sont souvent coûteux à produire et toxiques ; la lignine offre, par sa présence en vaste quantité dans la nature, une solution de remplacement plus économique et environnementale (Delmas 2011; Maziero, Neto et al. 2012). En effet, la lignine est la seule ressource naturelle renouvelable capable de donner des composés chimiques aromatiques dont dépendent notre société actuelle, jusqu'alors produits à partir de matière première d'origine fossile (Zakzeski, Bruijnincx et al. 2009).

On peut alors penser que l'intérêt pour la recherche serait associée aux crises pétrolières, créant un besoin de trouver des alternatives à partir de la biomasse ; mais, il semblerait que l'attention grandissante pour la lignine soit plutôt associée au développement des biocarburants, comme le montre la Figure 1-7. En effet, de grandes quantités de lignine se retrouvent comme coproduit dans des courants résiduaires des usines ; d'où l'engouement de valoriser la lignine en produit de spécialité à valeur ajoutée. L'objectif étant de stabiliser la volatilité dans le modèle d'affaires, principalement engendrée par les commodités fabriquées pour le marché des carburants.



Figure 1-7: Lien entre l'intérêt porté à la lignine et l'histoire moderne de la chimie du pétrole.

L'apparente simplicité de la nature est souvent plus sophistiquée qu'il n'y paraît, et la structure de la lignine en est une bonne illustration. En effet, contrairement à la plupart des produits chimiques utilisés dans le monde industriel, on ne peut pas connaître de façon certaine la structure exacte de la lignine dans les végétaux. Il existe cependant des théories prétendant que:

1. Des racines jusqu'aux branches, la lignine pourrait ne former qu'une seule molécule constituée d'un réseau de plusieurs milliers de monomères (Ek, Gellerstedt et al. 2009).
2. Malgré l'impression que les fragments de lignine dans les végétaux sont structurés de façon aléatoire, il s'agirait en réalité de la répétition d'une unité extrêmement complexe, biologiquement contrôlée (Ek, Gellerstedt et al. 2009).

Aucune de ces deux théories n'a pu être clairement vérifiée à ce jour. En effet, les techniques pour isoler la lignine vont nécessairement altérer sa structure de manière plus ou moins importante, ajoutant un second degré de variabilité dans la lignine extraite. La seule certitude est que la lignine possède une structure extrêmement variable avec un degré de polymérisation naturellement très haut.

Pour ne pas confondre avec la lignine, telle que représentée dans les végétaux à l'état naturel, on désigne la lignine recueillie par un procédé industriel comme « lignine technique » (voir Figure 1-8). Dans ce mémoire, il est principalement question de ce type, désigné simplement comme « lignine » pour ne pas alourdir le texte.

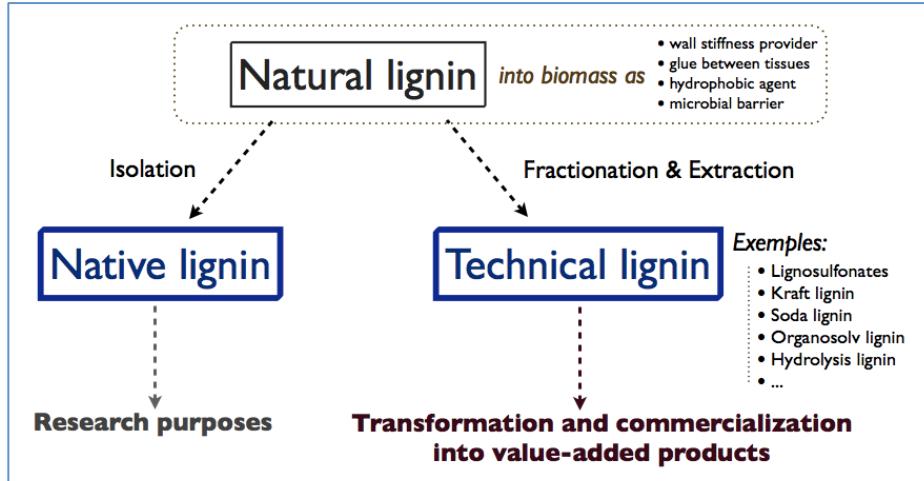


Figure 1-8: Vocabulaire pour désigner la lignine.

Pour l'industrie des pâtes et papiers, la lignine a longtemps été un polymère complexe dont on veut se débarrasser pour produire un papier blanc de qualité (Ralph 1999); et que l'on utilise seulement à des fins énergétiques à l'intérieur d'une usine. Les études sur la lignine ont repris de l'ampleur avec les technologies analytiques modernes qui permettent de mieux caractériser la structure tridimensionnelle de la lignine (Ralph 1999). En ce sens, un bon nombre d'études utilisant de nouvelles techniques ont été publiées à partir des années 2000. (Ralph 1999; Ralph, Brunow et al. 2001; Boeriu, Bravo et al. 2004; Gosselink, Snijder et al. 2004; Brunow 2005).

1.2.1 La Lignine dans la Biomasse

Comme l'indique la Figure 1-9, la lignine compose la matière végétale, au même titre que la cellulose, les hémicelluloses et les extractibles. Deuxième polymère naturel le plus abondant sur Terre, après la cellulose, c'est l'un des composants principaux du monde végétal. À l'état naturel, la lignine joue quatre rôles vitaux au végétal (Ek, Gellerstedt et al. 2009; Zakzeski, Bruijnincx et al. 2009; Doherty, Mousavioun et al. 2011; Maziero, Neto et al. 2012; Ragauskas 2013):

1. de colle cellulaire entre les fibres végétales ;
2. de charpente tridimensionnelle apportant de la rigidité à la paroi végétale ;
3. de barrière microbienne défensive envers les agressions du milieu extérieur ; et
4. de régulateur de la rétention d'eau grâce à ses propriétés hydrophobes.

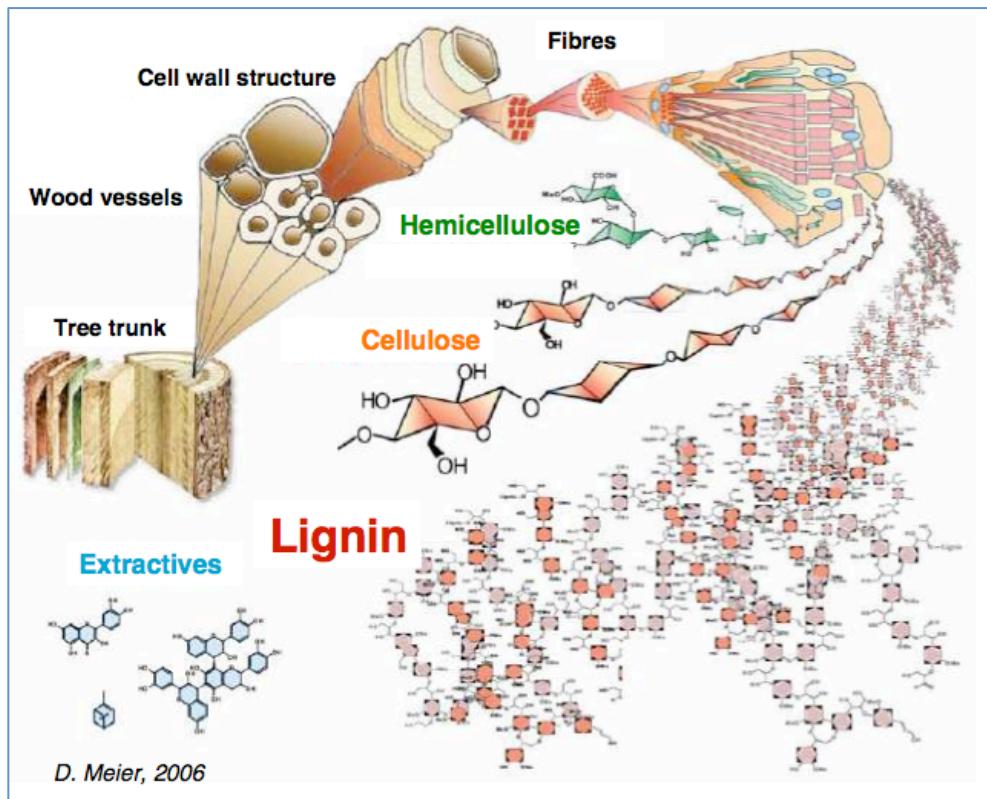


Figure 1-9: La place de la lignine dans la biomasse.

(de Wild, van der Laan et al. 2010)

Comme indiqué à la Figure 1-10, la lignine va principalement être présente dans les arbres à hauteur de 20-25% en masse. Tandis qu'on la retrouve en quantité moyennement inférieure dans les plantes saisonnières utilisées dans l'agriculture. Sa présence n'est pas répartie de manière égale dans les végétaux ; on la retrouve majoritairement dans le tronc pour les arbres et dans la tige ou les coques entourant les graines ou les fruits. La lignine fait preuve d'une grande variabilité et complexité. Cette caractéristique est illustrée sur la Figure 1-9 ; alors que la cellulose, les hémicelluloses et les extractibles sont représentés de manière claire, la lignine ressemble à un assemblage mal identifié de cycles aromatiques à la structure bien plus ramifiée. La haute variabilité de la lignine est liée à des paramètres tels que la famille de végétaux, l'espèce, la région géographique déterminant la composition du sol et les conditions climatiques, l'âge (principalement pour les arbres), la saison de l'année, la partie de la plante, etc. (Adler 1977; Gosselink, Abacherli et al. 2004; Ek, Gellerstedt et al. 2009; Wertz 2012). Comme un code ADN chez l'être humain, on peut alors imaginer que chaque arbre possède une structure unique de lignine. Toutefois, comme pour les hommes, il existe de fortes similitudes entre les différentes

lignines dans la nature. Depuis une centaine d'années, la lignine a été étudiée afin de pouvoir être modélisée par une représentation simplifiée, largement acceptée par la communauté scientifique (Ragauskas 2013).

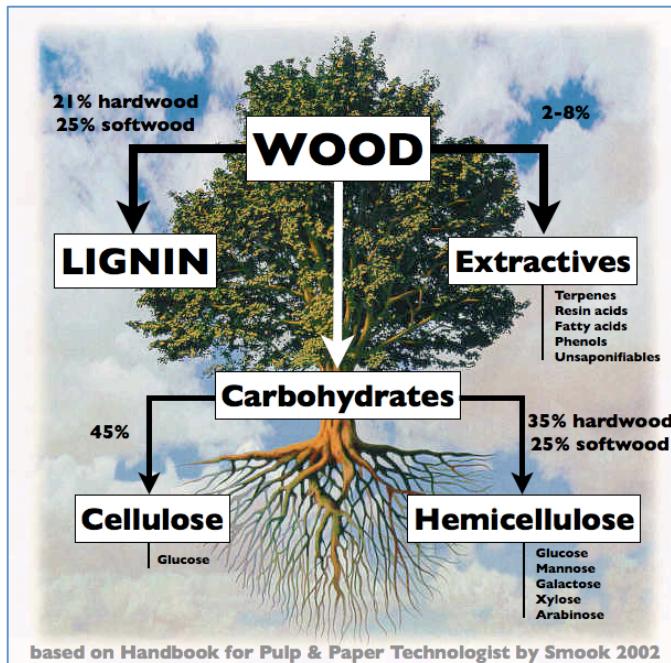


Figure 1-10: Différents constituants de la biomasse forestière.

1.2.2 Structure de la Lignine

Dans les années 1960-70, Freudenberg et Adler furent les scientifiques pionniers dans la définition d'un modèle théorique de la lignine. Les premières modélisations de molécules de lignine furent interprétées à partir de dégradation chimique de lignine en plus petits composants, analysés ensuite par un spectre de masse pour remonter à l'identification de la structure hypothétique de l'échantillon global. Ces illustrations sont présentées sur la Figure 1-11.

Ce modèle simplifié consiste en un polymère amorphe de nature phénolique dont les cycles aromatiques semblent majoritairement connectés par des liaisons de type β -aryl ether (β -O-4') (Ek, Gellerstedt et al. 2009; Hatakeyama 2009). En 1968, Freudenberg tente de produire une lignine de synthèse, fidèle aux analyses effectuées sur la lignine naturelle, avec un assemblage de trois monomères fréquemment observés: syringyl, guaiacyl et p-hydroxyl (Delmas 2011). De là est apparu le modèle de référence pour caractériser la structure de la lignine selon les proportions en monomères présentée dans la Figure 1-12.

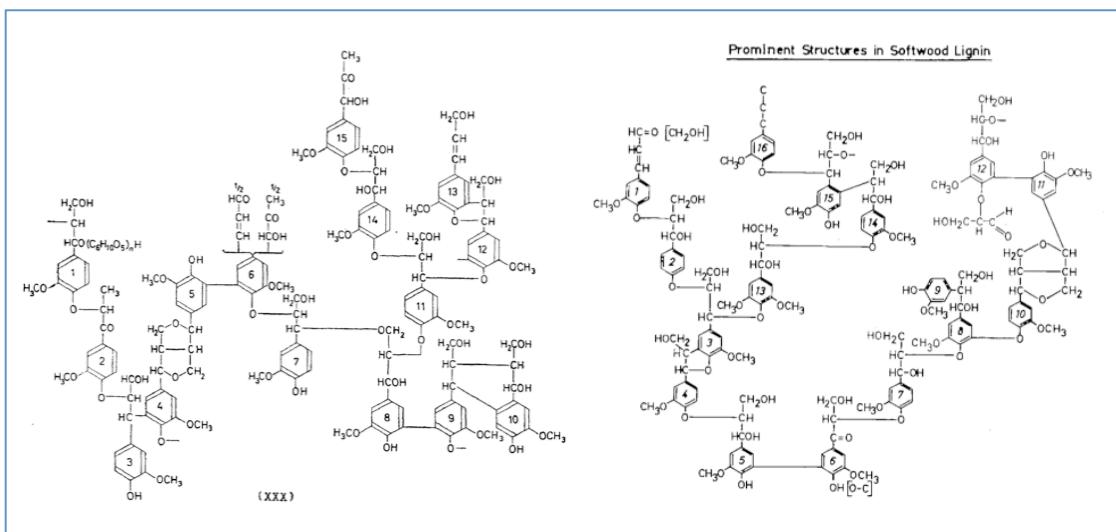


Figure 1-11: Premières représentations structurelle de la lignine par Freudenberg (à gauche) et par Adler (à droite).
 (Freudenberg 1959; Adler 1977)

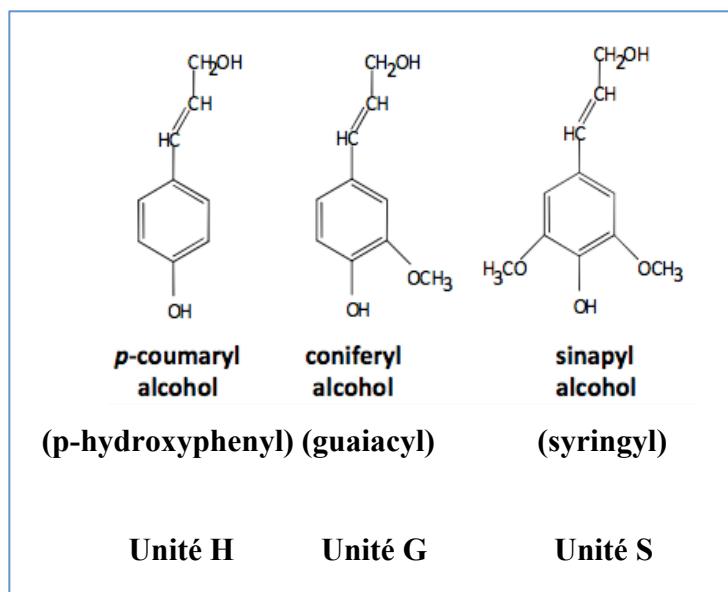


Figure 1-12: Les 3 monomères utilisés pour définir la structure tridimensionnelle de la lignine et leurs différentes nomenclatures.
 (Zakzeski, Bruijnincx et al. 2009)

Bien que cette modélisation apporte la précision nécessaire pour étudier la chimie de la lignine, il faut garder à l'esprit qu'il existe d'autres monomères qui composent la lignine (voir la Figure 1-13), ainsi qu'une large palette de liaisons éther, ester ou carbone-carbone (voir le Figure 1-14). Donc, même si ce modèle offre une visualisation facile de certaines réactions pouvant survenir dans la lignine, sa véritable structure à l'état naturel reste encore mystérieuse (Zakzeski, Bruijnincx et al. 2009; Ragauskas 2013). Fort heureusement, des différences mineures observées dans les fragments de lignine ne changent pas radicalement les propriétés macroscopiques de celle-ci ; et il est donc possible de mesurer certaines propriétés de la lignine pour déterminer ses fonctionnalités globales.

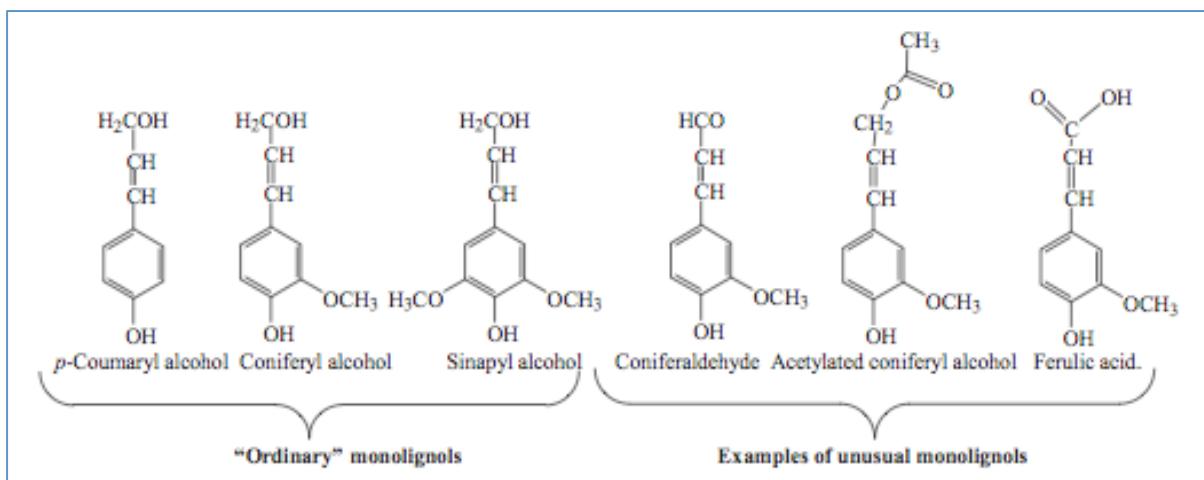
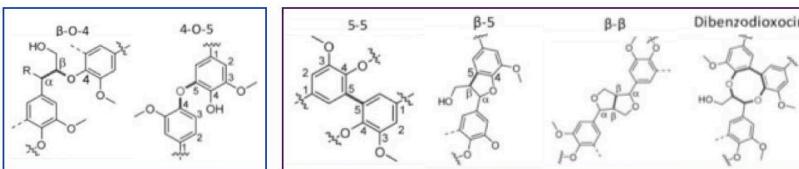


Figure 1-13: D'autres types de monomères dans la structure réelle de la lignine.

(Ek, Gellerstedt et al. 2009).



Les principales liaisons éther et carbone-carbone dans la lignine

Type de liaison chimique	Structure chimique	Pourcentage typique dans les Résineux	Pourcentage typique dans les Feuillus
Liaisons Ether			
β -aryl ether (β -O-4')	<chem>Oc1ccc(cc1)C(=O)c2cc(O)cc(O)c2</chem>	35-60%	50-70%
Diaryl ether (4-O-5')	<chem>Oc1ccc(cc1)C(=O)c2cc(O)cc(O)c2</chem>	4%	7%
Liaisons carbone C-C			
Dihydroxyle biphenyl (5-5')	<chem>Oc1ccc(cc1)C(=O)c2cc(O)cc(O)c2</chem>	10%	5%
Phényle coumarane (β -5')	<chem>Oc1ccc(cc1)C(=O)c2cc(O)c3ccccc3o2</chem>	11-12%	4-9%
Pinorésinole ($\beta\beta'$)	<chem>Oc1ccc(cc1)C(=O)c2cc(O)c3ccccc3o2</chem>	2-3%	3-4%
Dibenzodioxidine	<chem>Oc1ccc(cc1)C(=O)c2cc(O)c3ccccc3c4ccccc4o2</chem>	4-5%	traces

Figure 1-14: Les principaux types de liaisons entre les unités monomères de la lignine.
(Ek, Gellerstedt et al. 2009)

Les possibilités de conformation de la lignine sont quasi infinies, ce qui mène à la conclusion que sa structure est très imprévisible. Il faut donc envisager la lignine comme étant un réseau multidimensionnel à haut niveau de ramification qui possède un très fort poids moléculaire en raison d'un degré de polymérisation impressionnant. Les avancées technologiques récentes dans la chimie analytique sont de plus en plus sophistiquées pour analyser des polymères complexes. On peut alors élucider plus précisément les éléments de la structure de la lignine, mais souvent, elle est dégradée pour faciliter la mesure.

1.2.3 Mesures et Caractéristiques de la Lignine

Les travaux modernes de caractérisation de la lignine se poursuivent encore de nos jours et la qualité de précision du modèle structurel s'affine continuellement. L'amélioration des techniques d'analyse de la lignine a permis de quantifier (a) les proportions de types de monomères, (b) les liaisons chimiques et (c) les groupes fonctionnels pour différentes biomasses. Ainsi, la liaison la plus souvent présente peu importe le type de lignine est de type β -O-4 et la plupart des groupes fonctionnels vont être des méthoxyles, des hydroxyles attachés aux cycles aromatiques, et quelques aldéhydes et hydroxydes en bout de chaîne (Doherty, Mousavioun et al. 2011; Ragauskas 2013).

- **Les analyses pour caractériser les propriétés de la lignine.**

Un grand nombre de mesures peuvent être effectuées sur un échantillon de lignine, et on peut en définir deux grands types:

1. Les mesures génériques qui vont rapidement donner un aperçu de l'échantillon de lignine analysé et orienter la lignine vers une gamme d'applications possibles.
2. Les mesures spécifiques qui sont réalisées dans un but défini ; lié (a) soit à la fonctionnalité identifiée de la lignine pour être transformée en un certain produit, (b) soit à la compatibilité avec le procédés de transformation, ou (c) soit aux propriétés finales du produit dérivé de lignine.

D'après les analyses génériques (1) souvent réalisées dans la littérature, on trouve:

- La pureté, en mesurant le contenu en lignine dans un échantillon solide ou le contenu spécifique des impuretés présentes (sucres, cendres, des traces de protéine, ou enzyme).
- Les masses molaires ou moléculaires moyennes et la polydispersité, informant sur la taille des molécules et l'hétérogénéité des fragments présents dans l'échantillon.
- Les températures de référence (par exemple, de transition vitreuse ou de décomposition), importantes pour connaître la température que peut endurer la lignine avant de subir des dégradations soit dans son utilisation ou soit dans le procédé de transformation en produit fini.

Viennent ensuite des analyses plus spécifiques (2), comme par exemple:

- La présence de groupements fonctionnels (hydroxyle, méthoxyle, carbonyle) quantifiant la présence de sites actifs propices à certaines réactions chimiques ;
- Le contenu en éléments chimiques dans la structure de la lignine (carbone, oxygène, soufre, métaux) ;
- Le ratio entre la lignine Klason et lignine soluble dans un milieu acide ; ou encore
- La solubilité dans un solvant.

Grâce aux récentes avancées technologiques dans la spectrométrie, l'analyse thermogravimétrique, le contrôle de réactions applicables pour dégrader et analyser de la lignine (oxydoréduction, ozonation, dégradation photochimique,...) et le couplage des méthodes d'analyse, la structure de la lignine est mieux déchiffrée. Malgré tout, il reste encore beaucoup à faire dans l'étude de la structure complexe de la lignine (Ralph 1999; Zakzeski, Bruijnincx et al. 2009). La spectrométrie de masse (SM), l'infra-rouge à transformée de Fournier (IRTF), la chromatographie d'exclusion stérique (SEC ou GPC), la spectroscopie à UV ou la spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (RMN) sont des techniques d'analyse couramment utilisées pour identifier des éléments de structure de la lignine (Delmas 2011; Maziero, Neto et al. 2012). Les techniques les plus pertinentes pour la lignine sont listées dans le Tableau 1-1.

Group of properties	Property measured	Possible measuring techniques	Technique for kraft lignin by laboratory testing	Common range of values	Ref.	Comments
Lignin content	Acid insoluble lignin (Klason)	Gravimetry (Tappi T222)	Gravimetry (Tappi T222)	50-99%wt	4, 5, 7	Rather repeatable and reproducible standardized techniques for wood and pulp with 0-30%wt lignin content
	Acid soluble lignin	UV-Vis Spectroscopy (Tappi um-250)	UV-Vis Spectroscopy (Tappi um-250)	0,1-10%wt		
	Total lignin	<i>Sum of acid soluble and insoluble lignin</i>		60-99%wt		
Impurities	Ash content	Ashing	Ashing (Tappi T24, 525°C)	0,1-40%wt	4, 5	Several temperature (range from 525°C to 950°), leading to different kind of measurements
	Carbohydrates content	Chromatography, Gravimetry, Spectroscopy	Ion Chromatography (SCAN-CM 71)	0,1-15%wt	4, 8, 9	Techniques vary if the sample is pulp or black liquor, it can measure free or total sugars
	Chemical elements content - including metals (Al, Cu, Fe, Mg, Ca, K..) and S, P,..	Spectroscopy	Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES)	-	-	-
	Sulphur ions and sulphate content	Chromatography, Conductometry with titration, titration with aminolysis	Ion chromatography For sulphur: (SCAN-CM 57) For sulphate: (ISO-9198)	0-10%wt	2, 3, 4, 10, 11	Techniques for all kind of pulp. (here with impurities, but it can sometimes be a wanted functional group for final application)
Molecular structure	Molecular mass distribution	Chromatography (SEC)	Size exclusion chromatography (SEC)	-	1, 2, 4	A controversy exists for defining low/high molecular weight for lignin. Since the range of lignin fragment is really broad, measurement can vary given the chosen technique or laboratory. The value is often smaller than the original solid sample because larger fragments are not solubilized.
	Weight/number average molar mass	Spectroscopy (UV or MALLS), Chromatography (SEC or GPC), viscometry, osmometry		500-15000Da		
	Polydispersity	<i>Ratio of weight over number average molar mass</i>		1,2-8		
Funct. groups	S/G ratio	Chromatography with spectrometry, oxidation	Gas chromatography with mass spectrometry	2-4	6	Used for wood. Result may vary because the yield depends on the condensed structures in lignin fragments (0)
	Phenolic content	Potentiometric titration, spectrometry (FTIR), chromatography	Aminolysis with chromatography or spectroscopy (Folin-Ciocalteu)	2-5%wt	2, 3	-
	Aliphatic hydroxyl content	Titration with aminolysis, spectroscopy	NMR spectroscopy	2-10%wt	2, 3	Results with NMR spectroscopy are not considered fully reliable because of an incomplete lignin acetylation prior to analysis (2)
	Aromatic hydroxyl content			2-5%wt		
	Carboxylic acid content	Conductometry with titration	Conductometry with titration (SCAN-CM 65)	0,5-6mmol/g	2, 3	The method is considered reliable.
	Methoxyl content	Chromatography	-	-	2, 3	-
Thermal properties	Carbonyl content	Oximation with UV spectrometry	-	2-8%wt	2, 3	Oximation is considered reliable
	Glass transition temperature (Tg)	Thermogravimetry, calorimetry, dilatometry	Differential scanning calorimetry	70-150°C	1	Measurement of these temperature is highly influenced by impurities and molecular mass distribution of lignin fragments
	Softening temperature (Ts)	Thermogravimetry, calorimetry		-		
	Decomposition temperature (Td)	Thermogravimetry	Thermogravimetry	-		
	Calorific value	Calorimetry (Tappi T684)	-	-	12	Originally for lignin into black liquor measurements

References : (1) Hatakeyama (2009); (2) Gosselink, Abächerli (2003); (3) El Mansouri (2007); (4) Vishtal (2011); (5) Gosselink, Snijder (2004); (6) Ohra-aho, VTT (2013); (7) Tappi T222 om-02 (2006); (8) Sluiter, NREL (2011); (9) SCAN-CM 71:09 (2009); (10) ISO 9198 (2001); (11) SCAN-CM 57:99 (1999); (12) Tappi T684 (2006).

Tableau 1.1: Mesures usuelles des propriétés de la lignine.

- **Les groupes fonctionnels.**

Parmi les principaux groupes fonctionnels que l'on va caractériser dans la lignine, on retrouve les groupes méthoxyle, hydroxyles aliphatique et aromatique, carbonyle, acide carboxylique et sulfonate (Gosselink, Abacherli et al. 2004; El Mansouri and Salvado 2007; Vishtal and Kraslawski 2011). La Figure 1-15 montrent la présence de ces groupes fonctionnels dans la structure de la lignine.

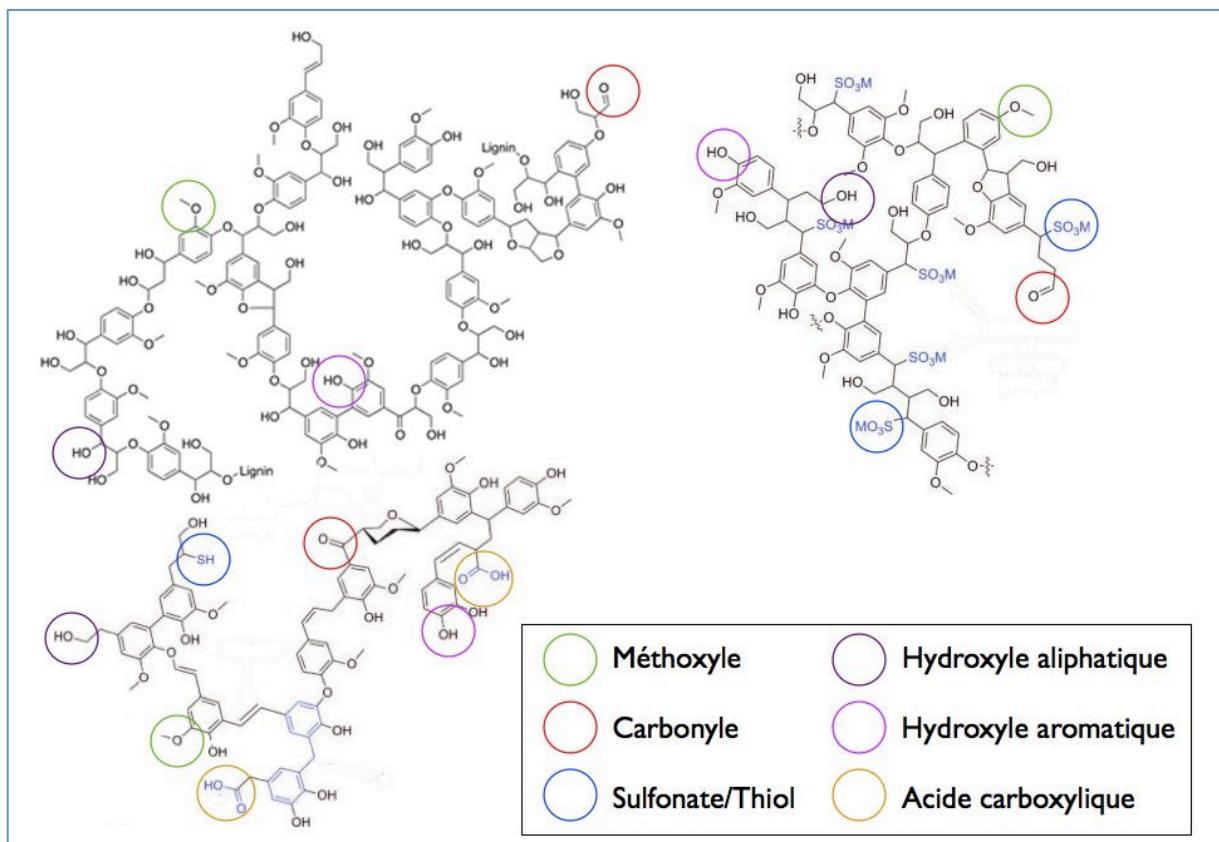


Figure 1-15: Principaux groupes fonctionnels de la lignine.

(Molécules tirées de Zakzeski, Bruijnincx et al. 2009)

Dans un article spécialisé sur les techniques de caractérisation de la lignine (El Mansouri and Salvado 2007), on s'aperçoit que les méthodes qui permettent de quantifier les groupes fonctionnels de la lignine (spécifiquement les hydroxyles aromatiques) ne donnent pas toujours des résultats représentatifs, reproductibles et répétables. Or, ces conditions, définies ci-dessous,

sont essentielles pour valider la pertinence d'une méthode analytique :

- **Représentatif.**

Sur le plan scientifique, une technique représentative révèle les propriétés d'un échantillon qui sont similaires à celles de l'objet global d'où il provient. La lignine n'étant pas facilement dissoute dans la plupart des solvants ; il arrive généralement que l'analyse se fasse juste sur la partie de l'échantillon qui peut être solubilisée, omettant la mesure pour une fraction plus ou moins importante du reste des fragments de lignine. En guise d'exemple, si le solvant est le THF, la lignine soda de paille ne pourra être solubilisée qu'à hauteur de 50% environ alors que la lignine Organosolv de feuillus dans les mêmes conditions aura une solubilité proche de 100% (Gosselink, Abacherli et al. 2004). De plus, les appareils de mesure sont souvent programmés avec un étalonnage fixé et puisque la lignine est très hétérogène, il arrive que lors de certaines mesures, une partie des fragments ne soit pas dans la zone de détection. Souvent, le calibrage se fait pour des polymères classiques avec une répétition ordonnée et linéaire des monomères. Pour la lignine, plus anarchique et ramifiée dans sa structure, on s'attend alors à plus ou moins d'incertitudes sur les valeurs mesurées.

- **Reproductible.**

Une technique reproductible signifie qu'elle peut être appliquée à des endroits différents, avec des appareils de mesure différents et opérés par d'autres personnes avec des résultats finaux analogues ou au moins dans le même intervalle de confiance. Dans plusieurs études, cette affirmation est contredite par des résultats incohérents entre les laboratoires ayant traités des échantillons similaires avec une méthode d'analyse identique ou en utilisant une méthode qui leur est propre (Gosselink, Abacherli et al. 2004; El Mansouri and Salvado 2007).

- **Répétable.**

Finalement, une technique répétable apporte aussi des résultats finaux similaires sur un même équipement avec le même personnel. Malgré la complexité de la lignine, on s'attend à ce que cette condition soit remplie avec la plupart des outils de mesure. Cependant, avec certaines techniques (UV par exemple), la lignine peut créer des interférences ; et il est possible d'obtenir une certaine déviation entre les mesures réalisées à plusieurs reprises pour la mesure de la masse moléculaire moyenne.

Dans la littérature, il est possible de trouver des informations sur les techniques d'analyse plus ou

moins bien adaptées à la lignine. En voici quelques exemples pour les groupes fonctionnels, aussi résumés dans le Tableau 1-2:

- Pour les hydroxyles aromatiques, les méthodes retenues pour la fiabilité de leurs résultats sont l'aminolyse et le titrage en phase non-aqueuse par le tetra-n-butyl-ammonium hydroxyde (TnBAH) (Gosselink, Abacherli et al. 2004). L'avantage de cette méthode est qu'elle peut aussi s'appliquer pour quantifier les groupes acide carboxylique et sulfonate (Gosselink, Abacherli et al. 2004; El Mansouri and Salvado 2007).
- Pour les hydroxyles aliphatiques, les techniques testées n'ont pas été retenues comme sûres, étant donné que l'analyse doit se faire après l'acétylation de la lignine. Cette réaction est fragmentaire pour la lignine et les résultats des techniques spectroscopiques peuvent ensuite comporter des bruits parasitant l'interprétation des résultats (Gosselink, Abacherli et al. 2004; El Mansouri and Salvado 2007; Monteil Rivera 2012).
- Pour les groupes carbonyles la méthode de l'oximation apporte des résultats satisfaisants (El Mansouri and Salvado 2007).
- Quant aux groupes acides carboxyliques, les méthodes choisies ont toutes donné des résultats équivalents. Il est facile d'utiliser le titrage potentiométrique utilisé aussi pour d'autres groupes fonctionnels.

Groupe fonctionnel mesuré	Technique préférée (source)	Ordre de grandeur classique pour la lignine (% w/w)
Méthoxyle	Chromatographie en phase gaz par mesure indirecte	ND
Carbonyle	Oximation	2-6
Acide carboxylique	- Titrage en phase aqueuse - Titrage en phase non-aqueuse par le TnBAH	2-7
Hydroxyle aliphatique	- spectroscopie RMN (par défaut même si le résultat est discutable)	3-10
Hydroxyle aromatique	- Titrage en phase non-aqueuse par le TnBAH - Aminolyse	2-5
Sulfonate	- Titrage en phase non-aqueuse par le TnBAH	0 - 12

Tableau 1.2: Méthodes d'analyse pour caractériser les groupes fonctionnels de la lignine.
(Gosselink, Abacherli et al. 2004; El Mansouri and Salvado 2007)

Ce que l'on peut déduire de ces travaux, c'est que les méthodes chimiques sont généralement plus fiables que les techniques spectrométriques pour lesquelles l'hétérogénéité de la lignine et la présence de contaminant peuvent parasiter l'interprétation des résultats. Cependant, il faut se méfier de certains prétraitements aux méthodes chimiques qui modifient la lignine avant de l'analyser. C'est par exemple le cas de l'acétylation de la lignine qui augmente son affinité pour les solvants organiques, mais va aussi modifier les propriétés de la lignine (comme les masses molaires et moléculaires). Cela va induire des incertitudes sur l'interprétation des valeurs obtenues par rapport aux propriétés de la lignine non-modifiée. Cette situation est représentée par les données de la Figure 1-16.

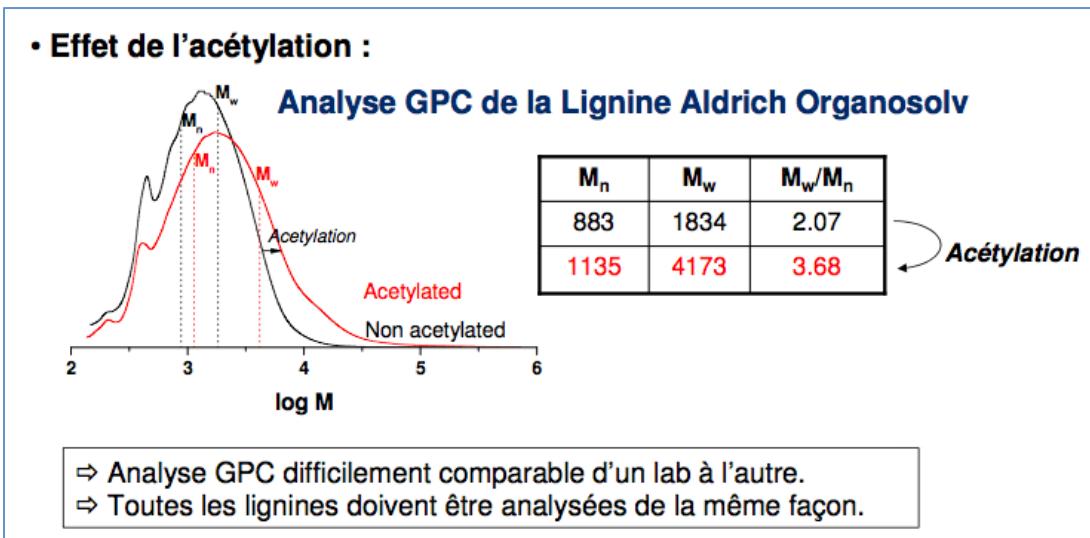


Figure 1-16: Effet de l'acétylation d'un échantillon de lignine Organosolv sur sa distribution de poids moléculaire.
(Monteil Rivera 2012)

De plus, selon la technique et le protocole expérimental choisis, les valeurs analytiques des masses moyennes de la lignine vont être différentes comme l'illustre le Tableau 1-3.

Analyse de la masse molaire de la lignine organosolv de la compagnie Alcell (g/mol)	HPSEC DMF Colonne de type 1	HPSEC DMF Colonne de type 2	HPSEC THF	VPO
Masse molaire moyenne (M_n)	1320	2500	1900	670
Masse moléculaire moyenne (M_w)	9060	11100	6820	-

Tableau 1.3: Analyse de la masse molaire de lignine Organosolv Alcell non acétylée.

(Gosselink, Abacherli et al. 2004)

Pour ce paramètre, la détermination par chromatographie d'exclusion stérique (HPSEC pour *High Pressure Size Exclusion Chromatography*) dans des solvants organiques comme le DMF ou le THF d'un même échantillon a montré des résultats discordants (Gosselink, Abacherli et al. 2004). L'origine du problème pourrait être reliée à la solubilité partielle de la lignine dans certains solvants. La méthode par osmométrie à pression de vapeur (VPO pour *Vapor Pressure Osmometry*) a apporté des résultats plus cohérents pour la mesure de la masse moléculaire ou molaire moyenne (Gosselink, Abacherli et al. 2004).

En conclusion, pour la mesure de certaines propriétés et l'identification des fonctionnalités de la lignine, on se heurte à des soucis de consistance des résultats ; car les méthodes d'analyse ne sont pas toujours représentatives, reproductibles ou répétables.

- **Caractéristiques de lignines techniques**

La molécule de lignine ayant une réactivité unique, les transformations chimiques exactes qui se produisent lors des procédés d'extraction comportent encore des zones d'ombre. Cependant, on constate que sa structure (principalement constituée d'un réseau tridimensionnel d'unités phénylpropanes) est inévitablement modifiée au cours des procédés de mise en pâte, lorsque la lignine est séparée des autres constituants de la biomasse.

En comparant les données des groupes fonctionnels entre les types de lignine analysés, on observe que (El Mansouri and Salvado 2007) :

- *Hydroxyles aromatiques.* Les lignines qui subissent les plus forts traitements chimiques (kraft et soda/anthraquinone) possèdent le haut contenu en hydroxyles aromatiques. Légèrement inférieur, leur contenu chez la lignine Organosolv, extraite par solvant, est aussi important ; alors que les lignines d'hydrolyse récupérées après fermentation de la cellulose en contiennent beaucoup moins. Les lignosulfonates, qui semblent être un type de lignine bien à part des autres, favorisent les interactions ioniques et contiennent également peu d'hydroxyle aromatique. Cette mesure est importante pour différencier les types de lignine car une grande partie de la réactivité de la lignine est imputée à la proportion des groupements hydroxyles aromatique et aliphatique (Delmas 2011).
- *Hydroxyles aliphatiques.* Ils sont largement plus nombreux dans la lignine kraft que dans tous les autres types.
- *Carbonyles.* Le contenu en groupe carbonyle est deux fois supérieur pour les lignines d'hydrolyse et lignosulfonates, comparé aux autres types.
- *Acides carboxyliques.* Ces groupements sont doublement plus nombreux pour les lignines kraft et soda/anthraquinone que pour les autres.
- *Éléments soufrés.* Finalement, un contenu important de groupements sulfonates est logiquement observable dans la lignine lignosulfonates, généralement en plus large proportion que les autres groupes fonctionnels. La lignine kraft contient une petite proportion de sulfure dans des groupements thiol aussi. Tandis que les lignines Organosolv, soda et d'hydrolyse ne contiennent pas de groupements soufrés directement attachés à leur structure.

Après avoir effectué de telles analyses, il est possible de donner des formules chimiques statistiques des types de lignine analysés, basées sur les groupes fonctionnels présents dans leurs structures, présentées dans le Tableau 1-4.

type	monomer molecular formula	monomer molecular weight	ref
kraft lignin	C ₉ H _{8.5} O _{2.1} S _{0.1} (OCH ₃) _{0.8} (CO ₂ H) _{0.2}	180	6
technical kraft lignin	C ₉ H _{7.98} O _{2.28} S _{0.08} (OCH ₃) _{0.77}	176.52	296
unreacted kraft lignin	C ₉ H _{8.97} O _{2.65} S _{0.08} (OCH ₃) _{0.89}	189.73	297
lignosulfonate lignin (softwood)	C ₉ H _{8.5} O _{2.5} (OCH ₃) _{0.85} (SO ₃ H) _{0.4}	215–254	6
lignosulfonate lignin (hardwood)	C ₉ H _{7.5} O _{2.5} (OCH ₃) _{0.39} (SO ₃ H) _{0.6}	188	6
organosolv lignin	C ₉ H _{8.53} O _{2.45} (OCH ₃) _{1.04}	nd	6
pyrolysis lignin	C ₉ H _{6.3–7.3} O _{0.6–1.4} (OCH ₃) _{0.3–0.8} (OH) _{1–1.2}	nd	6
steam explosion lignin	C ₉ H _{8.53} O _{2.45} (OCH ₃) _{1.04}	~188	6
dilute acid lignin	C ₉ H _{8.53} O _{2.45} (OCH ₃) _{1.04}	~188	6
alkaline oxidation lignin	C ₉ H _{8.53} O _{2.45} (OCH ₃) _{1.04}	~188	6
beech lignin	C ₉ H _{8.83} O _{2.37} (OCH ₃) _{0.96}	nd	298

^a nd = not determined

Tableau 1.4: Exemple de formules chimiques statistiques de lignine.

(Zakzeski, Bruijnincx et al. 2009)

Les méthodes analytiques variant d'un type de lignine à l'autre, il est impossible d'utiliser ces formules comme une base générale de comparaison entre tous les types de lignine. De plus, on peut s'interroger sur l'impact de l'origine de la biomasse, non traité dans ces études (El Mansouri and Salvado 2007):

- Les lignines kraft, lignosulfonates et d'hydrolyse proviennent de biomasses forestières, les deux premières de résineux et la troisième de feuillus.
- Les lignines soda/anthraquinone et Organosolv (de type formasolv) sont issues de plantes annuelles.

En comparant la lignine Organosolv de bois feuillus avec des lignines soda de diverses origines (lin, chanvre, paille) sur le Tableau 1-5, on observe à nouveau des différences de propriétés notoires selon le procédé d'extraction. On observe également des différences de valeurs plus légères, mais significatives, entre chez les lignines issues de plusieurs biomasses extraites par le procédé soda. Si l'on s'intéresse à la masse molaire moyenne, alors les lignines soda provenant du chanvre et du lin ont des valeurs comparables ; tandis que celle de la paille passe comparativement du simple au double (Gosselink, Abacherli et al. 2004).

	Lignine Organosolv Alcell de feuilllus	Lignine soda de chanvre	Lignine soda de lin	Lignin soda de paille
Pureté en contenu de lignine (%w/w)	96,5	85,4	83,3	87,1
Solubilité dans le DMF (%w/w)	99,9	94,5	89,8	99,7
Solubilité dans le THF (%w/w)	100	76,4	62,3	53,2
Masse molaire moyenne (Mn) par mesure VPO (g/mol)	670	640	600	1420
Acide carboxylique par titrage TnBAH (mmol/g)	0,7	2,37	2,13	1,61
Hydroxyles aromatiques par titrage TnBAH (mmol/g)	2,24	0,97	0,8	0,93

Tableau 1.5: Variabilité des propriétés de la lignine selon leur origine et le procédé d'extraction.
(Gosselink, Abacherli et al. 2004)

Une conclusion importante des travaux de la littérature est qu'il existe de fortes différences de propriétés entre les types de lignine technique, selon (1) leur origine et aussi (2) le procédé d'extraction utilisé. Ces différences de propriétés de lignine se traduisent en termes de fonctionnalité ayant des avantages compétitifs envers tel ou tel produit dérivé à base de lignine.

1.2.4 Synthèse sur les Mesure des Propriétés de la Lignine

Comme l'illustre la Figure 1-17, les connaissances sur la lignine, spécialement en ce qui concerne sa structure, ont progressivement évolué ; et on peut désormais mieux caractériser les lignines obtenues par des procédés d'extraction. Il reste cependant des lacunes importantes à combler.

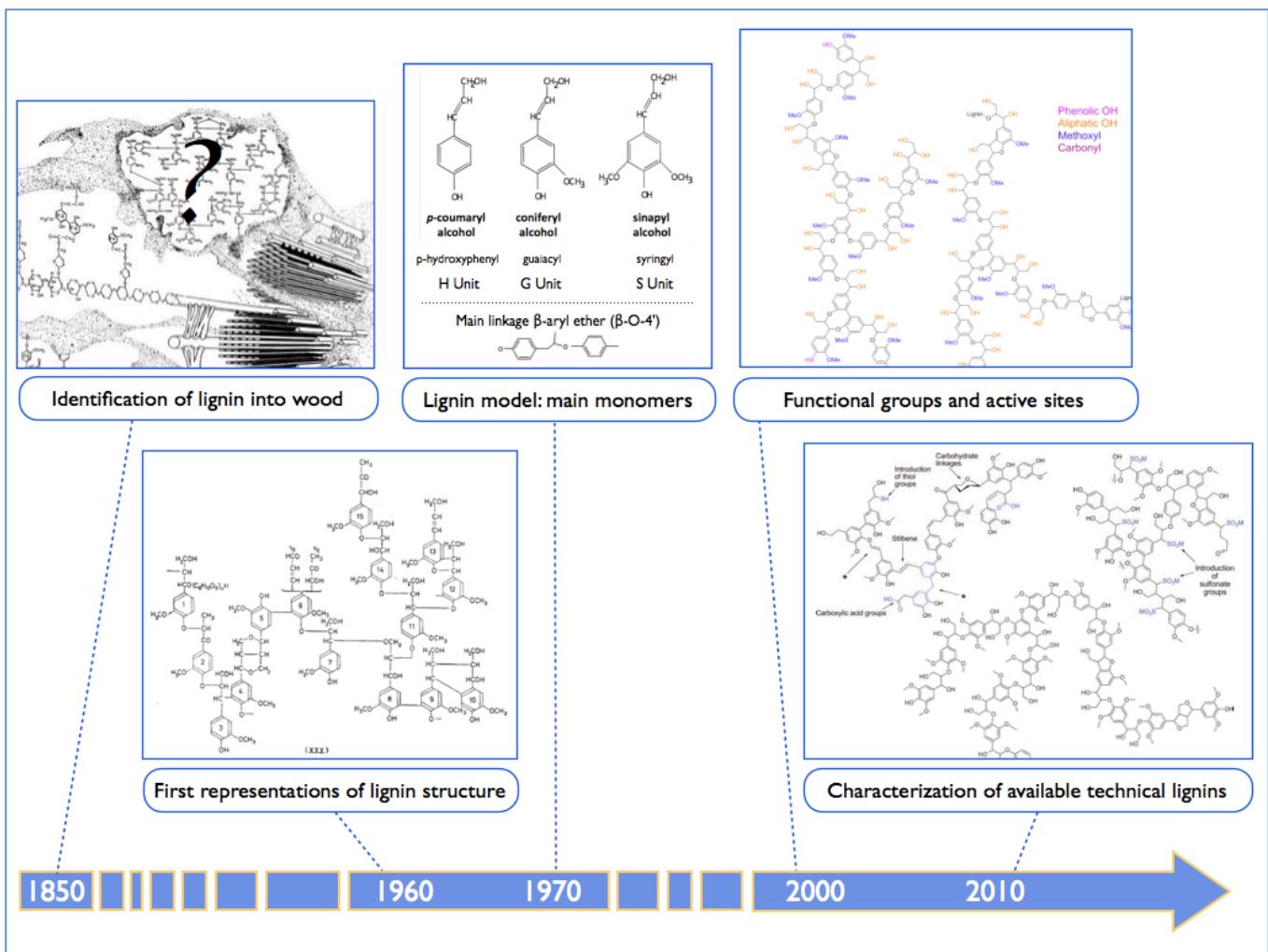


Figure 1-17: Historique de la caractérisation de la lignine.

Une large base de documentation scientifique sur la lignine existe ; cependant les différents protocoles et techniques d'analyse ou bien la qualité des échantillons de lignine peuvent mener à des conclusions contradictoires. Cela rend particulièrement difficile d'avoir des paramètres de comparaison fiable pour caractériser et classifier les différents types de lignine selon leur origine

de biomasse et procédés d'extraction, afin de mieux les orienter vers des produits à valeur ajoutée. Des publications caractérisant des échantillons de lignine au moyen de mêmes paramètres sont disponibles de 1960 à nos jours ; mais, il faut en particulier se méfier lorsque les dates de publications sont très espacées, car les méthodes d'analyse et les valeurs des paramètres étudiés sur les échantillons de lignine ne sont pas forcément comparables en raison de différentes techniques analytiques. L'analyse de molécules aussi complexes que la lignine n'est pas une science exacte et il reste encore beaucoup à faire dans le domaine.

De plus, pour la mesure des propriétés de la lignine, des défis d'interprétation et d'imprécision sur les résultats analytiques existent; parmi lesquels on peut citer :

- *Des difficultés technologiques liées à la complexité et la variabilité des types de lignine.*

Il y a beaucoup de types de lignine différents et ils ne sont pas toujours compatibles avec les mêmes techniques analytiques. La lignine est plutôt récalcitrante aux analyses classiques et le manque de solubilité entraîne parfois le besoin de modifier la lignine pour la rendre plus soluble ; ce qui peut fausser les mesures. Bien qu'améliorée, la solubilisation peut rester partielle ; donc la question de l'exactitude de la valeur obtenue, généralisée à l'échantillon total, se pose.

- *Le choix de protocoles ou d'équipements analytiques mal adaptés.*

La lignine comprend dans sa structure ramifiée de multiples groupes fonctionnels. La différence est flagrante avec les polymères linéaires possédant une répétition connue d'unité fonctionnelle. Cette anarchie moléculaire peut troubler le signal de l'outil de mesure ou demander l'adaptation spécifique de la calibration.

- *La désignation qualitative imprécise de propriétés mesurées.*

La lignine est souvent désignée de « bonne qualité » ou de « haute pureté », spécialement par les développeurs de technologie ; comme si il s'agissait d'un composé chimique à la structure et aux propriétés constantes et uniformes. En réalité, il est nécessaire de préciser à quelle caractéristique et pour quelle utilisation, on lui affecte l'adjectif de « qualité ». Ce problème intervient aussi en désignant des paramètres mesurés, comme une « haute/basse » masse moléculaire moyenne, sans qu'aucun standard n'ait encore été établi.

Ainsi, d'une étude à l'autre, pour pouvoir tirer des conclusions exactes sur le lien entre propriétés et fonctionnalité d'une lignine, et pourvoir les comparer à d'autres types de lignine sur une même base, il faudrait détenir au moins les informations suivantes:

1. L'origine de la lignine, c'est à dire la biomasse d'où elle a été extraite.
2. Le(s) procédé(s) utilisé(s) pour séparer les composés de la biomasse et récupérer la lignine.
3. Une analyse générique des propriétés (pureté, masse molaire, polydispersité, groupes fonctionnels,...) et les méthodes analytiques avec les protocoles choisis pour quantifier ces paramètres.

Ensuite lorsque la lignine est testée dans des produits à valeur ajoutée, il serait judicieux de systématiquement :

1. Enoncer clairement les techniques utilisées pour la mesure des valeurs de chaque propriété ;
2. Relier les mesures au contexte du produit afin de déterminer si la propriété mesurée a une influence clé sur la fonctionnalité de la lignine pour le produit ciblé ; et
3. Relier les mesures au contexte du procédé d'obtention de ce produit afin de déterminer si la valeur mesurée caractérise la situation pratique. C'est le cas lorsque l'on mesure des sites actifs dans un type de solvant lié au protocole analytique ; mais qu'ensuite la réaction industrielle a lieu dans un autre solvant modifiant les interactions inter et intramoléculaires qui bloquent l'accès à ces sites actifs par encombrement stérique.

En conclusion, il existe plusieurs types de lignine et leur développement dans des produits à valeur ajoutée repose sur la comparaison entre leurs caractéristiques et fonctionnalités respectives grâce à l'exactitude des mesures analytiques. Il est donc important de les distinguer de manière fiable pour réduire les risques technologique et de marché.

1.3 Défis et Risques du Bioraffinage de la Lignine

Outre les incertitudes sur la mesure des propriétés de la lignine, d'autres facteurs limitent le développement commercial de produits à valeur ajoutée à base de lignine.

1.3.1 Les Défis

Les trois principales barrières pour implanter des stratégies de bioraffinage de la lignine sont les suivantes :

1. La complexité et la variabilité de la structure moléculaire de la lignine, couplés à des protocoles et des outils d'analyse physico-chimiques inadaptés, rendent incertaines les mesures de propriétés effectuées sur les lignines techniques pour en identifier les fonctionnalités dominantes.
2. À ce jour, il n'y a aucune compagnie pouvant assurer la production à grande échelle de lignine de qualité suffisante pour produire des dérivés à haute valeur ajoutée.
3. Malgré le grand nombre d'applications existantes dans lesquelles la lignine a été testée avec succès, aucune ne peut prétendre à un avantage technologique et économique nettement supérieur aux produits déjà en place sur le marché.

Bien que la problématique soit plus vaste que les quelques barrières présentées dans cette section, la résolution des défis présentés est critique pour un développement commercial (Gosselink, Abacherli et al. 2004; Holladay, White et al. 2007; NNFCC 2009; LigniMatch 2010; Gosselink 2011; Vishtal and Kraslawski 2011; Smolarski 2012).

1.3.2 Les Risques

Lorsque l'on se penche sur la définition de stratégies de bioraffinage de la lignine, des questions se posent :

- Selon le contexte de marché et la vision stratégique à long terme, quelles applications de la lignine ou quelles technologies vont avoir le meilleur bénéfice sur le modèle d'affaires ?
- Parmi les dérivés de lignine présentés comme prometteurs, quelles fonctionnalités de lignine sont primordiales ? Comment cela se traduit par le choix d'une technologie ? d'un type de biomasse ?

- Pour chaque technologie d'extraction de lignine, comment peut-on orienter les propriétés de la lignine pour atteindre une certaine fonctionnalité ? Quelle technologie permet d'atteindre le plus facilement cette fonctionnalité, tout en conservant un avantage économique sur les procédés compétiteurs?

Derrière toutes ces questions, se trouve la notion de risques technologique et de marché. Dans le bioraffinage de la lignine, ces risques se manifestent à travers des exemples pratiques :

1. Le risque de marché.

Bien que certains tests de la littérature démontrent que la lignine soit capable de substituer tout ou partie de certains dérivés du pétrole dans divers produits chimiques (phénol dans des résines, PAN dans les fibres de carbone), il semble toujours y avoir au moins une fonctionnalité importante pour les standards du marché qui ne pourra pas être respectée sans un minimum d'effort de R&D pour solutionner le problème. Comment faire pour déterminer le temps nécessaire au développement d'un dérivé à base de lignine et les coûts d'investissement associés (pour la compagnie ou l'adaptation de procédé de nos futurs clients) ?

2. Le risque technologique.

Dans l'état actuel des choses, il est impossible d'identifier des avantages compétitifs clairs lorsque l'on choisit une technologie d'extraction de lignine. Outre le doute sur la faisabilité technique, les informations disponibles sur ces technologies sont à des stades de conception complètement différents. La prédiction des modèles technico-économiques à partir de procédés à l'échelle pilote engendre une incertitude considérable sur les modélisations à l'échelle commerciale. Comment s'assurer que la technologie implantée est la mieux placée économiquement pour réaliser la stratégie de bioraffinage désirée ? Ou comment construire la stratégie de bioraffinage, axée sur la technologie choisie, pour créer cet avantage compétitif recherché ?

Les récentes publications s'accordent sur le besoin d'adresser les risques de marché en plus des risques technologiques qui limitent le développement du bioraffinage de la lignine (Gosselink 2011; Smolarski 2012). Cette nécessité est d'autant plus grande que le marché va certainement évoluer à très court terme, alors que plusieurs usines kraft sont en train d'implanter des

technologies d'extraction pour fournir une lignine de qualité afin d'obtenir des produits à valeur ajoutée.

1.3.3 Une Stratégie de Gestion des Risques

Malgré les risques, certaines compagnies tentent tout de même réaliser des investissements dans le bioraffinage de la lignine. Récemment, Stora Enso a annoncé l'implantation du procédé LignoBoost dans une de ses usines norvégiennes d'ici 2015, ayant pour but de précipiter 50,000 tonnes de lignine par an. En parallèle, cette technologie a déjà été implantée en 2013 par Domtar aux États-Unis, à une capacité annuelle de 25,000 tonnes. Ainsi, Stora Enso s'assure de bénéficier de probables meilleures économies d'échelle et d'une implantation plus efficace du fournisseur de technologie, suite à une première expérience commerciale. Or, on peut penser que la première compagnie à avoir implanté la technologie possède une avance pour accéder à des marchés de produits dérivés disponibles. Cependant, toutes les lignines ne sont pas égales pour l'utilisation en produits de spécialité. Il est clair que la compagnie la première à planter sa technologie gagne aussi du temps pour (a) bien caractériser sa lignine, (b) commencer à en discerner des avantages compétitifs ou (c) mettre en place sa chaîne de valeur avec de potentiels partenaires. En revanche, pour prendre le contrepied de cette situation et obtenir un avantage compétitif, Stora Enso a breveté une opération additionnelle au procédé LignoBoost, qui consiste à éléver la température de 180°C pendant 30 minutes en amont de l'unité de précipitation de lignine (Hannus, Björk et al. 2012). Le résultat va se traduire par des modifications de propriétés chez la lignine précipitée, selon les paramètres suivants:

- 15% de réduction de la masse moléculaire moyenne ;
- 40% de réduction du mélange liquide-lignine solide en sortie du réacteur de précipitation, améliorant l'efficacité de l'étape de filtration par la suite ; et
- Un plus bas taux d'impuretés provenant de la cellulose résiduelle attachée à la structure de la lignine.

Ces changements de propriétés entraînent une meilleure fonctionnalité de la lignine kraft produite par Stora Enso, spécifiquement pour les résines phénoliques. Ainsi, la compagnie norvégienne pense avoir bâti un avantage compétitif sur ses concurrents pour l'accès futur au marché. Cependant, il reste une marge d'amélioration entre la fonctionnalité de la lignine modifiée par

Stora Enso et la fonctionnalité du phénol qu'elle doit remplacer dans les résines. Domtar ou une autre compagnie va-t-elle trouver un autre levier de contrôle du procédé pour transformer sa lignine vers une fonctionnalité encore plus favorable pour les résines phénoliques? Néanmoins, le marché des résines phénoliques n'est pas la seule option de produit à valeur ajoutée, laissant de vaste choix de fonctionnalités de lignine valorisables pour réaliser une stratégie commerciale.

Si on analyse cet exemple; ce qui est à la base de la prise de décision pour obtenir un avantage compétitif est le lien entre propriétés et fonctionnalités de lignine envers un produit donné. La définition des moyens pour parvenir à optimiser ce lien passe alors par l'établissement de règles heuristiques. D'une part, pour savoir quelles sont les fonctionnalités de lignine qui vont satisfaire les fonctionnalités du produit final. D'autre part, pour transférer ces observations des fonctionnalités de la lignine à ces propriétés structurelles, mesurables analytiquement et modifiables à travers le processus d'obtention de la lignine.

Cette vision offre une piste pour s'affranchir des incertitudes insurmontables pour le moment (connaissance des fonctionnalités clés pour les produits à valeur ajoutée, exactitude des outils de mesure, contrôle des leviers du procédé sur les propriétés de la lignine, etc.); grâce à l'adoption de « règles du pouce » propre à l'ingénieur. En choisissant une technologie reconnue à l'échelle commerciale et en s'assurant d'un avantage technique et technologique pour un produit de lignine reconnu comme prometteur, la compagnie Stora Enso a trouvé une manière d'atténuer les risques de développement et de marché pour sa stratégie de bioraffinage.

1.4 Les Outils de l'Ingénieur face aux Risques

Dans cette section, les concepts théoriques pour définir l'approche systématique de l'ingénieur, appliqués à la problématique du risque dans la stratégie de bioraffinage de la lignine, sont évoqués.

1.4.1 Règles Heuristiques

Une règle heuristique est définie par une observation pratique qui apporte une aide ou une direction vers la solution à un problème; mais qui est au final reste injustifiée et faillible (Koen 1985). Bien que cette définition puisse sembler abstraite, une règle heuristique entraîne quatre effets pratiques (Koen 1985):

1. Elle ne garantit pas une solution;
2. Elle peut entrer en contradiction avec d'autres règles heuristiques;
3. Elle permet de réduire le temps de résolution d'un problème; et
4. Sa validité dépend du contexte immédiat et non d'un standard absolu. Le contexte ou le standard peuvent changer ou devenir obsolètes, mais la règle heuristique reste toujours valide.

Plus le problème est complexe et plus il nécessite la réunion de règles heuristiques pour obtenir des solutions satisfaisantes pour l'ingénieur. Les règles heuristiques découlent directement de l'expérience et sont à la base de la méthode d'ingénierie. La description de cette méthode est bien résumée dans la citation suivante :

The engineering method is the use of heuristics to cause the best change in a poorly understood situation with the available resources. (...) Since very specific implementation of the engineering method is completely defined by the heuristic it uses, this quest is reduced to finding a heuristic that will tell the individual engineer what to do and when to do it. (...) Because the engineer will try to give the best answer, even in situations that are marginally decidable, some risk of failure is unavoidable. (...) This does not mean; of course, that all levels of risk are acceptable. As should be expected by now, what is reasonable is determined by additional heuristics that control the size risk an engineer is willing to take. (...) The engineer uses hundreds of these simple heuristics in his work, and the set he uses is a fingerprint that uniquely identifies him. (Billy Vaughn Koen, Definition of the Engineering Method, 1985)

L'assemblage des règles heuristiques est spécifiquement compliqué pour la lignine, à cause de la succession d'inconnues présente dans sa chaîne de valorisation (liées aux incertitudes identifiées dans les sections précédentes). Pour y arriver, la première étape nécessite de maîtriser toutes les subtilités autour des sources d'incertitude. Dans la stratégie de bioraffinage de la lignine, il s'agit principalement (a) de la mesure des propriétés, (b) de la connaissance des fonctionnalités liées aux produits à valeur ajoutée, (c) des différences entre les technologies et leur lignine, et (d) des données de marché pour les produits prometteurs. Il faut donc rationaliser en profondeur les informations sur la lignine dans la littérature et à travers le savoir-faire des compagnies à la pointe du secteur.

Puisque les réponses à nos questions ne sont pas évidentes et qu'il n'existe aucun précédent existant pour le bioraffinage de la lignine, il faut revenir à l'établissement de règles heuristiques afin de pouvoir efficacement appliquer la méthode d'ingénierie pour générer des stratégies commerciales viables. Comme le précise Billy Vaughn Koen dans son ouvrage *Definition of the Engineering Method* : « *Remembering that everything in engineering is heuristic, no matter how clearly and distinctly it may appear otherwise* ».

1.4.2 Méthode de Conception de l'Ingénieur

La méthodologie à suivre pour appliquer la méthode classique d'ingénierie est présentée sur la Figure 1-18, tandis que son application à travers des outils pratiques est illustrée par la Figure 1-19. Bien qu'étant fortement intégrées, ces deux notions sont bien distinctes. Souvent l'ingénieur pense qu'en choisissant les bons outils de conception, il va inéluctablement obtenir une solution au problème posé. Cette assertion est vraie dans la majorité des problèmes. Et l'envie est forte d'y inclure la lignine, puisque elle (a) a été découverte depuis plus d'un siècle, (b) compose les matières végétales qui entourent l'homme depuis l'aube des temps, (c) est associée aux usines de pâte et papier (une des plus vieilles industries du monde), et (d) s'obtient par des procédés utilisant les notions traditionnelles du génie chimique moderne. Cependant, face au grand nombre d'incertitudes et du contexte de développement précoce du bioraffinage de la lignine, on constate que tout reste encore à faire pour connaître la réponse à des questions fondamentales pour l'industrie de la lignine. L'ingénieur doit alors retourner à sa méthodologie de base, faire preuve de créativité et mener une réflexion scientifique, presque culturelle, pour trouver des moyens lui permettant ensuite d'appliquer la méthode d'ingénierie avec ses outils familiers. C'est en considérant l'établissement des stratégies de bioraffinage sous cet angle qu'il apparaît primordial d'assembler les règles heuristiques nécessaires au déverrouillage du potentiel économique de la lignine.

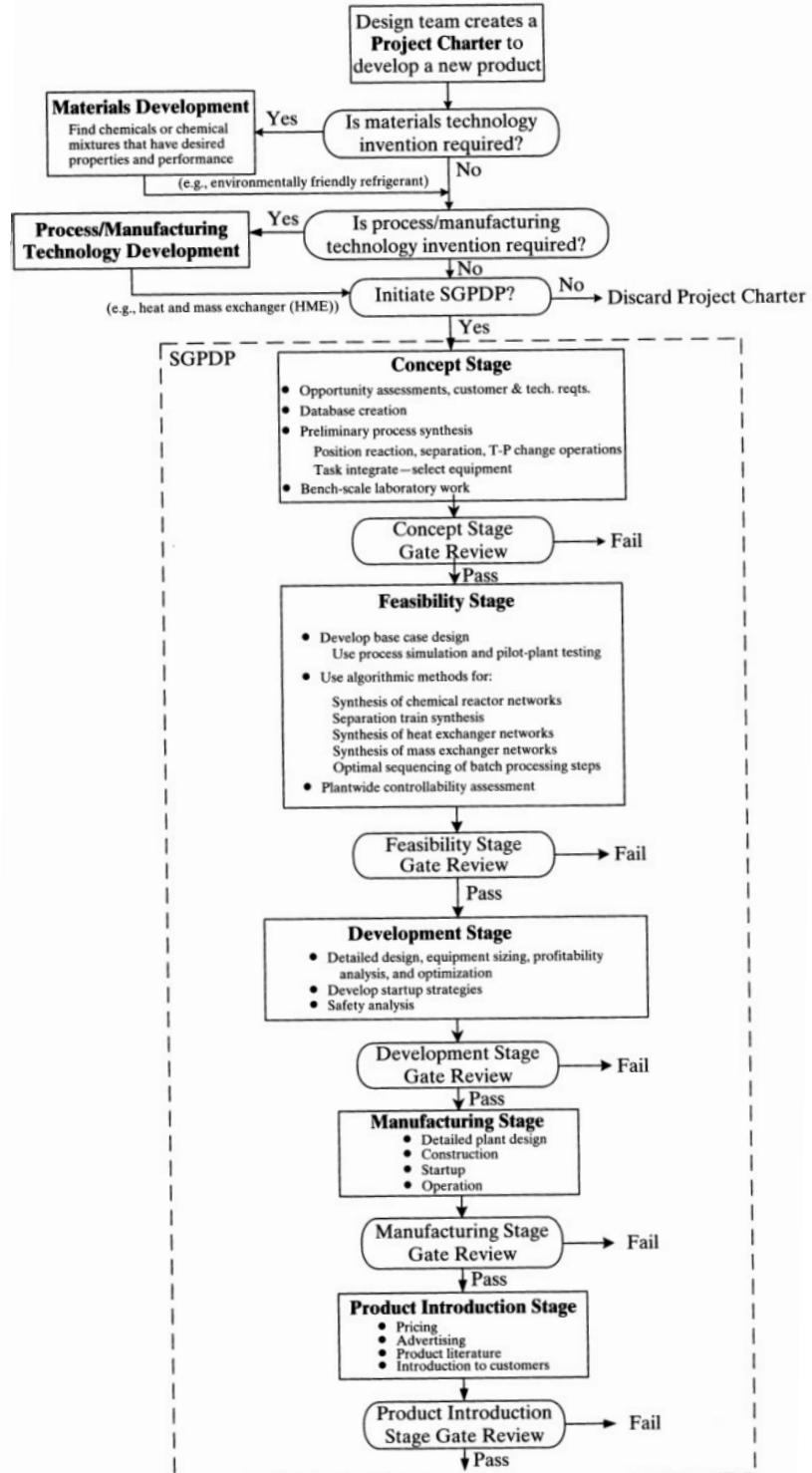


Figure 1-18: Concepts de la méthode d'ingénierie pour établir une stratégie industrielle.

(Seider, Seader et al. 2008)

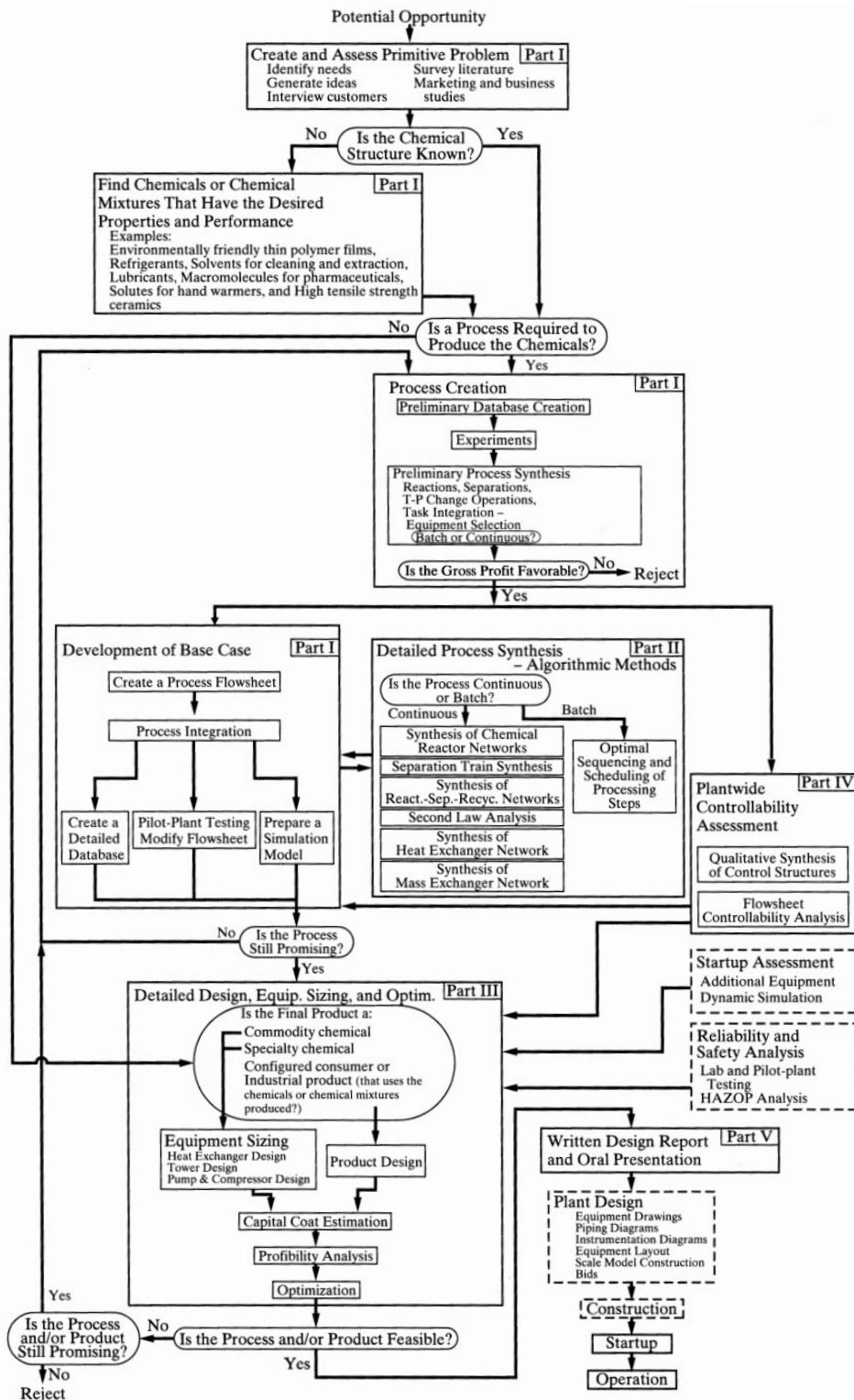


Figure 1-19: Planification de l'ingénieur pour l'application d'une stratégie industrielle.

(Seider, Seader et al. 2008)

1.4.3 Implantation Stratégique du Bioraffinage de la Lignine

À ce jour, la recherche des outils de conception de l'ingénieur spécifiquement appliqués au bioraffinage est déjà bien mise en route. Un des derniers ouvrages en date, *Integrated Biorefineries : Design, Analysis, and Optimization*, compile un bon nombre de ces outils, parmi lesquels on peut citer (Stuart and El-Halwagi 2012):

- La conception de produits et de procédés appliquée à la bioraffinerie ;
- L'évaluation technico-économique et l'analyse de risques pour les procédés du bioraffinage ;
- La gestion du portefeuille des produits du bioraffinage ;
- La gestion de la chaîne logistique et de la chaîne de valeur d'une bioraffinerie ;
- Les outils d'aide à la prise de décision multicritères pour la bioraffinerie forestière ; ou
- L'approche par phase pour l'implémentation stratégique du bioraffinage.

Tous ces outils sont excellents pour mitiger le risque de l'implantation de la stratégie au niveau de la compagnie et pour un développement orchestré de sa chaîne de valeur; mais ils sous-entendent qu'on l'on est déjà capable de générer des stratégies de bioraffinage robustes. Or, on connaît maintenant le niveau d'incertitude particulièrement élevé, auquel on doit faire face dans le cas spécifique du bioraffinage de la lignine. Quel est l'impact pour nos évaluations technico-économiques pour la prise de décision, si les hypothèses techniques, technologiques et de marché de notre stratégie sont remises en question? Tout comme pour un château de cartes, si la base n'est pas stable, alors on a beau essayé d'en éléver les étages; il y a de grandes chances que tout s'écroule rapidement. La notion de construction progressive est présente dans un des outils vu ci-dessus : « l'approche par phase » ou « implémentation par phase », dont les concepts sont présentés sur la Figure 1-20.

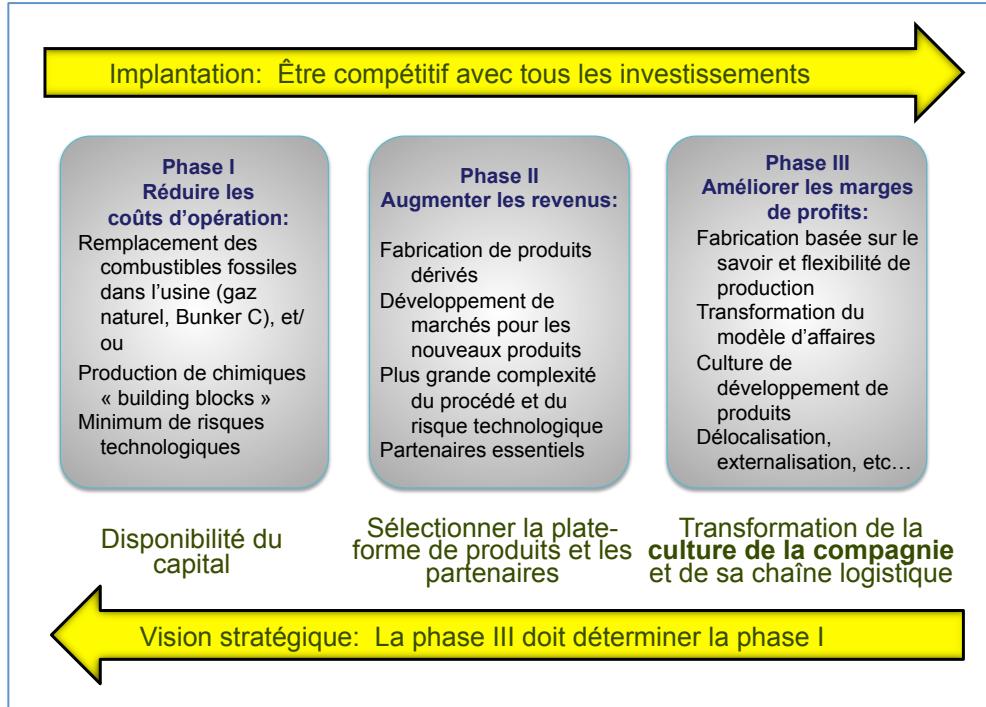


Figure 1-20: Approche par phase pour l'implémentation stratégique du bioraffinage.

Adapté de (Chambost, Eamer et al. 2007; Janssen, Chambost et al. 2008; Batsy, Solvason et al. 2012)

Le principe de l'approche par phase repose sur l'atténuation des trois types de risques : technologique, de marché et financier. Cet outil s'applique particulièrement aux technologies de bioraffinerie en rétro-installation, intégrées à l'industrie forestière. En effet, l'approche assimile pleinement la culture des usines de P&P, axées sur le cœur du métier ; c'est à dire (a) la compétitivité des coûts d'approvisionnement de la biomasse et de production de la pâte, (b) l'efficacité énergétique des procédés, et (c) l'optimisation des chaînes logistiques. Lorsque des projets de bioraffinage forestier leurs sont proposés, ces compagnies ne possèdent tout simplement pas les bons outils pour évaluer de telles stratégies « *high risk, high reward* ». Pour respecter cette culture, l'approche par phase repose sur une implantation progressive qui permet de sécuriser les actifs du plan d'affaires initial ; et anticiper une possible évolution des perspectives industrielles.

Cette méthode permet de construire des stratégies de bioraffinage qui possèdent alors trois avantages essentiels :

1. Faire survivre ou améliorer les procédés déjà en place ;
2. Augmenter le capital de la compagnie ou lui faire réaliser des économies de coûts de fonctionnement ; et
3. Apporter une opportunité de sortie du cœur de métier et d'évolution du modèle d'affaires initial.

Comme le montre la Figure 1-20, la stratégie d'implémentation est constituée de trois phases.

Phase 1 : Consolider le cœur de métier. Dans cette première phase, le risque technologique est important, car il s'agit d'investir dans une nouvelle technologie de bioraffinerie. Cependant, un bénéfice pour les opérations habituelles de l'usine doit d'abord être démontré par l'estimation conventionnelle des coûts de fonctionnement à l'usine. Le risque de marché est nul ou moindre. La lignine est soit utilisée à l'interne, généralement brûlée pour générer de la vapeur et de l'électricité ; soit écoulée sur des marchés de commodités accessibles. En parallèle, la stratégie de marché pour les futurs produits à valeur ajoutée doit commencer à se mettre en branle. En effet, tester les propriétés de la lignine extraite pour en connaître les avantages compétitifs, ainsi que développer une relation de confiance avec un partenaire, est un processus qui peut se prolonger sur plusieurs années.

Phase 2 : Expression de la stratégie de bioraffinage. À la suite de l'implantation de la technologie majeure en phase 1, le risque technologique est alors moindre. Des modifications mineures de procédé peuvent avoir lieu pour renforcer l'avantage compétitif révélé en phase 1. Le portefeuille des dérivés de la lignine peut être réparti entre produits de commodité et de spécialité pour diminuer les risques de marché associés à chacun ; alors que la quantité de lignine utilisée en interne devrait progressivement diminuer au profit de la valeur ajoutée. L'hypothèse sur laquelle repose la robustesse de l'approche vient de la possibilité de revenir à la phase 1, si la phase 2 est un échec commercial; et d'avoir toujours un bénéfice notable sur le cœur de métier.

Phase 3 : Développement et consolidation de la stratégie. Cette phase ultime a pour but de consolider les synergies dans le nouveau plan d'affaires. L'ancien modèle industriel cohabite désormais avec celui du bioraffinage, et la gestion des ressources peut probablement être

optimisée par de nombreux outils présentés plus haut ; comme par exemple l'amélioration du système énergétique de l'usine ou la gestion de la chaîne de valeur par les types de contrats signés avec les partenaires.

En conclusion, bien que cet outil soit très approprié pour faire face aux risques d'implémentation d'une stratégie de bioraffinage ; sa limitation pour la lignine vient dans le manque de prise en compte du lien entre propriété et fonctionnalité de lignine selon la technologie de bioraffinerie. Si l'on veut optimiser les profits réalisés avec les produits à valeur ajoutée, comment peut-on déterminer que l'avantage compétitif de la lignine obtenue par la technologie sélectionnée en phase 1, sera en adéquation avec la fonctionnalité des produits considérés en phase 2 ? L'objet de ce mémoire est donc de trouver des pistes pour combler ces carences à travers une méthode systématique de construction de stratégies de bioraffinage de la lignine, auxquelles on pourra ensuite appliquer l'approche par phase pour son implémentation industrielle.

1.5 Lacunes dans le Corps de Connaissances

À la suite des informations de ce chapitre, il est évident que tous les concepts qui entourent la lignine sont associés à d'importantes incertitudes. Afin d'améliorer le développement du bioraffinage de la lignine, des ponts doivent être mis en place entre les différents aspects (a) de mesure de propriétés, (b) d'implantation de technologies, et (c) de choix de produits à valeur ajoutée. De cette manière, des stratégies pourraient être développées pour progressivement éliminer les risques.

Parmi les lacunes identifiées, on trouve principalement:

- Le manque de mesures standardisées et reconnues pour (1) mesurer avec exactitude certaines propriétés de la lignine, extrêmement importantes pour l'identification des fonctionnalités lui conférant un avantage compétitif pour tel ou tel dérivé; et (2) comparer de manière fiable les caractéristiques de chaque type de lignine ;
- L'impossibilité de distinguer les avantages compétitifs de chaque technologie d'extraction de lignine, (1) en terme de fonctionnalité de lignine, mais aussi (2) en terme de performance économique (e.g. les économies d'échelle, l'intégration avec une usine existante ou la flexibilité pour différentes biomasses) ;

- La notion de risques est abordée dans la plupart des problématiques industrielles décrites, sans être identifiée d'une manière systématique pour proposer des solutions concrètes d'atténuation des risques à la base du processus de génération des stratégies de bioraffinage ; et
- Par manque d'intégration des visions à la fois du chimiste (mesure des propriétés), de l'ingénieur (conception de procédés et faisabilité technique) et de l'investisseur (performance économique pour la technologie et le marché), des liens heuristiques importants pour l'établissement des stratégies de bioraffinage de la lignine ne sont pas explicités. De nombreuses informations sont disponibles, mais il semble qu'elles pourraient être mieux intégrées pour faire face aux incertitudes du développement de la lignine.

Par conséquence, il existe un besoin évident (a) de rationaliser les éléments critiques sur la lignine, (b) d'assembler ces règles heuristiques et (c) de développer des méthodes pour construire des stratégies compétitives, aboutissant à une implémentation progressive avec succès du bioraffinage de la lignine.

CHAPITRE 2 HYPOTHÈSES, OBJECTIFS ET METHODOLOGIE

Ce chapitre doit permettre de percevoir la contribution apportée par les chapitres suivants de ce mémoire, sensés répondre aux lacunes précédemment identifiées.

2.1 Hypothèses

L'hypothèse principale reliée à ce travail de maîtrise est la suivante :

Une partie des incertitudes liées à une stratégie commerciale pour l'utilisation de lignine dans un produit à valeur ajoutée peut être réduites systématiquement par l'assemblage de règles heuristiques, basées sur la littérature et le savoir-faire industriel, à travers une méthode pratique applicable à un produit de lignine prometteur.

Cette hypothèse principale est accompagnée de sous hypothèses de travail, chacune en relation avec les principaux concepts abordés dans ce mémoire:

- **Sous-hypothèse 1 :** Des mesures des propriétés de la lignine peuvent être associées à un procédé/produit à valeur ajoutée ciblé pour permettre de distinguer les avantages compétitifs des lignines technique disponibles.
- **Sous-hypothèse 2 :** Les règles heuristiques liant propriétés de lignine à sa fonctionnalité peuvent être dégagées afin de construire une stratégie compétitive de bioraffinage basée sur les produits de lignine à valeur ajoutée.
- **Sous-hypothèse 3 :** En combinant des règles heuristiques sur les propriétés et fonctionnalités de la lignine, suivi d'une analyse d'ordre de grandeur technico-économique; on peut identifier et atténuer certains risques pour les stratégies de bioraffinage de la lignine.

2.2 Objectifs

Le travail de maîtrise présenté dans ce mémoire inclut les objectifs et sous-objectifs suivants :

- **Objectif 1 :** Identifier les éléments critiques et des règles heuristiques pertinents pour le succès du bioraffinage de la lignine à travers la littérature récente et l'opinion d'experts du domaine.
 - **Sous objectif 1 :** Assembler les données récentes sur la mesure des propriétés de la lignine et les différences selon les principaux types de lignine technique, ainsi que la validité des techniques analytiques couramment utilisées.
 - **Sous objectif 2 :** Distinguer les caractéristiques des lignines présentes dans différents types de biomasse, spécifiquement pour la biomasse forestière.
 - **Sous objectif 3 :** Caractériser les procédés d'extraction de la lignine et leurs différences majeures, spécifiquement pour la précipitation de lignine dans la liqueur noire kraft et la mise en pâte par solvant Organosolv.
 - **Sous objectif 4 :** Assembler les données pratiques récentes de la littérature sur les produits dérivés de lignine prometteurs.
- **Objectif 2 :** Développer une méthode pratique permettant de construire et d'évaluer des stratégies de bioraffinage de la lignine, basée sur le choix d'un produit à valeur ajoutée, et de l'analyse des éléments critiques identifiés.
- **Objectif 3 :** Tester la méthode sur une étude de cas centrée sur les résines phénoliques.
 - **Sous objectif 5 :** Assembler les données les plus pertinentes de la littérature qui traitent de l'utilisation de la lignine dans les résines phénol-formaldéhyde, afin d'appliquer la méthode proposée pour générer des stratégies compétitives de bioraffinage de la lignine.
 - **Sous objectif 6 :** Discuter de l'implémentation des stratégies identifiées à travers un outil reconnu de conception des bioraffineries, c'est à dire l'approche par phases.

- **Objectif 4 :** Réaliser une analyse qualitative des informations disponibles sur les fibres de carbone dérivées de lignine en rattachant les éléments clés aux étapes de la méthode pratique proposée; et estimer si l'approche peut être généralisable.

2.3 Méthodologie

La méthodologie, qui a été suivie chronologiquement dans ce mémoire afin de répondre aux objectifs précédemment énoncés, a été divisée selon les étapes suivantes:

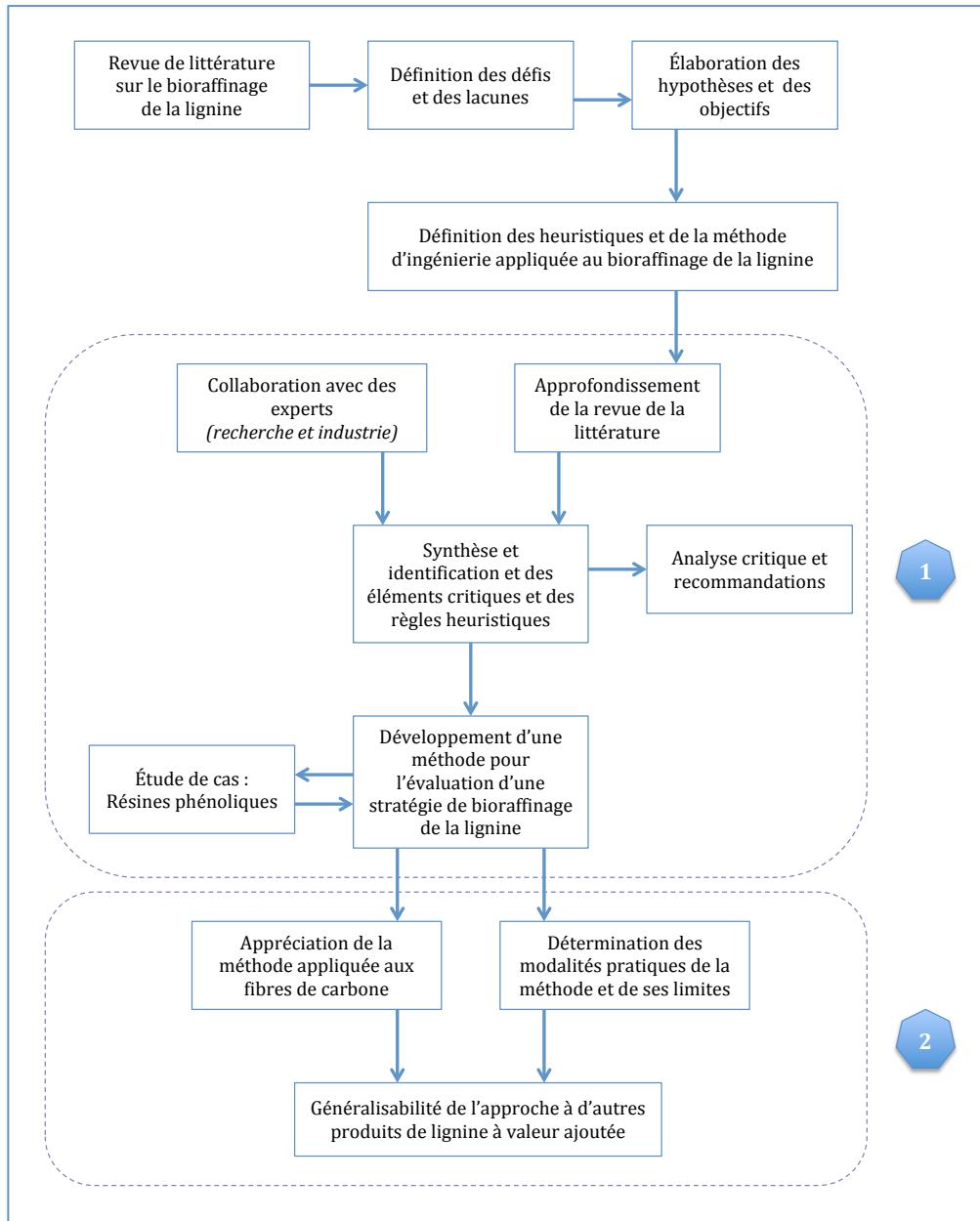


Figure 2-1: Description de la méthodologie du mémoire

CHAPITRE 3 ANALYSE CRITIQUE DE LA LITTERATURE

Vu les incertitudes sur la mesure des propriétés, comment faire pour lier les propriétés de la lignine avec ses fonctionnalités dans le but d'obtenir un avantage compétitif des produits dérivés de lignine à valeur ajoutée? Comment associer un choix de biomasse, de procédés et de produits pour développer une stratégie robuste de bioraffinage de la lignine? Finalement, alors que le développement est au stage précoce, quels sont les risques majeurs, auxquels il va falloir faire face en implantant la stratégie? Ce chapitre contient les fondements de la contribution à apporter, pour répondre aux défis précédemment identifiés. Les informations de la littérature doivent être raffinées et distillées pour en dégager l'essence : des règles heuristiques permettant de construire judicieusement des stratégies de bioraffinage de la lignine.

3.1 Analyse Préliminaire de Conception de Produit

Pour les mesures analytiques effectuées sur la lignine, il a déjà été conclu qu'elles sont souvent imprécises et inadaptées à la complexité de la lignine. En attendant l'amélioration des techniques et des protocoles, on peut toutefois tirer des informations critiques pour la définition du lien entre propriétés et fonctionnalités de la lignine.

3.1.1 Obtenir des Techniques de Mesures Adaptés à la Lignine

Voici trois recommandations majeures qui pourraient être appliquées pour réduire les incertitudes analytiques associées à la lignine :

- 1. Établir des références dans les mesures des propriétés de la lignine.*

Une option pourrait être de réaliser des « *round-robin* » entre différents laboratoires industriels et académiques sur les mesures effectuées sur la lignine. Cette initiative a déjà été entreprise dans le passé, sans aboutir à des résultats satisfaisants (Gosselink, Abacherli et al. 2004; Sjöholm, Aldaeus et al. 2013). Pour chaque type de lignine, il s'agirait d'ajuster le solvant, la calibration des équipements, et de déterminer des corrélations entre les techniques de mesure afin d'obtenir et de comparer les résultats analytiques de manière plus fiable.

2. Développer une base de données globale sur la lignine.

En plus des techniques de mesure, il serait opportun d'inclure des informations sur les lignines testées dans certains dérivés. De cette manière, des analogies pourraient être faites entre les fonctionnalités de différents produits à valeur ajoutée pour remonter jusqu'aux propriétés inhérentes de la lignine. Dans le futur, cette initiative sauverait beaucoup d'effort en R&D pour l'introduction de nouveaux produits.

3. Assembler des heuristiques liant propriétés à fonctionnalités.

Dans la suite logique de l'assemblage d'informations dans une base de données, vient le traitement de ces données. En dégager les principales règles heuristiques afin de déterminer quels paramètres sont les plus critiques pour la qualité des produits à valeur ajoutée. A posteriori, on pourra adapter les procédés pour se rapprocher des valeurs idéales mesurées pour ces paramètres. Ce niveau de compréhension demande des efforts considérables; et une coordination entre l'industrie, les centres de recherche et le milieu académique pourrait être fructueuse. Plusieurs réseaux similaires ont déjà vu le jour, comme EuroLignin, LignoValue, LigniMatch ou Lignoworks; et les résultats de ces partenariats ont été très satisfaisants pour améliorer rapidement les perspectives industrielles (Gosselink, Abacherli et al. 2004; LigniMatch 2010; The International Lignin Institute 2013).

3.1.2 Propriétés des Lignines Techniques

Basé sur le recouplement de plusieurs sources de la littérature, le Tableau 3-1 passe en revue les propriétés moyennes attendues pour trois types majeurs de lignine; ainsi que les considérations à porter sur chaque propriété. Pour définir une lignine de qualité suffisante pour des produits à valeur ajoutée, on peut déterminer certaines valeurs limites de propriétés, considérées comme des règles heuristiques dégagées des multiples expériences de la littérature, dont :

- Un bas niveau d'impuretés dans la lignine solide (cendres, sucres, traces de résidus bactériens ou enzymatiques représentées par le nitrogène), i.e. <1%wt.
- Une basse concentration de soufre (via les groupements thiols ou sulfonates) dans la structure de la lignine, i.e. <2%wt. Cette caractéristique est spécifiquement requise pour les dérivés à haute valeur ajoutée de la chimie fine qui réclament des procédés catalytiques. Pour d'autres

applications, comme les résines phénoliques ; cela peut parfois entraîner des rejets gazeux toxiques ou malodorants. En ce sens, les lignines Organosolv, soda ou d'hydrolyse, sans soufre, possèdent un avantage relatif pour certains dérivés ou procédés de transformation.

- Une polydispersité non excessive, i.e. <4. Ce paramètre se justifie par une meilleure homogénéité réactive, mais n'est pas indispensable à tous les dérivés, et demanderait une meilleur connaissance de la chimie de la lignine.

Properties	Lignosulfonates	Kraft lignin	Organosolv lignin	Characteristic/Functionality for value-added products
Purity	Low-medium	High	High	Lignosulfonates have a lower potential for value-added products than others due to high content of ashes and sugars, as well as sulphur reacting in lignin structure
Ashes (%wt)	4-8	0,5-3	<2	
Carbohydrates (%wt)	<35	<3	1-3	Low ashes and sugars is often a requirement for transformation process and final product good properties
Sulphur content (%wt)	3-8	1-3	No	For some applications or catalytic transformation, sulphur can be an issue
Polydispersity	4-7	2,5-3,5	1,5	
Molecular weight	1,000- 150,000	1,500- 40,000	500-5,000	The more severe process conditions the more lignin fragment will be divided or condensed, enlarging molecular distribution
Representative functional groups	Sulphonate	Thiol	High content of phenolic hydroxyl	Extraction processes shape lignin types with reactive specificities inherited from physico-chemical conditions during removal
Decomposition temperature (TD)	T _D : 350-420°C	T _D : 450°C	Lower than the two others.	Requirement on this parameter really depend on the application, e.g. higher for carbon fibers with high temperature process
Soluble into	Water	DMSO/Pyridine	Many solvents	
Not soluble into	Organic solvents	Water	Water	Solubility into specific can be important for analytical measurement as well as transformation processes into derivatives
Maturity scale-up	Commercial	Commercial	Pilot/Demo	Commercial availabilities of large quantities of good quality lignin is a key to develop markets for lignin-based products

Data extracted from (Lora and Glasser 2002; Gosselink 2011; Vishtal and Kraslawski 2011; Monteil Rivera 2012)

Tableau 3.1: Propriétés de trois lignines et considérations pour les dérivés à valeur ajoutée.

D'après le Tableau 3-1, on peut observer des différences majeures entre les lignosulfonates et les deux autres types de lignine. Bien que les lignosulfonates possèdent la caractéristique pratique d'être solubles dans l'eau pour de possibles transformations, leur qualité globale est nettement inférieure aux lignines kraft et Organosolv. Cependant, une incertitude majeure réside dans les données du Tableau 3-1 ; en ce qui concerne l'interprétation absolue des valeurs mesurées. Puisque les techniques de mesure peuvent être différentes, (a) par choix de l'opérateur ou (b) parce que tous les types de lignines ne peuvent pas être analysés par la même technique (notamment à raison de différences d'affinité pour les solvants) ; on peut se demander si les valeurs sont vraiment exactes et comparables. Bien que ce tableau ne prenne pas non plus en compte les variations causées par la biomasse ; l'ordre de grandeur des propriétés laisse entendre

que la lignine kraft et Organosolv sont les plus aptes à la transformation en produits à valeur ajoutée, parmi ces trois options de lignine.

3.1.3 Définition de l'Avantage Compétitif pour le Marché

Les points clés de la démarche à suivre résident dans le développement des techniques analytiques pour une comparaison des types de lignines et l'établissement de règles heuristiques indispensables pour diminuer les incertitudes. Il faut chercher à établir un lien entre propriétés et fonctionnalités de lignine, puis ultimement avec les fonctionnalités du produit final (comme illustré dans la Figure 3-1).

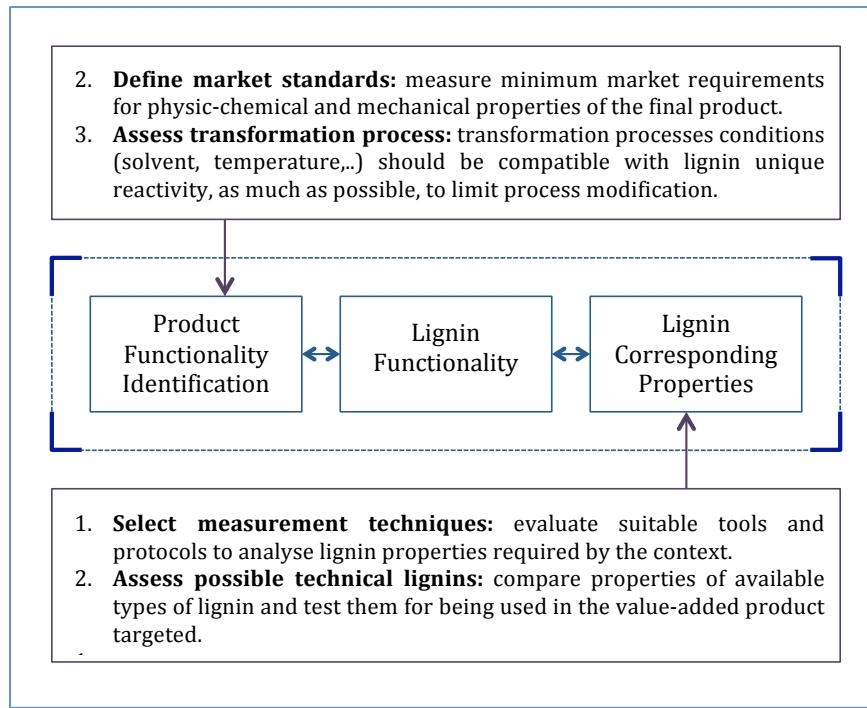


Figure 3-1: Recommandations pour lier propriétés et fonctionnalités de lignine pour un produit donné.

De manière plus extensive, les étapes suivantes peuvent être appliquées pour passer du choix d'un produit à valeur ajoutée prometteurs à la sélection des types de lignine les plus pertinents :

1. **Caractériser le marché du/des produit(s) sélectionné(s).** Identifier ses fonctionnalités standard, ses procédés de transformation possibles, son potentiel en terme de part de

marché. Le choix peut naturellement se faire par analogie avec des produits prometteurs reconnus, i.e. thermoplastiques, aromatiques, matériaux carbonés. Il s'agit ensuite de déterminer le composé chimique que la lignine peut remplacer (tout ou partie du produit global).

2. ***Identifier les fonctionnalités spécifiques du dérivé à remplacer dans le produit.*** Ces caractéristiques peuvent être du point de vue soit (a) des propriétés finales du produit en lien avec les standards du marché (résistance mécanique dans différents environnements), soit (b) des contraintes de production à respecter (solubilité exigée dans un solvant, température de transformation).
3. ***Identifier les fonctionnalités clés de la lignine pour remplacer le produit ciblé.*** Que ce soit par l'utilisation d'une base de données ou par de nouvelles expériences spécifiques, il faut identifier les défis à relever avec la lignine et dégager les règles heuristiques empiriques principales selon les propriétés des différentes lignines testées.
4. ***Assembler les règles heuristiques des propriétés à obtenir dans la lignine.*** Par l'assemblage des règles heuristiques établies, on obtient un ensemble de critères à remplir pour maximiser les performances de la lignine pour l'utilisation dans le produit à valeur ajoutée ciblé.

Finalement, l'analyse préliminaire de conception de produit aboutit sur un groupe de règles heuristiques empiriques, principalement basé sur la rationalisation des informations disponibles dans la littérature. La démarche repose sur l'élaboration du lien entre propriétés et fonctionnalités de lignine, à partir de la connaissance des fonctionnalités du produit à remplacer. La suite de l'analyse nous amènera à considérer la conception de la chaîne de procédé et la faisabilité technico-économique d'une ou plusieurs options retenues, puis de construire la stratégie en identifiant et en atténuant les risques associés.

3.2 Analyse Préliminaire de Conception de Procédé

Dans ce contexte précoce de développement, il est difficile d'obtenir des données technico-économiques fiables sur les technologies de bioraffinerie de lignine. Leur niveau de maturité peut être radicalement différents ; ce qui complique leur comparaison et l'identification de leurs avantages compétitifs. La section précédente nous a apporté des éléments pour définir les caractéristiques de lignine, que l'on souhaiterait obtenir pour un produit donné. Des propriétés génériques de lignines techniques ont été assemblées précédemment (voir Tableau 3-1); et il faut maintenant voir comment la conception au sein de leur technologie d'extraction peut être améliorée pour mieux orienter les fonctionnalités de la lignine produite.

3.2.1 Technologie de Bioraffinerie au Cœur de la Stratégie

Le choix de la technologie de bioraffinerie est au cœur de la stratégie de bioraffinage. En effet, elle va influencer toute la latitude du projet, dont :

- Les propriétés de la lignine extraite ; et donc ses potentielles fonctionnalités lui conférant un avantage compétitif technique pour tel ou tel produit à valeur ajoutée.
- La performance économique de la technologie ; selon la capacité de production, les économies d'échelle, la synergie d'intégration avec des installations existantes, etc. Selon la nature « *retrofit* » ou « *greenfield* » de la technologie, la stratégie va s'intégrer plus ou moins immédiatement dans le plan d'affaires initial; c'est à dire servir les procédés en place, en plus d'ouvrir une porte de sortie du cœur de métier.

Rappelons que les lignines techniques sont récupérées à la suite des procédés de fractionnement de la biomasse, souvent de mise en pâte, qui donnent leur nom aux types de lignine obtenus dans la plupart des cas (e.g. les lignines kraft, soda ou Organosolv résultant des procédés de mise en pâte kraft, soda ou Organosolv). Leur structure est propre à chaque procédé et oriente ainsi leur affinité pour certaines applications; et elle dépend principalement (1) de la biomasse d'origine et (2) des conditions du procédé d'extraction (Delmas 2011; Vishtal and Kraslawski 2011; Maziero, Neto et al. 2012).

3.2.2 Informations Complémentaires sur les Technologies

Des différences majeures existent entre les procédés d'extraction, qui vont conférer à la lignine ses spécificités. Le but est de mieux comprendre de quelle manière les procédés influencent les propriétés de la lignine pour en dégager des leviers de contrôle.

- *Lignosulfonates et mise en pâte au sulfite :*

Avec le temps, le procédé de mise en pâte au bisulfite n'a plus été utilisé pour la fabrication de pâte à papier, dont la qualité fut dépassée par les usines kraft ; mais pour la production de sucres fermentés en éthanol. Le milieu réactif se compose d'anions sulfurés et de cations, tels que le calcium, le potassium, le sodium, le lithium ou le tétraméthylène ammonium. Le type de cation utilisé dans le procédé au sulfite va influencer les propriétés de la lignine. Par exemple, la lignine obtenue aura moins de cendres avec le contre-ion NH_4^+ que de Na^+ de Ca_2^+ (Monteil Rivera 2012). La présence d'ions, agissant en qualité d'agent de flocculation, favorise la condensation des fragments de lignine entre eux et leur poids moléculaire augmente. Contrairement aux usines kraft, il n'y a pas de récupération des produits chimiques pour la mise de pâte ; et les lignosulfonates peuvent donc être extraits de la liqueur noire riche en lignine (Holladay, White et al. 2007). Les lignosulfonates sont radicalement différents des autres types de lignine. Leur structure de haut poids moléculaire est chargée; ce qui augmente considérablement les interactions ioniques avec leur environnement, dues à une teneur élevée en groupes sulfonates sur les chaînes aliphatiques. La polydispersité et la teneur en impuretés sont particulièrement élevées comparativement aux autres lignines (Holladay, White et al. 2007). La qualité des lignosulfonates semble constituer une importante barrière à cause d'une large polydispersité, d'un fort poids moléculaire et surtout d'un bas niveau de pureté ; avec jusqu'à plus de 40% de cendres enchevêtrées aux molécules chargées de lignine (sans étape de purification). Solubles dans l'eau contrairement aux lignines kraft et soda, les lignosulfonates ne le sont pas ou très peu dans les solvants inorganiques. Aussi, même si leur affinité pour les solvants organiques est plus élevée que les autres types de lignine, leur poids moléculaire élevé pourrait limiter sa solubilisation complète dans certains cas. Parmi les lignines techniques, les lignosulfonates possèdent des fonctionnalités colloïdales uniques ayant favorisées son utilisation en tant qu'agent stabilisateur d'émulsion, de dispersion, ou surfactant. Cependant, la lignine subit généralement des modifications spécifiques pour correspondre à l'application visée, et elle est vendue comme un

produit chimique de type « *drop-in* ». Les perspectives d'évolution pour les lignosulfonates ont une capacité restreinte en raison d'un faible nombre d'installations dans le monde et une qualité insuffisante. La haute teneur en soufre et en cendres pourrait être un problème pour d'autres utilisations de dérivés de haute valeur ajoutée (Holladay, White et al. 2007).

- *Lignine kraft et mise en pâte kraft:*

Le procédé de mise en pâte kraft est utilisé sur les ressources forestières (résineux ou feuillus, avec une meilleure performance pour les résineux). Le rendement de la lignine solubilisée dans la liqueur noire est élevé, entre 90%wt et 95%wt (Vishtal and Kraslawski 2011). L'environnement chimiquement sévère du procédé kraft modifie fortement la structure originelle de la lignine lors des étapes de délignification et de cuisson. La lignine y subit de nombreuses réactions de rupture et de recombinaison, qu'il serait impossible de pouvoir modéliser en détail. Des groupements thiols sont ajoutés dans la structure de la lignine, cependant le pourcentage est seulement d'environ 3%wt ; ce qui est peu en perspective de quantités importantes de soufre qui sont présentes dans la liqueur kraft. La lignine solubilisée dans la liqueur noire est facilement précipitée par l'ajout d'un acide pour abaisser le pH (généralement aux alentour de pH 9-10 dissolution de dioxyde de carbone) ; puis elle est filtrée et lavée avec un acide fort (souvent une dilution d'acide sulfurique à pH 3), permettant de faire passer le niveau d'impuretés de 30% à 2% en masse (Öhman, Theliander et al. 2006; Axega□rd 2007; Wallmo and högskola 2008; Wallmo, Richards et al. 2009). La Figure 3-2 présente les diagrammes procédés de deux technologies commercialement disponibles : LignoBoost (Metso/Valmet) et LignoForce (FPInnovations). Cependant, les besoins énergétiques d'une usine Kraft sont fortement liés à la bouilloire de récupération qui brûle la liqueur noire pour produire de l'énergie et régénérer les produits chimiques nécessaires pour le traitement des copeaux de bois. Une bonne partie de cette énergie est dépendante du contenu en lignine dans la liqueur noire. De plus, la concentration en lignine affecte la viscosité de la liqueur noire ; en la retirant, c'est le fonctionnement d'ensemble de la chaudière de récupération qui risque d'être perturbé. L'ajout d'acide sulfurique lors de l'étape de lavage de la lignine va aussi modifier le ratio entre les éléments sodium et sulfure. Or, cet équilibre constitue la clé de la formule kraft pour obtenir une bonne qualité de pâte. Ces problèmes ont été grandement étudiés dans la littérature au cours des dernières années précédant la première usine commerciale (Wallmo and högskola 2008; Wallmo, Richards et al. 2009). Ainsi, il n'est actuellement pas possible de retirer plus de 30% de la lignine contenue dans la

liqueur noire (en pratique industriellement 10-15%), sans déstabiliser les bilans énergétiques et chimiques d'une usine kraft (Öhman, Theliander et al. 2006; Wallmo and högskola 2008).

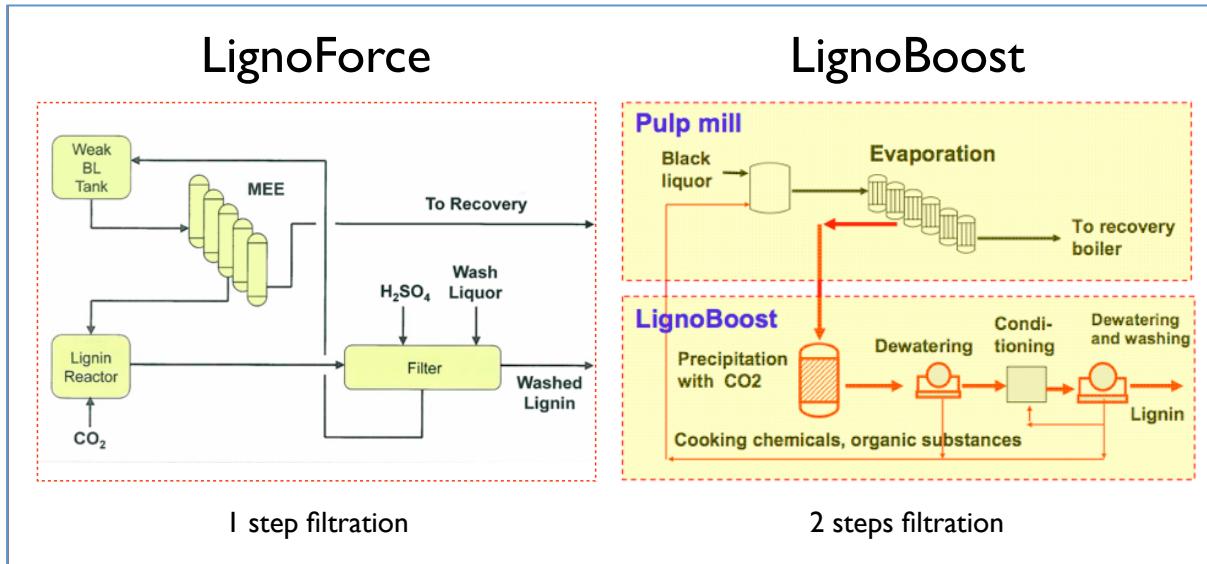


Figure 3-2: Deux procédés commerciaux de précipitation de lignine à partir de liqueur kraft.

Ce type de lignine spécifique connaîtra un développement rapide dans les années à venir en raison de l'émergence de plusieurs usines d'échelle commerciale, en Amérique du Nord et en Europe. Bientôt disponible en grande quantité, les lignines kraft de ces compagnies pourront être caractérisées et testées pour de nombreuses applications. Les données permettront d'apporter des connaissances pour mieux adapter les fonctionnalités de la lignine et le contrôle des conditions de traitement données, en fonction des produits spécifiquement ciblées.

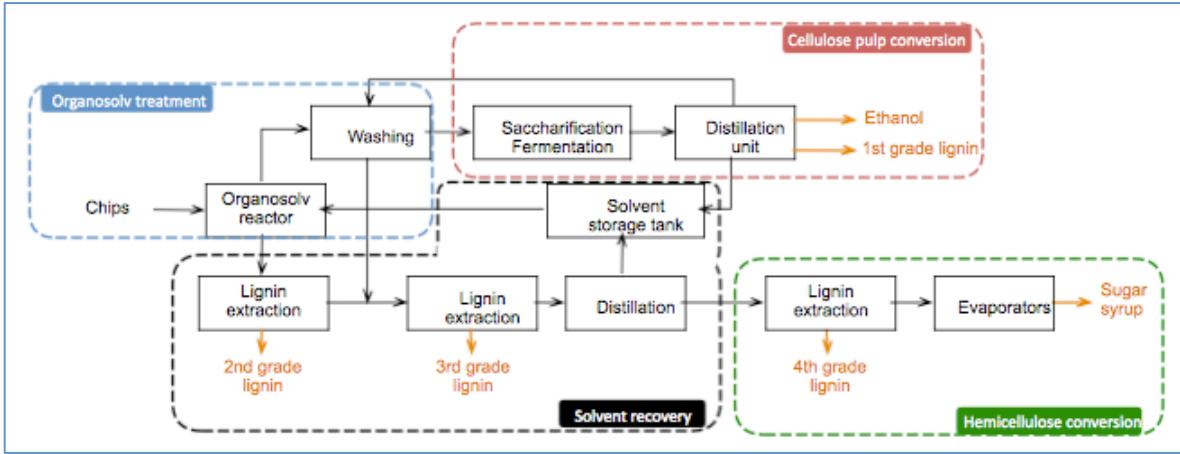


Figure 3-3: Procédé de mise en pâte solvant par Lignol.

(Diffo and Stuart 2013)

- *La lignine Organosolv et la mise en pâte par solvant.*

Le procédé Organosolv fractionne les composants du bois dans un réacteur contenant un mélange de solvants organiques, d'ordinaire de l'eau et un alcool ou un acide faible. Parmi les multiples solvants utilisés, on trouve l'acide formique, l'acide acétique, l'éthanol, le phénol, le méthanol et le 1,4-dioxane (Delmas 2011). La Figure 1-4 du chapitre 1 en présente les divers types de lignines résultantes. Cette option est considérée plus respectueuse de l'environnement comparée aux autres procédés de fractionnement de la biomasse (Holladay, White et al. 2007). Les conditions de traitement sont plus douces, ce qui entraîne une lignine moins réorganisée et plus proche de sa forme native (Vishtal and Kraslawski 2011). Ainsi, les propriétés physico-chimiques seront plus dépendantes du choix de la source de biomasse ; mais le choix du solvant organique et les proportions du mélange avec l'eau auront aussi une influence sur les fonctionnalités de la lignine finale (Vishtal and Kraslawski 2011). Pour séparer la lignine Organosolv de la liqueur, on joue sur son caractère insoluble dans l'eau; en ajoutant stratégiquement, sous pression et à basse température; afin de faire précipiter la lignine, puis de l'isoler. Différentes qualités de lignine peuvent être obtenues par le processus Organosolv; mais celles de haute pureté ont confirmé un avantage compétitif pour les produits à valeur ajoutée. La lignine Organosolv est aussi considérée comme plus homogène (de basse polydispersité) et réactive (Vishtal and Kraslawski 2011). Le processus semble avoir une bonne flexibilité de biomasse, car il a été testé avec des plantes annuelles (la canne de maïs, la bagasse, fibre de maïs et de paille de riz), du bois

et du papier journal (Holladay, White et al. 2007). L'avantage du bois est qu'il va permettre de produire une lignine de meilleure qualité; cependant, le procédé fonctionne mieux sur les feuillus que les résineux, requérant des conditions de fractionnement plus sévères. Il a aussi été observé que les plantes annuelles donnaient une lignine Organosolv à la masse molaire et à la température de transition vitreuse plus basses (Vishtal and Kraslawski 2011); qui apportent de bonnes fonctionnalités pour les applications dans les plastiques. À ce jour, la compagnie Lignol (voir Figure 3-3), est celle qui propose la plus haute qualité de lignine; qui sert de base comparative entre les laboratoires (Gosselink, Abacherli et al. 2004). Son procédé (montré sur la Figure 3-3), amélioré de l'entreprise Alcell, utilise un mélange 50% d'eau et 50% d'éthanol pour traiter une combinaison de bouleau, de peuplier et d'érable.

Des informations complémentaires sur ces trois types de lignine ont été assemblées dans le Tableau 3-2. D'autres types de procédés pour extraire la lignine existent (voir Figure 1-4). Dans l'état actuel de leur avancement; soit leur lignine est impropre pour des produits à valeur ajoutée, ou soit leur maturité est encore trop émergente pour une bonne caractérisation (échelle laboratoire ou pilote). On peut notamment citer une autre sorte de lignine kraft obtenue par le procédé SLRP (Gooding 2012), les lignines issues de liquides ioniques, d'explosion à la vapeur, d'ammoniaque, ou de procédés thermiques (pyrolyse ou gazéification) (Vishtal and Kraslawski 2011). Tandis que les lignines soda et d'hydrolyse contiennent trop d'impuretés pour les applications à très haute valeur ajoutée ; mais peuvent tout de même être incorporées dans certains produits.

	Lignosulfonates	Kraft lignin	Organosolv lignin	Comments and Information
Maturity scale-up	Commercial	Commercial	Pilot/Demo	Commercial availabilities of large quantities of good quality lignin is a key to develop markets for lignin-based products
Main technology developer or producer	Borregaard (NO, US); Tembec (FR, US); Domsjo (SE)	Meadwesvaco (US); Domtar (US); Metso-Valmet (SE); 2015: Stora Enso (FI); West Fraser (CA)	Lignol (CA); CIMV (FR)	So far, lignin quality did not fulfil requirements for high value-added applications. The commercial production of good quality lignin coming in the next few years.
Estimated annual production	1 Million tons	100 000 tons (Indulin AT); 75 000 (<i>Lignoboost/Lignoforces by 2015</i>)	5 000 tons (Lignol) 5 000 tons (CIMV)	
Current estimated value	300-400 \$/t	300-600 \$/t	500-700 \$/t	Low technical lignin price is a great potential to create industrial incentives because it can replace expensive feedstock (<1500 \$/t).
Applications	Dispersent (ciment, oil drilling, bituminen, dye, fertilizor) ; Binder (animal feed) ; Dust control ; Vanillin	DMSO ; vanillin ; Antioxydant ; UV protector ; (<i>same than lignosulfonates after sulfonation</i>)	Antioxydant, PF resins (from Alcell, closed in 1997)	During last decade, research has been very active to successfully add lignin in value-added derivatives. Short to medium term vision for promising products is enlightened, then potential for long term stays open.
Potential for value-added product	<i>Not recommended</i>	Carbon fibers, PF/PU resins, thermoplastics	Carbon fibers, PU resins, thermoplastics	
Timeline of development for high value-added	<i>Not expected</i>	<3 years	<8 years	Kraft lignin is now taking advantage of favourable conditions for development; and organosolv lignin is likely to follow soon.

Data extracted from (Lora and Glasser 2002; Gosselink 2011; Vishtal and Kraslawski 2011; Monteil Rivera 2012)

Tableau 3.2: Informations technologiques sur différents types de lignine.

3.2.3 Leviers de Contrôle Technologiques

Il existe quatre leviers évidents de contrôle pour modifier les propriétés d'une lignine technique : (a) la biomasse, (b) les options de procédés et (c) les procédés de modification ou (d) de transformation.

3.2.3.1 La Biomasse

Des différences majeures dans la structure de la lignine sont constatées dans trois types de biomasse: les feuillus, les résineux et les plantes annuelles (Ragauskas 2013). Selon le type de biomasse, les unités de phénylpropane utilisées pour la synthèse de la lignine par la biomasse vont être présentes dans des proportions différentes. Des exemples de cette classification, basée sur les trois monomères du modèle statistique de la lignine (unités H, G et S), sont donnés dans le Tableau 3-3.

Biomass type	Expected Features	Example	Lignin content (%wt)	G Units %	S Units %	H Units %
Softwood	25-30% lignin >95% G Units <5% S Units traces of H Units	Loblolly Pine	29	86	2	12
		Spruce	28	98	2	0
Hardwood	20-25% lignin 25-50% G Units 46-75% S Units 0-8% H Units	Beech	26	56	40	4
		Eucalyptus Globus	22	14	84	2
Herbaceous Annual plants	15-25% lignin 33-80% G Units 20-54% S Units 5-33% H Units	Flax	21-34	67	29	4
		Wheat Straw	16-21	45	46	9
		Hemp	8-13	51	40	9
		Abaca	7-9	19	55	26

Inspired by de Wild, van der Laan et al. 2010; Ek, Gellerstedt et al. 2009; Monteil-Rivera 2012; Ragauskas, A. J. 2013.

Tableau 3.3: Différenciation des lignines dans la biomasse.

Comparée à la lignine de bois résineux, la lignine provenant de bois feuillus va être statistiquement plus riche en liaisons β -O-4' et β - β' et surtout moins de liaisons carbone-carbones comme les 5-R ou β -5' (voir Figure 3-4), ce qui mène à deux conclusions (Ek, Gellerstedt et al. 2009):

- La lignine de feuillus va être plus linéaire et moins ramifiée (voir Figure 3-4) ; alors
- Les procédés de mise en pâte pourront plus facilement briser les liaisons éther et ester de la lignine de feuillus.

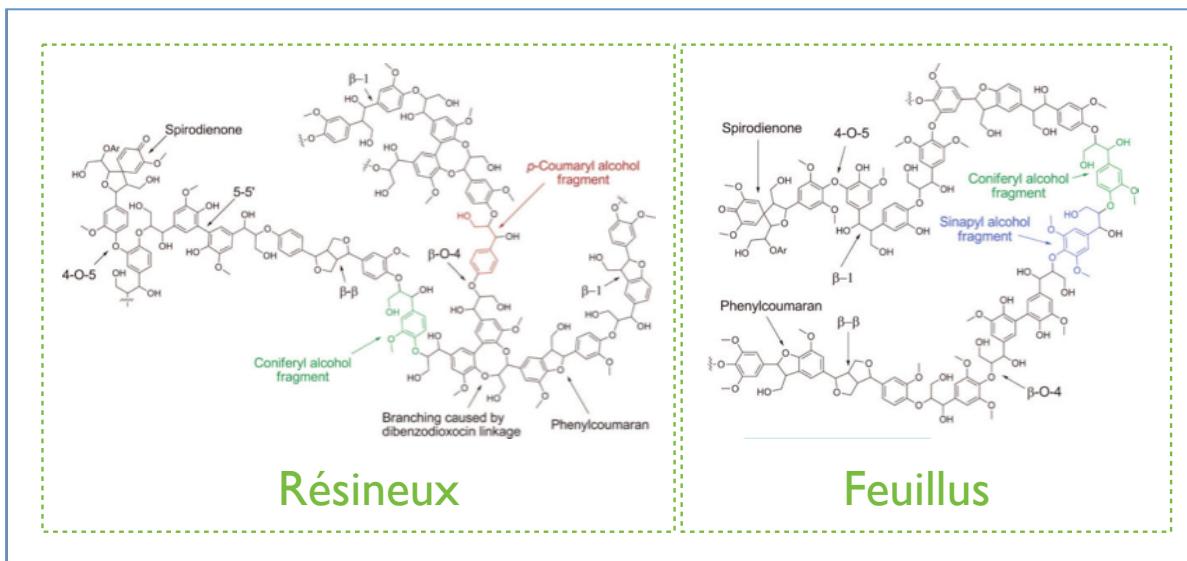


Figure 3-4: Différences principales entre les lignines du bois.

Les considérations à prendre en compte pour choisir un type de biomasse, sont :

1. *Déterminer la flexibilité d'un procédé par rapport à la biomasse l'alimentant.* Dans la littérature, la lignine a souvent tendance à être classifiée par type de procédé, sans que la biomasse soit prise en compte.
2. *Caractériser les différences et les préférences industrielles.* Par exemple, les procédés kraft et Organosolv peuvent en théorie fonctionner aussi bien avec des feuillus, que des résineux. Mais, en pratique, le procédé kraft recherche les résineux pour une meilleure qualité de pâte et le procédé Organosolv s'utilise plus efficacement avec les feuillus, en raison de ses conditions chimiques plus douces.
3. *Connaitre les contraintes de la localité de l'usine.* Le choix de la biomasse n'est pas toujours une variable très flexible. Dans le cas d'une compagnie forestière possédant plusieurs usines, on imagine qu'une réflexion pourrait être menée quant à la localisation de la technologie de lignine à planter. Mais, à l'échelle de la prise de décision dans une usine, le choix de la biomasse va dépendre du ratio d'espèces de bois dans la région, du type de contrat sur l'approvisionnement en biomasse, les interactions avec d'autres industries locales pour le partage des ressources forestières, etc.

3.2.3.2 Les Options de Conditions de Procédé

Dans tous les procédés chimiques papetiers, le principe est d'isoler la cellulose des autres composants du bois, selon les étapes suivantes (Delmas 2011) :

1. Fragmentation de la biomasse en brisant les liaisons éthers et esters (voir Figure 3-5), puis solubilisation de la lignine et des hémicelluloses dans la liqueur réactionnelle. Souvent d'une teinte foncée prononcée, ce mélange liquide est appelé liqueur noire.
2. Filtration de la cellulose solide qui n'est pas soluble dans le milieu réactionnel et concentration de la liqueur noire, à des fins énergétiques et/ou de récupération des produits chimiques.

Le plus souvent la première étape se fait dans des conditions sévères (acide, basique ou par solvant) à forte température et pression, étant donné que le but n'est pas de préserver la qualité et la structure intacte de tous les composants de la biomasse, mais uniquement d'obtenir la cellulose la plus pure.

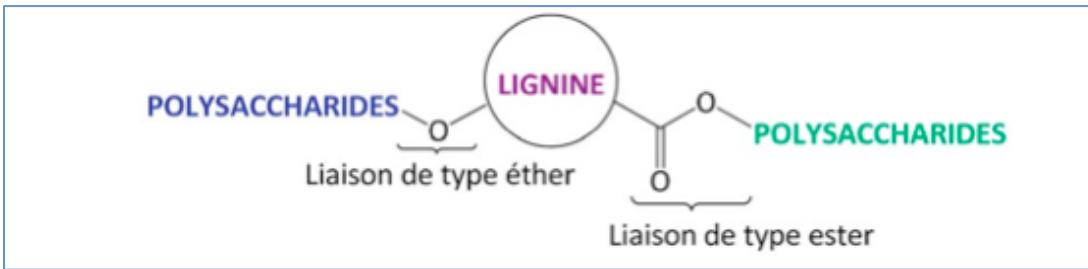


Figure 3-5: Liaisons chimiques entre la lignine et les composés de la biomasse.

(Delmas 2011)

Lors des procédés de mise en pâte, si on augmente des paramètres tels que la température, le temps de rétention, la pression ou la concentration en produits chimiques ; on observe que la lignine obtenue aura tendance à avoir une masse molaire plus petite suite à la rupture plus importante de liaisons éther ou ester dans la structure interne de la lignine (Delmas 2011). Cet effet peut parfois être désiré afin d'augmenter les proportions en groupement phénol, mais il peut aussi être à l'origine de recombinaison de radicaux de lignine. La polydispersité et l'hétérogénéité dans la lignine précipitée vont augmenter ; tandis que sa qualité finale va diminuer. C'est notamment le cas du procédé kraft, pendant lequel des réactions de recombinaison ou de condensation se produisent, favorisées par les conditions sévères du milieu. Une molécule de lignine déprotonnée formée ensuite réalise ensuite une attaque nucléophile sur un autre fragment de lignine, donnant généralement naissance à une liaison carbone-carbone. Malgré une grande longévité, l'industrie des P&P a principalement porté son intérêt sur la cellulose dans son procédé. Et, de nombreuses règles heuristiques pour caractériser l'effet des conditions de procédé sur les propriétés de la lignine, restent encore à découvrir.

Pour améliorer de façon ciblée les propriétés de la lignine, deux stratégies peuvent être mises en place :

1. Soit on peut tenter de modifier les conditions physico-chimiques du procédé de bioraffinerie existant.
2. Soit on peut ajouter des étapes au procédé. On peut citer l'ultrafiltration de la liqueur noire ; ayant pour principe de sélectionner une fraction de la lignine contenue dans la liqueur noire selon son poids moléculaire moyen.

3.2.3.3 Les Procédés de Modification de Lignine

Lorsque l'ajustement de conditions physicochimiques ou l'ajout d'une nouvelle étape dans le procédé ne suffisent pas à obtenir les propriétés escomptées ; il reste le choix de modifier la lignine obtenue par un autre procédé suivant son extraction. La littérature sur les procédés de modification de la lignine passe par à peu près tous les types de procédés existants, dont : la réduction catalytique, la dépolymérisation supercritique, la dégradation par des microorganismes, etc (Hu, Pan et al. 2011; Pandey and Kim 2011; Gasser, Hommes et al. 2012; Wertz 2012; Joffres, Laurenti et al. 2013). La plupart de ces procédés sont réalisés à l'échelle laboratoire/pilote à ce jour ; et ils seraient compliqués à implanter à l'échelle industrielle de manière économiquement viable en l'état actuel des choses. Bien qu'il reste encore beaucoup de développement ; certains offrent toutefois de grandes opportunités pour la lignine dans le futur. En voici quelques exemples :

- *La phénolation.* Ce procédé consiste à faire réagir du phénol avec les groupes fonctionnels des branches aliphatiques accessibles, sur les fragments de lignine, afin d'augmenter son contenu en sites actifs aromatiques, avant intégration dans le processus de fabrication des résines phénoliques. Dans ce cas, on augmente donc une fonctionnalité ciblée vers un produit.
- *La transformation par procédé pyrolytique.* À travers un procédé thermique de pyrolyse, la lignine peut être transformée en une huile pyrolytique. De nombreux liens chimiques vont être modifiés, et on obtient alors une nouvelle matière, sorte d'hybride de la lignine ; dont le contenu phénolique et en certains groupements réactifs va être augmenté spécifiquement pour se rapprocher de la fonctionnalité du phénol.
- *La dépolymérisation.* Bien qu'il existe plusieurs techniques ; une semble particulièrement intéressante pour le remplacement de dérivés aromatiques (Pandey and Kim 2011; Gasser, Hommes et al. 2012). La dépolymérisation dans un solvant eau-phénol à l'état supercritique ouvrirait des portes à une plateforme de composés chimiques, pour la production de phénol, de produits chimiques en vrac (*bulk chemicals*) ou de chimie fine (Ed de Jong 2012).

On a donc un éventail d'éléments stratégiques à mettre en place pour aller dans une même direction de produits à valeur ajoutée.

3.2.4 Définition de l'Avantage Compétitif Technologique

Finalement, si on veut optimiser la conception de la technologie de bioraffinerie afin d'orienter les fonctionnalités de lignine vers celle du dérivé remplacé, on peut le faire via la biomasse, ou via le procédé. Pour ce dernier, il y a possibilité soit (a) d'apporter une modification au procédé d'extraction de la lignine, (b) de modifier la lignine obtenue après extraction ou (c) d'adapter le procédé de transformation à la lignine. Basés sur des règles heuristiques empiriques souvent connues des développeurs de technologies (savoir-faire industriel), les leviers de contrôle suivants peuvent être évalués:

1. ***Déterminer la flexibilité de la biomasse sur le procédé choisi.*** On cherche à quantifier l'impact de la biomasse sur les fonctionnalités finales de la lignine extraite, et savoir si le choix est significatif pour les propriétés souhaitées.
2. ***Modifier le design du procédé de bioraffinerie.*** On peut alors choisir de (a) changer les conditions physicochimiques du procédé pour créer un environnement plus favorable à l'obtention de certaines propriétés de la lignine, ou (b) ajouter des étapes dans le design initial du procédé. Ainsi, c'est l'option choisie par Stora Enso pour disposer d'une lignine de meilleure fonctionnalité pour les résines phénoliques (Hannus, Björk et al. 2012).
3. ***Sélectionner un procédé de modification de la lignine***; qui interviendrait en aval du procédé, une fois que la lignine a été retirée. Dans ce cas, les limites ne sont imposées que par l'imagination. Les technologies disponibles sont multiples, et vont de la modification superficielle de la lignine pour cibler une fonctionnalité existante à des impacts structurels beaucoup plus radicaux.
4. ***Adapter le procédé de transformation à la lignine.*** Cette réflexion est unique à chaque dérivé envisagé. Il peut exister plusieurs moyens de fabriquer le produit final, et la lignine peut avoir de meilleures affinités pour certains ; notamment selon le solvant ou les conditions de température souvent problématiques pour la lignine. Aussi, l'adaptation des conditions et des paramètres de contrôle de qualité peuvent être étudiés afin d'améliorer la performance du produit final.

De cette manière, on espère avoir créé un avantage compétitif technologique pour un produit à valeur ajoutée donné, au moyen de l'optimisation de la chaîne de procédé de la stratégie de bioraffinage. À la suite des analyses préliminaires de conception de produit et de procédé, on va pouvoir identifier des stratégies de bioraffinage prometteuses dont une partie des incertitudes aura été prise en compte grâce à l'assemblage cohérent de règles heuristiques. La sélection finale va aussi dépendre de multiples paramètres technico-économiques et la considération des risques. Finalement, cette construction stratégique doit permettre de capitaliser sur un avantage compétitif global de l'option de bioraffinage sélectionnée.

3.3 Les Risques dans les Stratégies de Bioraffinage de la Lignine

La littérature étudiant le bioraffinage de la lignine se limite souvent à la reconnaissance de l'existence d'un niveau de risque élevé présent dans les stratégies de bioraffinage; sans en identifier de manière pratique des effets concrets. On a alors une idée partielle des risques auxquels il va falloir faire face lors de l'établissement de la stratégie d'affaires (Werpy and Petersen 2004; Holladay, White et al. 2007; Doherty, Mousavioun et al. 2011; Vishtal and Kraslawski 2011; Stuart and El-Halwagi 2012). Dans cette section, on va rassembler, organiser et illustrer certains risques majeurs associées au bioraffinage de la lignine.

3.3.1 Concepts de Risques Appliqués au Bioraffinage

La nature risquée de la bioraffinerie a été largement étayée, en raison de la complexité de la lignine et des inconnues supplémentaires liées aux marchés des dérivés à valeur ajoutée. Il y a peu d'études sur les modèles d'affaires de bioraffinage, qui identifient systématiquement les risques technologiques ou du marché. Si certains risques sont parfois discernés, le processus de prise de décision comprend rarement des outils pour y faire front, spécialement dans un stade précoce de développement (Hytönen and Stuart 2012). Les incertitudes de l'évaluation initiale de la stratégie de bioraffinerie peuvent entraîner de mauvaises performances lors de l'implémentation pratique. Les investisseurs potentiels peuvent alors être déçus par de faibles retours sur investissements, dûs à un modèle d'affaires insuffisamment robuste pour certains projets émergents de bioraffinage; et de nombreuses technologies prometteuses risquent de ne jamais voir le jour. Heureusement, bien que les stratégies de bioraffinage de la lignine

comprennent un risque élevé, on peut aussi s'attendre à une haute performance. C'est pourquoi, l'élaboration de méthodes d'évaluation des risques est une priorité pour distinguer les technologies les plus compétitives.

Lors de la mise en œuvre des bioraffineries, les principaux risques peuvent être classés en quatre catégories (Carobolea):

- technologique ;
- de marché ;
- des matières premières ; et
- financier.

Certains sont considérés comme des incertitudes internes, tels que les risques associés avec les caractéristiques de la technologie implantée; tandis que d'autres sont vus comme des incertitudes externes, tels que la volatilité du prix du produit (Hytönen and Stuart 2012). Chaque notion va maintenant être illustrée par des exemples, dans le contexte du bioraffinage de la lignine.

- ***Le risque technologique.***

La perception du monde industriel sur la lignine. L'hétérogénéité de la lignine et sa réactivité unique ont toujours été caractéristiques d'imprévisibilité et de risques pour l'industrie. Dans les sociétés de P&P, cette vision a évolué progressivement, grâce à une capacité croissante à caractériser les propriétés de la lignine, et un meilleur contrôle des conditions de procédé. Les processus industriels classiques requièrent d'être adaptés à l'utilisation de la biomasse, en particulier de la lignine. De gros efforts de recherche sont en cours dans ce sens, spécialement pour la purification et la séparation des composés contenus dans les mélanges réactifs (Vishtal and Kraslawski 2011). Des procédés plus flexibles sont susceptibles d'être disponibles bientôt, plus spécifiques et sélectifs; considérant l'intérêt croissant porté à la gestion des ressources environnementales.

Des technologies à un stade précoce de développement. Le choix de la technologie d'extraction de la lignine (plus précisément la technologie de fractionnement de la biomasse) représente le cœur de la stratégie de bioraffinage. Le type, la quantité et la qualité des courants de produits chimiques disponibles, dépendent entièrement de ce procédé. Or, la lignine a tendance à s'associer avec d'autres éléments chimiques d'un milieu réactif (soufre, sucres et impuretés) ou à

d'autres fragments de lignine elle-même (par réaction de condensation) (Monteil Rivera 2012; Rushton 2012). Par conséquent, les conditions d'extraction et d'isolement de la lignine auront un impact majeur sur ses fonctionnalités finales, pour l'utilisation dans des produits à valeur ajoutée. En outre, une variation (1) du pourcentage de substitution en lignine ou (2) du rendement de transformation, sont des hypothèses qui peuvent grandement déprécier les performances technico-économiques. À ce jour, l'évaluation de ces technologies à un stade précoce peut alors être incomplète; en raison des incertitudes sur les procédés encore non identifiées pour l'échelle commerciale ou, simplement, le manque de données de conception publiquement accessibles (Hytönen and Stuart 2012).

Le niveau de maturité et les économies d'échelle. Aujourd'hui, les principales technologies de bioraffinage atteignent différents niveaux de maturité technologique; de sorte qu'il est difficile d'obtenir des données comparables sur les procédés à l'échelle commerciale (Hytönen and Stuart 2012). Bien sûr, ce risque augmente avec les technologies à l'échelle laboratoire ou pilote par rapport à celles qui ont déjà atteint la taille de démonstration ou commerciale. Et, estimer avec précision l'impact du niveau de maturité sur les risques exige le développement d'outils spécifiques. Comme les coûts estimés à l'échelle pilote sont généralement différents de ceux de la première usine commerciale ; et seront également différents pour la N^{ème} usine commerciale. Le concept de courbes d'expérience pourrait être un indicateur utile pour évaluer les technologies émergentes de bioraffinage (Hytönen and Stuart 2012). On constate généralement des déviations entre les coûts estimés d'une technologie et les coûts réels d'implantation:

- À l'étape du projet pilote, les coûts sont généralement très sous-estimés;
- Pour l'usine à l'échelle de démonstration, les coûts restent légèrement sous-estimés; et
- Pour les premières installations commerciales, les coûts sont plus hauts; car on fait face à de nombreux imprévus. Après plusieurs implantations, les coûts diminuent jusqu'à un plateau, du à l'expérience et l'optimisation de la conception du procédé.

On s'aperçoit que les développeurs de technologies auront tendance à être optimistes avec les coûts, lorsqu'ils les évaluent avant d'atteindre l'échelle industrielle (Hytönen and Stuart 2012). L'élaboration d'un modèle pour corriger les coûts estimés en fonction du niveau de maturité apporterait aux investisseurs un moyen d'anticiper les coûts additionnels; et d'en atténuer le risque, sans devoir abandonner le projet. Cette situation a été illustrée par l'exemple de la

technologie ASAM dans la sous-section 1.1.3. Cependant, une limite des courbes d'expérience pourrait être que la technologie va généralement évoluer entre les différentes échelles de développement. En effet, la courbe est la modélisation d'une même technologie avec le temps, sans tenir compte de cette évolution qui peut (1) transformer radicalement la conception du procédé par la modification d'opérations unitaires ou d'équipements majeurs; et (2) amener à des fonctionnalités différentes de la lignine valorisable selon de possibles produits à valeur ajoutée.

Les évaluations technico-économiques. Pour évaluer et comparer des technologies de bioraffinerie, les hypothèses pour l'analyse technico-économique doivent être adaptées aux spécificités du bioraffinage (maturité des technologies et marchés émergents). L'utilisation de modèles technico-économiques linéaires n'est pas toujours applicable (Hytönen and Stuart 2012). En outre, les paramètres utilisés pour l'évaluation économique et la prise de décision avec les procédés du cœur de métier des P&P, ne peuvent généralement pas être interprétés identiquement pour les projets de bioraffinage. Dans certains cas, le TRI (taux de rendement interne) ou VAN (valeur actuelle nette), souvent utilisés comme critères de sélection, peuvent donner des résultats contradictoires sur le classement des stratégies de bioraffinage de la lignine (Hytönen and Stuart 2012). D'autres outils, tels que la MCDM (prise de décision multicritères), sont susceptibles d'offrir une meilleure vision (Batsy, Solvason et al. 2012).

- ***Le risque de marché.***

Les performances techniques des produits à base de lignine. Les dérivés de lignine sont généralement utilisés pour remplacer des composés dérivés du pétrole. Il pourrait s'agir d'une substitution partielle à l'intérieur d'un matériau (par exemple des résines phénoliques) ou d'un remplacement total (par exemple les charbons actifs ou les fibres de carbone). Ces produits ont démontré des propriétés prometteuses; mais il y a peu de dérivés de lignine qui atteignent actuellement toutes les propriétés requises par les standards du marché, tout en étant économiquement viables. Développer des partenariats entre plusieurs compagnies et centres de recherche pour faire face au défi industriel imposé par la lignine, constitue un moyen de prévenir ces risques.

Les propriétés de la lignine. En raison d'une forte sensibilité aux conditions de procédé (environnement chimique, température, pression, pH, etc.) et de variabilité dans la biomasse; la qualité des lignines techniques produites peut fortement varier d'une technologie à l'autre. Pire,

des variations se produisent aussi au sein d'une même technologie. De plus, les techniques de mesure des fonctionnalités de la lignine ne sont pas toujours fiables pour estimer si les propriétés restent dans la fourchette requise pour la qualité du produit à valeur ajoutée. Le risque de marché devient significatif lorsque ce changement de fonctionnalité se répercute sur les utilisateurs en aval de la chaîne de valeur; jusqu'à l'abaissement de la performance du produit final. Développer des outils de conception (techniques de mesure précises en ligne, de meilleurs moyens de contrôle des conditions de procédé) pour améliorer le contrôle sur les propriétés de la lignine serait une première étape pour favoriser l'utilisation commerciale de la lignine.

Un portefeuille de produits à gérer. C'est la sélection des dérivés de la lignine qui pilotera la stratégie de bioraffinage; progressivement implantée, et devant aboutir à un succès économique. Cependant, le choix de produits, parmi de multiples alternatives prometteuses, peut devenir un dilemme entre commodités et spécialités:

1. Les produits de commodité vont généralement offrir (a) un accès à des marchés aux volumes plus abondants; mais, ils seront également associés à (b) une rude concurrence sur les prix, (c) à l'incertitude des prix et (d) à de faibles marges de profit.
2. Les produits de spécialité auront besoin de (a) plus d'efforts en R&D et en capital pour leur développement, de (b) stratégies de pénétration du marché plus compliquées à mettre en place; mais peuvent aussi apporter (c) un profit bien plus élevé.

La solution idéale pourrait être la sélection d'un portefeuille de produits mixtes; certains vont assurer des volumes de vente réguliers mais à des marges variables, alors que d'autres serviront à absorber la volatilité de marché (en volume et en prix) des premiers, avec des marges plus élevées. Comparée à d'autres composants, la lignine possède ce potentiel unique, à la fois pour des commodités et des spécialités à haute valeur ajoutée.

Les marchés des produits à valeur ajoutée. À court terme, les prédictions annoncent que les technologies basées sur la biomasse ne seront pas encore en mesure de complètement remplacer la production de composés carbonés d'origine fossile (King 2010; Cherubini and Strømman 2011). Dans la littérature ou d'autres références publiques, les volumes et les prix des marchés de produits à valeur ajoutée sont encore hypothétiques; et de nombreuses parts de marché sont conditionnelles aux performances techniques des produits à base de lignine. La plupart des rapports récents soulignent l'incertitude, pour la lignine, de pénétrer ces marchés prometteurs

(King 2010; LigniMatch 2010; Sanden and Pettersson 2013). Miser sur des partenariats industriels et académiques peut être rentable afin (1) de privilégier le transfert de connaissance, de technologie ou de savoir-faire, et (2) faciliter la pénétration des marchés à travers des chaînes de valeur existantes. De plus, une stratégie d'entreprise robuste doit tenir compte de cette perplexité sur les marchés: la première étape de la mise en œuvre peut être lancée (1) si le modèle est économiquement viable dans des conditions de marché défavorables; ou (2) si la technologie est suffisamment flexible pour bifurquer vers d'autres produits à valeur ajoutée, si besoin (Stuart and El-Halwagi 2012).

- ***Le risque sur les matières premières.***

Pour l'évaluation économique des technologies de bioraffinerie, outre le prix des produits à valeur ajoutée, les coûts en matières premières et en énergie sont souvent des paramètres critiques influençant les performances économiques.

Coût de la biomasse. Le prix de la biomasse est dépendant du contexte local; c'est à dire du type de forêt dans la zone géographique, de la présence d'autres industries (telles que les scieries ou la concurrence avec d'autres usines de P&P), les techniques de récolte, la capacité de l'usine et ses économies d'échelle, la politique de contrat, etc. Comparé à la biomasse agricole, le bois est moins influencé par les rendements, les conditions météorologiques, la saison, etc.; donc son prix sera localement plus stable. Toutefois, le choix d'alternatives de bioraffinage peut aussi être conditionné par la localisation de l'usine.

Alimentation énergétique. Généralement, les coûts de l'énergie viennent en seconde position dans les coûts d'exploitation, juste après ceux de la biomasse. Parce que la bioraffinerie, comme l'usine de P&P, consomme beaucoup d'énergie; la volatilité des prix du pétrole et du gaz peuvent donc avoir un impact sur (1) les performances économiques et (2) la viabilité de la stratégie de bioraffinage.

- ***Le risque financier.***

Profil financier de l'entreprise. Compte tenu de la capacité et de la technologie, les projets de bioraffinerie peuvent nécessiter une dépense en capital de quelques dizaines de millions à plusieurs centaines de millions de dollars. Le financement de tels projets représente un risque évident pour une compagnie, selon sa taille (capacité à absorber de grosses dépenses) et son

profil (par exemple, le niveau de la dette). Avant l'implantation des technologies de bioraffinerie, l'entreprise doit évaluer sa propre limite d'investissement (Stuart and El-Halwagi 2012).

Le soutien des politiques gouvernementales. En raison de l'aspect renouvelable des bioraffineries, les gouvernements peuvent aider les entreprises à investir à travers (a) des programmes de financement, (b) des crédits d'impôt, ou (c) des garanties de prêts. Aussi, les politiques peuvent influencer le choix de développement pour certains bioproducts en raison (1) de subventions ou (2) de contrats de régulation, qui réduisent les incertitudes sur les prix et les volumes du marché, ou de la biomasse et l'énergie; et (3) de l'orientation des programmes de recherche dans ses institutions. En outre, le gouvernement joue un rôle clé pour le développement des bioraffineries; puisqu'il peut aussi favoriser des synergies entre divers secteurs industriels. Dans ce cas, un autre bienfait des partenariats industriels réside dans le partage, à la fois des coûts, et des risques d'investissement. Cependant, les décisions politiques peuvent également altérer une bonne vision pour les entreprises (e.g. des États-Unis avec le bioéthanol obtenu à partir de maïs), et si une stratégie de bioraffinage repose excessivement sur le soutien du gouvernement, sa robustesse est fortement remise en question.

3.3.2 Cas Pratique d'une Technologie d'Extraction de Lignine

Le procédé LignoBoost est une technologie de précipitation de lignine à partir de liqueur noire des usines kraft, dont la qualité de lignine est appropriée aux produits à valeur ajoutée. Le brevet a été déposé en 1996; et il aura fallu plus de dix ans pour élaborer le procédé de l'échelle pilote à commerciale. Une première usine kraft de Domtar (US), ayant implanté ce procédé, a atteint sa capacité commerciale en 2014; et une seconde va suivre en 2015 chez Stora Enso (FI).

Les risques. Il est donc possible d'obtenir des informations critiques à l'élaboration de cette technologie, et d'en transposer certaines pour évaluer les risques associés à d'autres technologies du bioraffinage de la lignine.

- Risque technologique :

Lors de la mise à l'échelle de tel procédé (voir Figure 3.2), il faut être capable de reproduire les conditions physicochimiques, de dynamique des fluides et de cinétique réactionnelle, afin de

conserver la même qualité finale pour la lignine. Pour chaque unité du procédé, des difficultés ont été rencontrées :

1. *La précipitation.* Entre le réacteur de l'échelle démonstration et celui de la taille commerciale, la modification hydrodynamique entraîne la formation inattendue d'écume. À moindres coûts, l'addition d'un réservoir de décantation a été fait avant de poursuivre les étapes suivantes du procédé.
 2. *La filtration.* Lors de la mise à l'échelle, les filtres presse ont été sous-dimensionnés par rapport aux calculs faits proportionnellement à l'usine de démonstration. Le bon fonctionnement du procédé a requis la modification des filtres pour élargir leur capacité de 10%, se répercutant par 15-20% d'augmentation des coûts en capital pour cet équipement.
 3. *La redispersion des solides et le lavage.* À grande échelle, la mesure en ligne du pH pour ajuster la quantité de produits chimiques a été un défi pour la disposition des outils de mesure dans un mélange contenant du liquide, du solide et de l'écume. De plus, un bon lavage a demandé l'augmentation de la proportion des produits chimiques utilisés, impliquant une hausse des coûts d'opération.
- Risque de marché :

Qualité de la lignine pour des fonctionnalités de haute valeur ajoutée. Bien que plusieurs instituts de R&D travaillent sur l'utilisation de lignine kraft pour des applications à haute valeur ajoutée, comme les fibres de carbone; la lignine issue du procédé à l'échelle commerciale ne pourrait pas encore servir pour de tels produits sans purification préalable. À si grande échelle, aucune estimation économique n'est accessible quand à des étapes de purification ou de modification. Le risque est donc l'impossibilité d'accéder à ces marchés prometteurs dans un court à moyen terme.

Variations des propriétés de la lignine. En théorie, le procédé kraft est l'un des fractionnements les plus constant en terme de propriétés de lignine. Cependant, une variation des propriétés finales peut avoir lieu, si la lecture en ligne des conditions du procédé n'est pas assez fiable. Le contrôle sur les fonctionnalités de la lignine peut alors être restreint, et source de risque pour les produits ciblés par la suite.

- Risque sur les matières premières:

Effet de la biomasse. Selon l'endroit où l'usine va être implantée, le type de biomasse influence la formulation du procédé kraft, et spécialement le ratio sodium/soufre. Ce paramètre, crucial pour la qualité de la pâte, est inévitablement modifié par le procédé de précipitation de la lignine. Des ajustements, entraînant des coûts d'opération additionnels, doivent donc être réalisés.

Impact énergétique sur l'usine globale. L'intégration des bilans de masse n'est pas la seule conséquence. Le fait de retirer la lignine va avoir trois effets cumulatifs sur les besoins énergétiques de l'usine : (a) une diminution de l'énergie produite dans la bouilloire de récupération avec la lignine, (b) l'augmentation de l'énergie requise aux évaporateurs pour traiter l'eau additionnelle de lavage issue du nouveau procédé, et (c) la hausse des besoins en énergie pour faire fonctionner l'unité de précipitation de lignine. Par conséquent, il va falloir réajuster tout le système énergétique de l'usine pour y faire face.

- Risque financiers :

Comparés à d'autres projets de bioraffinerie, les équipements sont relativement peu complexes à mettre en place, et le capital nécessaire pour l'implantation n'est pas excessif pour l'industrie des P&P. Dans le cas où un bénéfice est démontré sur le cœur du métier, les chances d'acceptation du financement par le comité de décision sont bonnes; surtout après que plusieurs installations aient déjà eu lieu.

Les économies d'échelle. Avec l'expérience et l'augmentation des installations commerciales, la technologie va probablement se standardiser et devenir flexible à différents environnements pour une meilleure efficacité des coûts. Comprendre le développement de la technologie LignoBoost offre une perspective sur les étapes clés à traverser pour n'importe quelle autre technologie au cœur de la stratégie de bioraffinage, et estimer les améliorations futures de conception. Ainsi, on peut noter :

- *Une meilleure estimation des coûts d'implantation.* Au début de son développement, l'investissement pour une usine similaire à la première usine d'échelle commerciale était estimé à 10 M\$. Avant l'implantation l'estimation avait grimpé à 20 M\$. Et, en réalité, avec le problème rencontré avec le dimensionnement des filtres, le coût final a été

d'environ 25 M\$, sans compter les 5 M\$ dépensés dans le reste de l'usine conséquemment à l'installation du procédé de précipitation.

- *La diminution des étapes d'implantation.* Alors que la première usine a atteint l'échelle commerciale en trois étapes de mise place, la seconde usine n'en demandera que deux.
- *L'augmentation de la capacité des installations.* Alors que la première usine a une capacité de 25,000 tonnes de lignine par an, la seconde usine devrait en extraire 50,000. Le développeur de la technologie estime que la taille maximale de l'usine se situerait au alentour de 150,000 tonnes annuelle.
- *La réduction des coûts de production.* Avec l'expérience des défis de l'implantation à grandeur commerciale, les coûts d'investissement devraient légèrement diminuer. Mais ce sont surtout les coûts d'opérations qui devraient être réduits de 20% à 30%. Finalement, la lignine devrait être produite pour environ 200-300\$/t, sans étapes additionnelles pour cibler ses fonctionnalités.

Pour le moment, il est certain que le procédé de précipitation de la lignine, associé à une usine kraft, a pris une longueur d'avance technologique, estimée à environ 5 ans par rapport aux procédés Organosolv. À courte échéance, l'installation d'unité de précipitation de lignine soluble dans la liqueur noire des usines kraft devrait se généraliser; et déjà des conditions favorisant la viabilité de cet investissement sont disponibles :

1. La bouilloire de récupération est le goulot d'étranglement du procédé;
2. Une augmentation de la production de pâte va être possible;
3. Le retrait de la lignine est sous le seuil de dysfonctionnement énergétique de la bouilloire de récupération
4. L'efficacité de l'usine est bonne, et l'implantation du procédé n'entraîne pas l'achat de nouvelles bouilloires.
5. Des marchés pour la lignine peuvent être trouvés avec un prix de vente excédant 1,500\$ par tonne.
6. Les types de produits de lignine fabriqués peuvent facilement absorber de larges quantités de lignine, avec une pénétration accessible du marché.

Aujourd’hui, les entreprises ne sont pas toujours en mesure de gérer les incertitudes; et ont besoin d’être soutenues dans l’émergence progressive de la bioéconomie. Si de telles initiatives donnent des résultats positifs, les investisseurs auront une plus grande confiance dans le bioraffinage. Ils seront plus tolérants envers les risques associés à certains projets (longue période de recouvrement, retour sur investissement moindre); sachant que les gains seront probablement au rendez-vous. Toutefois, ces améliorations nécessitent une meilleure stratégie d’identification et d’atténuation des risques du modèle d’affaires de la bioraffinerie de la lignine.

CHAPITRE 4 METHODE DE CONSTRUCTION D'UNE STRATEGIE DE BIORAFFINAGE DE LA LIGNINE

Après avoir souligné l'importance de l'utilisation de règles heuristiques aboutissant à l'établissement d'avantages compétitifs; suivi de l'identification des risques pour une stratégie de bioraffinage de la lignine, ce chapitre assemble ces notions dans une méthode, centrée sur un produit à valeur ajoutée.

4.1 Choix d'un Produit de Lignine à la Base de la Stratégie

Axée sur la conception de produit, l'ingénieur doit d'abord les besoins du marché et ensuite, se pencher sur la conception de la technologie. Puisque « tout peut être fait avec la lignine », les possibilités de dérivés sont vastes; mais il en existe certaines qui sont plus prometteuses (identifiées par les flèches mauves sur la Figure 4-1).

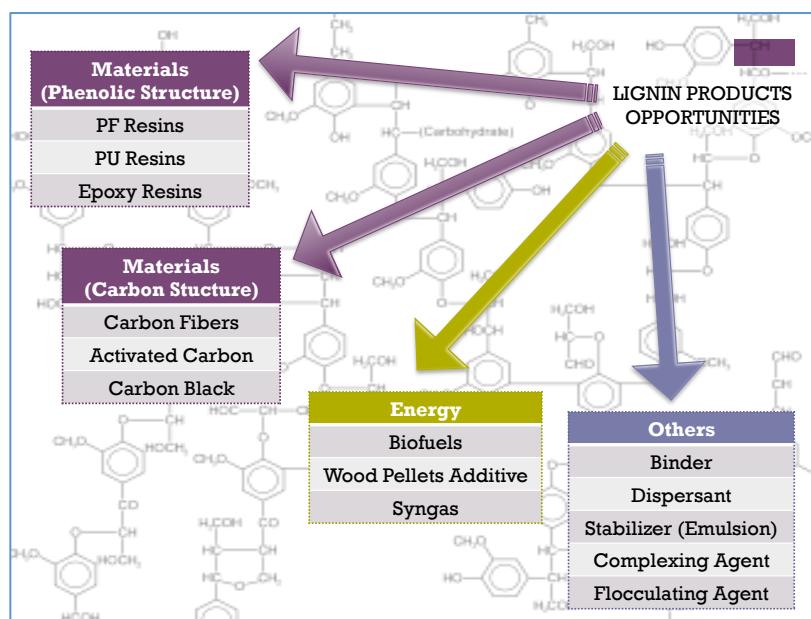
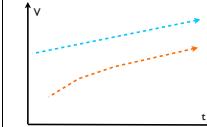
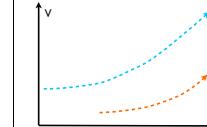
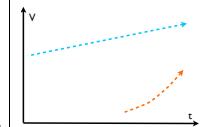


Figure 4-1: Les produits dérivés à base de lignine les plus prometteurs.

De manière récurrente, les initiatives lancées à travers le monde s'accordent sur l'identification de plusieurs produits prometteurs à valeur ajoutée, dans lesquels la lignine pourrait être utilisée : les résines (PF, polyuréthane et époxy), les fibres de carbones et les composés aromatiques (phénol, BTX, vanilline) (Lora and Glasser 2002; LigniMatch 2010; Gosselink 2011; Vishtal and

Kraslawski 2011; Smolarski 2012; Ragauskas 2013). Le Tableau 4-1 présente des informations complémentaires pour certains de ces produits.

Dérivés de lignine prometteurs	Résines PF	Fibres de carbone	Phénol	Commentaires
Horizon de développement	2-5 ans	8-20 ans	10-20 ans	Selon l'application, à la fonctionnalité plus ou moins spécialisée ou les propriétés mécaniques plus ou moins bonnes.
Principales applications	Adhésif pour contre-plaqué et panneaux de bois de construction (et d'autres applications de spécialité)	Equipement de sport (raquette, vélo, bateau) ; automobile et aéronautique	Base d'une large plate-forme de produits chimiques	-
Avantage majeur de l'utilisation de lignine	Diminuer les coûts et leur variabilité sur l'achat de phénol dérivé du pétrole	Nette réduction des coûts de fabrication, dont le PAN représente 50%.	S'affranchie du pétrole pour une vaste gamme de produits chimique aromatique	Le principal avantage de la lignine se situe dans la diminution des coûts comparés aux produits pétrochimiques et à l'utilisation d'une ressource renouvelable
Dérivé remplacé dans le produit	Phénol	PAN	N/A	-
Propriétés clés de la lignine	Sites actifs phénoliques, groupement catéchols, fonction alcool aliphatique	Contenu en carbone dans la structure, très peu d'impuretés	Groupements aromatiques (phénoliques)	Plus on a étudié le produit et plus on arrive à mieux dégager plusieurs règles heuristiques sur les propriétés ciblées sur la fonctionnalité désirée
Lignine testée avec succès	Organosolv, kraft, soda	Organosolv, kraft	Organosolv	Les résultats ne sont pas toujours comparés aux standards du marché mais cela indique juste des pistes prometteuses à explorer
Défi principal	Améliorer la présence en sites actifs phénoliques pour la réaction de polymérisation avec le formaldéhyde	Adapter le procédé de fabrication à la lignine (haute température) et améliorer le rendement en carbone	Cibler la spécialité et le rendement de la dépolymérisation pour engendrer des molécules à un seul cycle aromatique	La lignine implique souvent de nombreux défis tant sur le plan des propriétés finale du produit que sur l'adaptation du procédé de transformation
Marché actuel: - Volume - Prix	16 Mt/an 1,800-3,000 \$/t	(tout confondu) 46,000 t/an 12,000-20,000 \$/t	10 Mt/an 1,500 \$/t	Selon les qualités du produit remplacé, le marché va pourvoir être plus ou moins de spécialité à valeur ajoutée et le prix devrait alors augmenter
Marché futur espéré avec la lignine: - Volume - Prix	PF résole pour panneaux de construction <i>Aucune estimation claire</i> 2,200 \$/t	Secteur du sport et progressivement automobile 8,000-10,000 \$/t	15 Mt en 2020 1,200-1,500 \$/t	Toutes ces évaluations sont encore à l'ordre de simples prédictions ; mais c'est un facteur important à prendre en compte pour la stratégie commerciale de la compagnie. <i>Pour certains produits en développement, beaucoup d'incertitudes demeurent. En 2020, le volume pourrait atteindre 150'000 tonnes mais aucune chose ne dit que les propriétés mécaniques pourraient être satisfaites avec les fibres de carbone à base de lignine</i>
Tendance d'évolution espérée en volume - Produit classique - " avec lignine				
Compagnie ou institut ayant débuté un développement de produit	<i>Déjà reconnu faisable, plusieurs brevets dans le monde, mais pas d'exemple commercial actuel</i>	Innventia/Metsö (SE) ; ORNL (US) ; Zoltek/Weyerhaeuser (US) ; Nippon Kayaku (JP)	N/A	Des partenariats se développent souvent pour partager les risques liés à la R&D ; et ces initiatives vont être amenées à augmenter une fois la lignine disponible en quantité et qualité suffisante

Données tirées de (Lora and Glasser 2002; Holladay, White et al. 2007; LigniMatch 2010; Gosselink 2011; Smolarski 2012; Toledano 2012)

Tableau 4.1: Informations critiques sur certains produits prometteurs dérivés de lignine.

Le choix d'un produit est un prérequis pour l'application de la méthode développée. Deux types de critères sont à considérer dans la sélection d'un produit de lignine à valeur ajoutée :

1. les considérations du marché. Parmi lesquelles on peut lister :

- Les volumes et les prix du marché;
- Les parts de marché, que la lignine peut gagner à travers certaines applications;
- Le temps de développement des produits; ou
- La structure de marché et ses stratégies de pénétration.

2. les considérations du produit. Parmi lesquelles on peut lister :

- L'affinité entre les fonctionnalités du produit et la lignine;
- Les procédés de transformation; ou
- Les performances du dérivé à base de lignine selon les standards du marché.

Plus les fonctionnalités requises pour la lignine sont pointues et plus le marché devrait correspondre à une niche de spécialité; sinon on aura à faire à des commodités ou pseudo-commodités. Ainsi, les coûts de production d'une lignine plus spécialisée devraient être supérieurs à ceux d'une lignine moins différenciée, à cause de l'ajout d'étapes supplémentaires pour raffiner ces propriétés. La Figure 4-2 illustre le fait que les lignines ayant un plus fort coût de production, auront généralement des fonctionnalités plus compatibles avec les hautes valeurs ajoutées. Selon un type de produit et l'évolution des connaissances, les considérations présentées ci-dessus vont changer. Lorsque le produit dans lequel on souhaite introduire la lignine est déterminé, on peut passer à l'application de la méthode proposée.

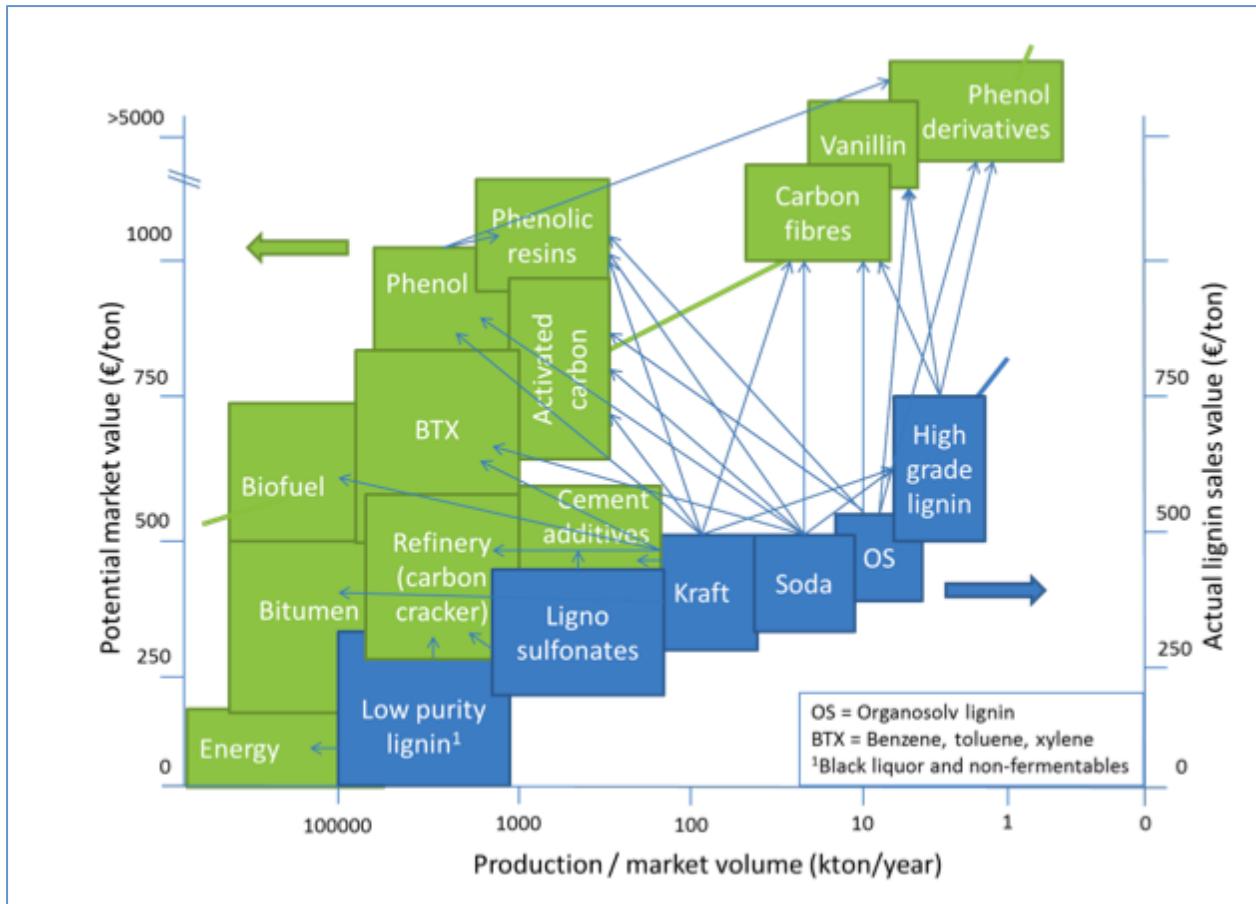


Figure 4-2: Corrélations entre types de lignine et produits à valeur ajoutée d'un point de vue des coûts.

(Gosselink 2011)

Une fois que l'on a déterminé un produit à valeur ajoutée, la question se pose de savoir quelle combinaison de biomasse-procédé(s) sélectionner. La Figure 4-3 illustre les multiples choix possibles, dans le cas d'une stratégie de bioraffinage de la lignine. On s'aperçoit alors de la nécessité d'une méthode qui va nous aider à générer des combinaisons stratégiques plus avantageuses que d'autres, car il serait impossible de toutes les évaluer simultanément.

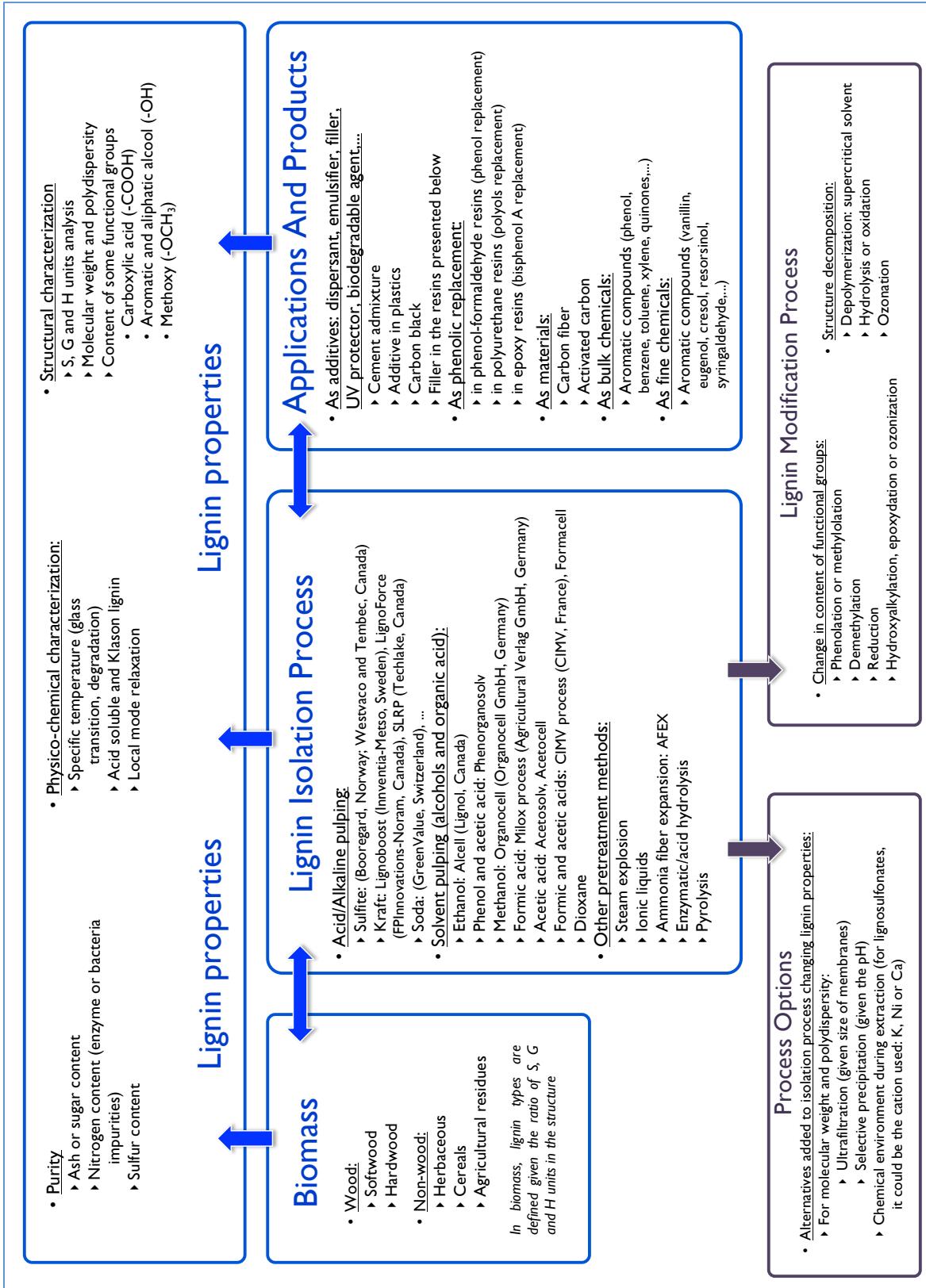


Figure 4-3: Vaste choix de combinaisons pour le bioraffinage de la lignine.

4.2 Description de la Méthode Proposée

Sur la Figure 4-4, on peut voir les étapes de la méthode systématique proposée dans ce mémoire. Elle intègre les notions abordées dans le chapitre précédent afin de définir, premièrement un avantage compétitif global. Des analyses de conception de produit et de procédé doivent être réalisées afin d'identifier des combinaisons produit/procédé(s) prometteuses. En général, on doit souvent réaliser des itérations sur ces étapes qualitatives, jusqu'à la validation suffisante pour poursuivre la méthode. Ensuite, la stratégie passe à une évaluation quantitative avec des calculs de l'analyse technico-économique préliminaire selon le contexte industriel du projet. Enfin, l'identification des risques associés à la stratégie va renforcer la robustesse de la stratégie en tentant d'atténuer les incertitudes restantes.

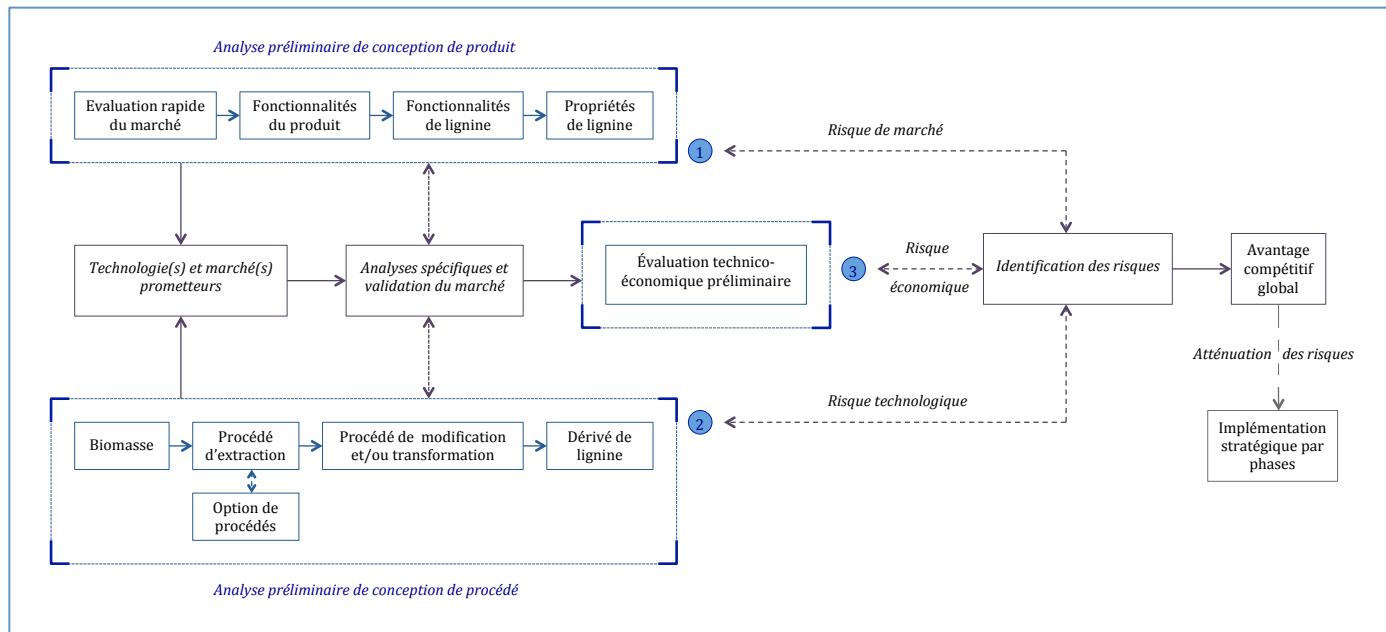


Figure 4-4: Méthode de génération de stratégies de bioraffinage de la lignine.

La méthodologie générale assemblée dans la méthode proposée est développée en 7 étapes:

1. Réaliser l'analyse préliminaire de conception de produit.

Suite à une évaluation basée sur les considérations décrites dans la section précédente, on choisit un produit à valeur ajoutée, dans lequel la lignine pourrait être introduite. Puis, on identifie ces fonctionnalités. Puis, grâce à la littérature ou à des expériences pratiques, on remonte à la connaissance des propriétés clés de la lignine pour assurer ces fonctionnalités, en remplaçant tout ou partie du produit initial. C'est donc l'assemblage des règles heuristiques empiriques pertinentes qui va apporter de la valeur à cette évaluation; à la fois pour lier propriétés et fonctionnalités de lignine, et pour sélectionner les types de lignine les plus prometteurs (voir la section 3.1.3).

2. Réaliser l'analyse préliminaire de conception de procédé.

On étudie alors les technologies associées aux type(s) de lignine(s) selon les informations de l'étape 1 afin de préparer la conception d'ingénierie. Par la connaissance de règles heuristiques sur les procédés, on va alors chercher à optimiser la chaîne de procédés par la sélection (a) d'une biomasse, (b) d'options de procédé, (c) de procédé(s) de modifications possibles de la lignine extraite, et (d) d'un procédé de transformation de la lignine pour l'obtention du produit dérivé à base de lignine de qualité satisfaisante (voir la section 3.2.4).

3. Identifier les combinaisons stratégiques prometteuses.

L'assemblage des règles heuristiques issues de l'analyse de conception de produit et de procédé permet de converger vers l'établissement de stratégies prometteuses pour obtenir un dérivé de lignine satisfaisant aux performances et contraintes exigées par le marché

4. Valider l'assemblage des règles heuristiques par l'avantage compétitif du marché et de la technologie.

Pour ce faire, un processus d'itération devra être réalisé pour comparer la qualité du dérivé à base de lignine avec les standards du marché; typiquement exécuté par un partenaire industriel, familier avec le type de produit. La collaboration va aussi permettre d'affiner le développement technologique par de meilleures connaissances des caractéristiques de la lignine produite; et de tester le produit pour valider l'avantage compétitif du marché et technologique.

5. Réaliser l'analyse technico-économique préliminaire.

Suite à l'établissement de stratégies, on cherche à convertir le résultat qualitatif des règles heuristiques identifiées dans la conception préliminaire en mesures quantitatives adaptées au contexte industriel et stratégique de la compagnie. Cette étape nous permet aussi de dégager une autre sorte de règle heuristique, non plus basée sur l'expérience, mais sur des scénarios définis pour l'analyse technico-économique. Ces conclusions vont nous informer sur les conditions à mettre en place pour recueillir un avantage compétitif économique pour implanter la stratégie de bioraffinage sélectionnée.

6. Identifier les risques à atténuer.

Pour la robustesse des stratégies générée, il est important d'identifier les risques de marché, technologique et économique qu'il va falloir ultérieurement atténuer par des outils de gestion du risque.

7. Préparer le positionnement stratégique à long terme, à travers des outils tels que l'approche par phase.

Finalement, une fois que l'on possède la stratégie générée en main, on peut passer à son implémentation stratégique grâce à l'approche par phase et à l'utilisation, de manière plus fiable, des outils de conception d'ingénierie et de gestion des risques, adaptés à la bioraffinerie.

CHAPITRE 5 ÉTUDE DE CAS D'UTILISATION DE LA LIGNINE DANS LES RÉSINES PHÉNOLIQUES

Afin de mettre en pratique la méthode développée, nous allons la suivre l'exemple des résines phénoliques afin de voir quelles informations clés vont permettre de définir les avantages compétitifs technique et technologique, avant de construire le plan stratégique.

5.1 Justification du Choix des Résines Phénoliques

La possibilité d'utiliser la lignine dans les résines phénoliques date du milieu du XX^{ème} siècle, alors que les premières résines, comme les Bakélites, faisaient leur apparition.

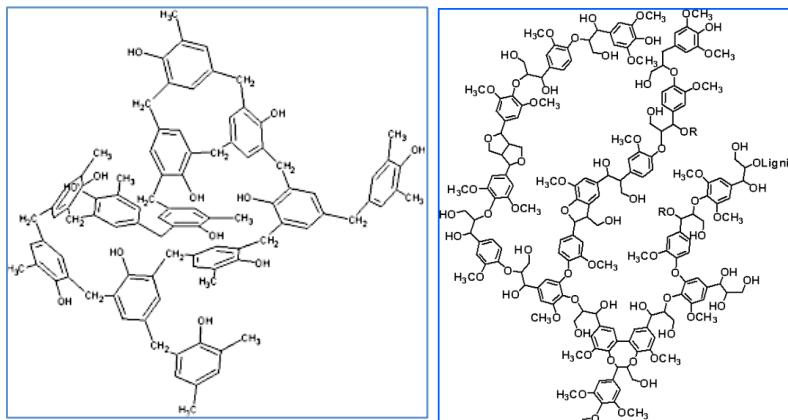


Figure 5-1: Structures tridimensionnelles de la résine PF (à gauche) et de la lignine (à droite).

Molécules issues de (Lignoworks ; Plastics)

Les motivations pour utiliser la lignine, comme remplacement de phénol dans les résines sont multiples, dont :

- Incitations technologiques :
 - L'analogie des structures tridimensionnelles entre la lignine et les résines PF (voir Figure 5-1). De plus, la lignine est considérée comme une future source de bio-phénol pouvant à terme totalement substituer le phénol d'origine pétrochimique (Çetin and Özmen 2002a; Donmez Cavdar, Kalaycioglu et al. 2008; Wang, Leitch et al. 2009a; Gosselink 2011).

■ Incitations économiques :

- La disponibilité de la lignine en forte abondance et à plus faible coût que le phénol (Da Silva, Oliveira et al. 2012). Ainsi, la réduction du coût des matières premières peut permettre d'absorber les fluctuations du phénol, indexée sur celles du pétrole (Çetin and Özmen 2002a; El Mansouri and Salvadó 2006; Donmez Cavdar, Kalaycioglu et al. 2008; Gosselink 2011).
- La génération d'une source supplémentaire de revenus pour l'industrie forestière et des pâtes et papiers, en développant un nouveau modèle d'affaires profitable (Gosselink 2011; Gosselink 2011b; Smolarski 2012).

■ Incitations politiques et environnementales :

- La production d'un matériau plus renouvelable utilisé en grandes quantités en substituant le phénol dérivé du pétrole par des composés à partir de matières lignocellulosiques (Donmez Cavdar, Kalaycioglu et al. 2008; Lehnens 2009; Wang, Leitch et al. 2009a; Wang, Leitch et al. 2009c; Cheng, D'Cruz et al. 2011), possiblement favoriser par de futures législations gouvernementales (Stewart 2008).
- La réduction des émissions toxiques ou cancérogènes (formaldéhyde ou phénol), liées aux résines PF classiques (El Mansouri and Salvadó 2006; Donmez Cavdar, Kalaycioglu et al. 2008; Lehnens 2009; Gosselink 2011; Da Silva, Oliveira et al. 2012); toutefois les résultats ne sont pas encore concluants pour le formaldéhyde.
- La lignine est considérée comme l'un des principaux candidats pour remplacer de nombreux les produits pétrochimiques (Lehnens 2009; Gosselink 2011; Da Silva, Oliveira et al. 2012), et les connaissances apprises avec les résines phénoliques pourraient être transférables à d'autres produits à valeur ajoutée encore plus profitables.

Finalement en regroupant quelques informations complémentaires à considérer, présentées dans le Tableau 5-1; le choix d'utiliser la lignine dans les résines PF est amplement justifié, tant sur le plan technologique, économique, du marché et environnemental.

Droit de propriété intellectuelle	Disponibilité et compatibilité de la lignine pour les résines PF	Marché
Il n'existe pas de brevet empêchant l'utilisation de lignine pour remplacer tout ou partie du phénol dans les résines PF	Des lignines kraft, organosolv ou soda ont déjà été testées avec succès dans la littérature pour un remplacement partiel du phénol. Les volumes potentiellement disponibles de lignine dépassent la quantité de phénol nécessaire pour la production mondiale de résines PF	Le marché global des PF résines représente plus de 4 Mtonnes/an vendues à un prix moyen de 2200\$/t de manière locale, avec une croissance annuelle de 4.5% en 2015 qui devrait perdurer
Fonctionnalité	Environnement	Compétitivité des coûts
La lignine possède des groupements phénoliques analogues au phénol, mais la présence de sites réactifs est moindre	La lignine est le seul polymère aromatique connu produit par la nature et représente une ressource renouvelable pour remplacer phénol d'origine fossile	Le coût de production des lignines possiblement utilisables est estimé entre 300 et 800\$/t, alors que le prix de vente du phénol sur le marché est d'environ 1500\$/t.

Tableau 5.1: Éléments de sélection en faveur de la résine PF à partir de lignine.

Inspiré de (LigniMatch 2010)

5.2 Lignine et Résines PF : Analyse Préliminaire de Conception de Produit

Suivons les étapes précédemment définies (voir section 3.1.3) pour réaliser l'analyse préliminaire de conception de produit :

1. Caractériser le marché du(des produit(s) sélectionné(s).

Parmi différentes résines à base de phénol, la résine PF, contenant 50% de phénol et 50% de formaldéhyde, semble être une bonne alternative, d'après les raisons exposées dans la section précédente. On trouve deux types de résine PF commerciale : résole et novalaque, au méthodes de fabrication distinctes ; comme l'indique le Tableau 5-3. Le volume du marché des résines de type résole est bien plus vaste ; et elles sont utilisées dans des produits comme résine de fonderie, liant de fibres naturelles dans les panneaux de bois orienté, adhésif pour les contre-plaqués et les panneaux de construction. Aussi, de nombreuses références sur la substitution du phénol dans les résines PF de type résole par la lignine, sont disponibles ; cela donne un avantage supplémentaire vers le choix de ce dérivé pour être capable d'en assembler des règles heuristiques essentielles.

En général dans ces applications, les fonctionnalités standard de la résine PF peuvent être (T.I. 2013) :

- Une haute isolation électrique et thermique ;
- Une forte rigidité de surface ;
- Une basse dilatation thermique ;
- Un bon comportement thermo-mécanique ;
- Une forte résistance aux produits chimiques et à la corrosion ; et
- Des capacités à retarder la propagation du feu.

Les propriétés requises pour le marché sont données dans le Tableau 5-2.

Properties	General PF resins	Speciality PF resins
Mechanical Shock resistance Young's modulus	1-2 kJ/m ² 6 000-8 000 MPa	10-11 kJ/m ² 16 000 MPa
Thermal Heat strain Expansion coefficient	120-150°C 2-5 10 ⁻⁵ .K ⁻¹	150-230°C 1,5-3 10 ⁻⁵ .K ⁻¹

Tableau 5.2: Propriétés mécaniques et thermiques des résines PF commerciales.

La production mondiale de résine PF a dépassé les 3 millions de tonnes métriques en 2010. Bien que la consommation fluctue au rythme des marchés (en partie liés au marché de la construction, vu les usages des résines PF), les prévisions prévoient une hausse de la demande annuelle d'environ 4% jusqu'en 2015, puis un léger ralentissement avec une hausse annuelle d'environ 3% de 2015 à 2020.

La consommation globale des résines PF se répartie selon les marchés suivants :

- Adhésif pour les panneaux de bois : 1,10 Mt/an ;
- Liant pour moulage : 0,40 Mt/an ;
- Vernis stratifié : 0,30 Mt/an ;
- Isolation : 0,35 Mt/an ; et

- Autres utilisations : 0,80 Mt/an.

Les prix des résines PF, en moyenne de 2,200\$/t, sont corrélés à ceux du pétrole. Le phénol possiblement remplaçable par la lignine est vendu en moyenne pour 1,500\$/t, à forte variabilité, aussi selon les prix du pétrole. Si on considère l'entrée sur le marché des résines PF dérivées de lignine pour les panneaux de construction et contreplaqué, le marché représente potentiellement 1,1 Mt/an. Seulement, les parts de marché réelles vont dépendre des propriétés mécaniques du produit dérivé final. Dans notre cas, en quantité de lignine, le volume théorique total par rapport au marché mondial est de 550,000 tonnes par an (pour un contenu en phénol d'approximativement 50% dans les résines). À titre indicatif, si on considère remplacer 30% du phénol par de la lignine dans les résines, on obtient un volume de 165,000 tonnes par an.

Pour la suite de l'évaluation, on choisit donc d'utiliser la lignine en remplacement du phénol dans les résines PF de type résole destinées à la fabrication de panneaux de fibre de bois, comme par exemple les contreplaqués utilisés dans le domaine de la construction.

2. Identifier les fonctionnalités spécifiques du dérivé à remplacer dans le produit.

Parmi les applications possibles, celles qui offrent le plus de potentiel pour la lignine, sont avec les adhésifs pour les panneaux de bois contre-plaqué et de construction. Le procédé de transformation de la résine consiste en la solubilisation dans un milieu basique du phénol et du formaldéhyde, avant une polymérisation en présence des fibres de bois à des conditions variantes de pression et de température, selon le produit. Puisque la lignine est plus soluble en milieu basique (proche de celui de la liqueur, lors de la mise en pâte), ce procédé est idéal.

Dans le cas du marché important des produits identifiés, les propriétés minimum standard que doivent satisfaire les panneaux de bois pour accomplir leur fonctionnalité sont (Xu 2013):

- Une résistance à la rupture à sec de 1,3 MPa ; mais la valeur ciblée est entre 2 à 2,5 MPa.
- Une résistance à la rupture mouillée de 1 MPa.

Le choix de lignine doit aussi satisfaire les contraintes de procédé suivantes :

- La dissolution dans un mélange aqueux à pH basique, dans lequel la lignine doit être soluble.
- Une résistance à des conditions de température (70-130°C), pression et temps de presse unique à chaque produit/fabricant.

Milieu de polycondensation	Milieu alcalin	Milieu acide
Nom commercial	Résols	Novolaques
pH du milieu	pH≥8	pH<4
Ratio molaire des réactifs	$\frac{M_{formol}}{M_{phénol}} > 1$ (souvent 1,5)	$\frac{M_{formol}}{M_{phénol}} < 1$
Particularités réactionnelles	Libération d'eau, contrôle possible avec la température	Nécessite 2 étapes de réaction (condensation et réticulation), libération d'eau à l'étape de condensation et libération d'ammoniac à l'étape de réticulation (avec l'hexaméthylènetétramine), la réticulation nécessite l'action de la chaleur (120°C-180°C)
Structure de la résine	Réseau tridimensionnel composé d'unités phénol et formol, renfermant des groupements alcool (-CH ₂ OH) et des ponts éthéroxy (-CH ₂ OCH ₂ -)	Après réticulation, réseau tridimensionnel d'unités phénol et formol (liés uniquement par des ponts méthylène -CH ₂ -) ponctué d'unités dérivées de l'agent de réticulation (souvent l'hexaméthylènetétramine)
Types de résines obtenues	<p>Résines liquides (résols): Faible masse moléculaire (125-150 g/mol), résines aqueuses, haute réactivité, fusible et soluble</p> <p>Résines en solution (résitols): Masse moléculaire plus élevée que les résols, souvent en solutions alcooliques, sensible à l'action des solvants, fusible et ramollissement possible mais limité</p> <p>Résines solides (résites): Masse moléculaire jusqu'à 1000 g/mol, solide broyable, infusible et insoluble</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Masse moléculaire comprise entre 300 et 900 g/mol - Peut contenir du phénol libre (<1%)

Tableau 5.3: Propriétés des résines PF résoles et novalaques.

(Bécue 2009; T.I. 2013)

3. Identifier les fonctionnalités clés de la lignine pour remplacer le produit cible.

Dans ce cas on se base sur la vaste quantité d'études disponibles dans la littérature, dans laquelle un effort important a été fait pour la synthèse de résines phénoliques à partir de lignine (Stewart 2008; Wang, Leitch et al. 2009c). Le tableau 5-4 donne des règles heuristiques assemblées pour cette résine.

Propriété de la lignine	Tendance/Valeur préférée	Commentaires
Monomères G	Maximisé	Ce monomère possède un cycle aromatique avec deux possibilités de sites actifs pour réagir avec le formaldéhyde. C'est dans la lignine des résineux que ce monomère est le plus présent
Groupe fonctionnel hydroxyle phénolique	Maximisé	Ce paramètre indique la fréquence de groupement phénol, et aussi la possibilité de groupement catéchol qui agissent comme catalyseur de la réaction de polymérisation avec le formaldéhyde
Groupe fonctionnel hydroxyle aliphatique	Maximisé	Moins réactif que le groupement phénolique, le formaldéhyde peut toutefois aussi réagir avec l'hydroxyle aliphatique
Group fonctionnel méthoxyle	Minimisé	Souvent les groupements hydroxyle sont présents autour des cycles aromatiques et on considère qu'ils peuvent être à la place d'un site actif potentiel (sauf si on peut modifier les groupement $-OCH_3$ pour $-OH$). Seul ce paramètre est difficilement interprétable mais couplé avec d'autre analyse il apporte des informations plus précise
Pureté (cendres)	<4%wt	La présence de cendre peut affaiblir le matériau en créant des zones de fragilité mécanique ; toutefois il faut aussi considérer le type de cendre pour savoir si des interactions peuvent se produire pendant la réaction : le sodium n'est pas un problème mais le silicium l'est.
Pureté (sucres)	Environ 1%	Il a été démontré qu'un fort taux en sucre dérangeait la polymérisation mais un faible taux va la favoriser.
Taille et surface de particule (agglomérat de fragment de lignine dans le solvant basique)	Avec une structure finement poreuse	Une structure à la porosité idéale va favoriser la diffusion et diminuer le temps de presse nécessaire lors de la polymérisation. Il influence donc les performances économiques du procédé de transformation
Encombrement stérique	Minimum	L'accès aux sites actifs pour la réaction est important. Alors que les feuillus ont une structure ramifiée qui peut provoquer
Masse moléculaire moyenne/Polydispersité	controversé	De nombreuses sources affirment que de petits poids moléculaires sont favorables, car plus similaires au phénol. Alors que d'autres pensent que de gros poids moléculaires facilite la polymérisation puisqu'il réduit le besoin de créer des liaisons entre chaque monomère.
Température de transition vitreuse	<i>Pas assez de données</i>	Certaines sources pensent qu'une valeur basse facilite l'intégration de la lignine lors du procédé de polymérisation, alors d'autres lient une forte valeur avec de bonnes propriétés de résistance thermique lors de l'utilisation de la résine

Informations tirées de (Kopf 2002; Lora and Glasser 2002; El Mansouri and Salvadó 2006; El Mansouri, Pizzi et al. 2007; Holladay, White et al. 2007; Tejado, Peña et al. 2007; Park, Doherty et al. 2008; Wang, Leitch et al. 2009a; Wang, Leitch et al. 2009b; Wang, Leitch et al. 2009c; LigniMatch 2010; Xu and Leitch

Tableau 5.4: Règles heuristiques sur les propriétés de la lignine pour les résines PF.

4. Assembler les règles heuristiques des propriétés à obtenir dans la lignine.

En conclusion, les trois paramètres clés à mesurer dans les lignines testées sont :

1. Les groupements hydroxyles phénoliques ;
2. Les groupements hydroxyles aliphatiques ; et
3. La pureté en cendres et en sucres.

En recoupant de nombreuses sources de la littérature, on peut en déduire que pour augmenter la performance de la lignine dans l'utilisation pour les résines PF, il va falloir suivre les règles heuristiques empiriques suivantes (Çetin and Özmen 2002a; Çetin and Özmen 2002b; Çetin and Özmen 2003; El Mansouri and Salvadó 2006; Wang, Leitch et al. 2009c; El Mansouri, Yuan et al. 2011; Mancera, El Mansouri et al. 2011b; Cheng, Yuan et al. 2012; Xu 2013):

- **Maximiser la présence d'unité G dans la structure de la lignine (spécialement présent chez les résineux)**
- **Maximiser la proportion en groupement hydroxyles aromatiques et aliphatiques; et**
- **Mesurer en contenu en sucre d'environ 1% et de cendres inférieur à 4%.**

Il y a aussi d'autres paramètres qui pourraient devenir importants dans la sélection d'un type de lignine ; cependant la littérature ne se prononce pas encore clairement sur une valeur idéale, et semble même parfois contradictoire :

- La distribution du poids moléculaire et la polydispersité pour l'homogénéité des propriétés mécaniques finales et lors de la réaction de polymérisation.
- La température de transition vitreuse qui va déterminer un état physique de lignine dans lequel les liaisons inter/intra moléculaires vont changer, offrant possiblement plus d'accès aux sites actifs pour le polymérisation.

Si on doit choisir parmi les lignines souvent testées dans la littérature (lignosulfonates, soda, kraft et Organosolv), la Figure 5-5 regroupe les informations à déterminer selon les règles heuristiques précédemment identifiées. À la vue de ces résultats, on peut écarter les lignosulfonates qui auront une mauvaise solubilité dans l'eau lors du procédé de transformation. Due à son origine fréquente des biomasses agricoles, la lignine soda peut contenir plus de silicium; ce qui nuirait aux propriétés mécaniques de la résine produite. Puisque la présence d'une faible quantité de sulfure ne pose pas de problème, les lignines kraft et Organosolv semblent être les meilleures options.

On ne peut pas différencier ces lignines sur d'autres paramètres que, peut être, la masse moléculaire moyenne sur laquelle on n'a pas suffisamment d'informations pour trancher dans le cadre des résines PF.

Types de lignine	Flexibilité du procédé pour la biomasse	Tendance sur les groupes fonctionnels hydroxyles	Contenu en sucre à 1%	Contenu en cendres <4%	Solubilité de la lignine en milieu aqueux et basique
Lignosulfonates	Résineux/feuillus	Peu	Trop élevé	Trop élevé	Limité (à cause des forts poids moléculaires)
Soda	Plutôt biomasse agricole	Suffisant	Trop élevé	Trop élevé	Suffisante
Kraft	Résineux/feuillus	Suffisant	Acceptable	Acceptable	Suffisante
Organosolv	Feuillus	Suffisant	Excellent	Acceptable	Suffisante

Tableau 5.5: Comparaison de lignines pour l'utilisation dans les résines PF.

Ensuite, si on veut favoriser une biomasse provenant des résineux, on choisira la lignine kraft; mais si on veut favoriser l'accès à des sites actifs, la balance penchera pour la lignine Organosolv de feuillus. Ces deux lignines semblent donc posséder un avantage compétitif technique respectif.

5.3 Lignine et Résines PF : Analyse Préliminaire de Conception de Procédé

En gardant l'hypothèse que l'on s'intéresse particulièrement aux lignines kraft et Organosolv, il est bon de dissocier les stratégies de technologies de bioraffinerie selon la vision de fonctionnalité performante pour remplacer le phénol:

- Si on vise jusqu'à 30% du phénol dans les résines PF, on va pouvoir utiliser la lignine de manière brute à la sortie du procédé d'extraction.
- Si on veut augmenter cette valeur jusqu'à 50%, il va falloir penser à modifier la lignine pour augmenter sa fonctionnalité. Les techniques les plus facilement applicables industriellement pourraient être la phénolation, la méthylolation ou la déméthylation.
- Si on souhaite encore augmenter le pourcentage vers 75%, on va devoir investir dans des technologies thermochimiques émergentes pour former des bio-huiles à partir de lignine.
- Si on espère atteindre un jour, un remplacement total (au delà de 75%) ; seuls des procédés plus radicaux de transformation, comme la dépolymérisation supercritique, sont

envisageables pour le moment. Cependant leur faisabilité technico-économique n'est pas encore viable.

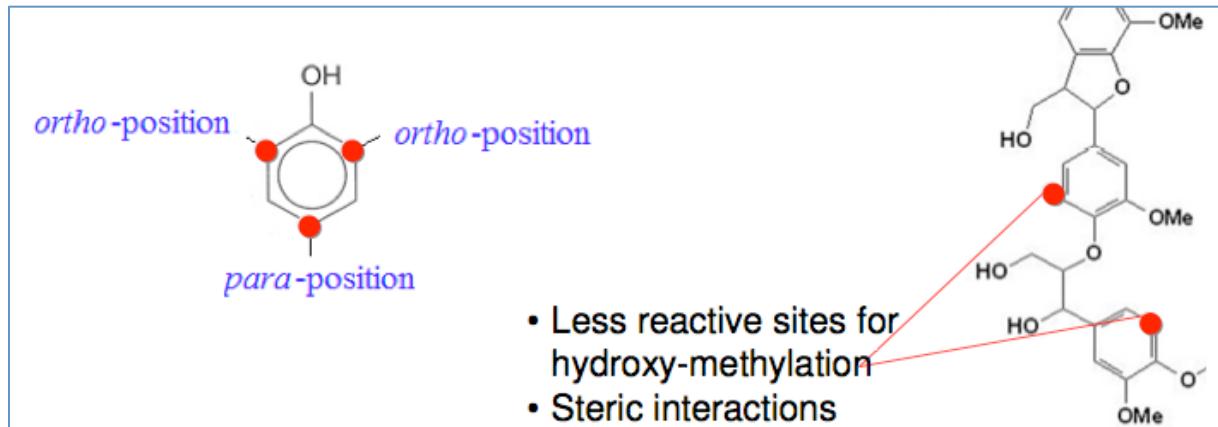


Figure 5-2: Différence de fonctionnalité entre lignine et phénol pour les résines PF.

(Xu and Leitch 2010)

Comme le montre la Figure 5-2, la différence de fonctionnalité par rapport à la présence de sites actifs entre la lignine et le phénol est tout de même importante. En raison d'une fréquence plus faible en site actif, la lignine sera moins réactive que le phénol. Pour trouver des solutions à ce manque de réactivité pour la polymérisation, on peut investiguer les pistes suivantes (telles que définies dans la section 3.2.4) :

1. ***Modifier le design du procédé de bioraffinerie.***

L'exemple de Stora Enso, qui a décidé d'influer sur la masse molaire et la pureté de la lignine, en ajoutant une étape précédant la précipitation, a déjà été traité précédemment.

2. ***Sélectionner un procédé de modification de la lignine.***

Une fois que la lignine est extraite, un vaste choix de procédés de modification de ses propriétés est envisageable. Les technologies disponibles font intervenir multiples branche du génie chimique, en allant de la modification superficielle de la lignine pour cibler une fonctionnalité existante à des impacts structurels beaucoup plus radicaux. Par exemples, la phénolation et la méthylolation consistent à faire réagir, respectivement, du phénol et du formaldéhyde sur la

structure de la lignine pour la rendre plus réactive lors de l'étape de polymérisation. Il s'agit en quelque sorte d'un transfert de l'utilisation d'une partie des réactifs; donc il se peut qu'avec la phénolation, on ne remplace finalement pas tant de phénol d'un point de vue global. Ensuite, la déméthylation favorise le remplacement de méthoxyles phénoliques par des hydroxyles phénoliques, créant ainsi des sites actifs dans la structure de la lignine. Des réactions d'oxydation ou de réduction peuvent aussi être réalisées pour diminuer la masse moléculaire moyenne et rendre l'accès à des sites actifs plus facile. Finalement, des réactions de dépolymérisation de la lignine ont déjà été mise en œuvre via différentes techniques, enzymes, catalyseur, milieu fortement alcalin, solvant supercritique, etc. Cependant, la sélectivité et le rendement en phénol sont insuffisants pour le moment. Le couplage de techniques est aussi possible, par exemple, la transformation en bio-huile de lignine Organosolv partiellement dépolymérisée a donné de bons résultats pour augmenter la substitution en phénol (Pandey and Kim 2011; Xu 2013). Le point négatif de ces procédés de modification est qu'il y a très peu d'informations quant à leur implantation à l'échelle commerciale dans une usine (Xu 2013). Dans une vision à long terme de remplacement total de phénol par la lignine, la lignine Organosolv semble offrir de meilleures compatibilités avec les procédés comme la dépolymérisation supercritique car elle est assez réactive de nature et ne contient pas de soufre qui pourrait nuire au procédé (Holladay, White et al. 2007; Wang, Leitch et al. 2009a; Vishtal and Kraslawski 2011; Gasser, Hommes et al. 2012; Cheng, Yuan et al. 2013).

En étant conservateur, il est donc conseillé de considérer un maximum de 30% de substitution de phénol, sans modification de la lignine extraite, en l'état actuel des connaissances. Cette proportion pourra sûrement être amenée à augmenter progressivement, une fois que les résultats des premiers produits commerciaux seront homologués.

3. Adapter le procédé de transformation à la lignine

Pour le procédé de polymérisation de la résine de type résole pour fabriquer des panneaux de bois contreplaqués, on a relativement peu de flexibilité pour le choix du procédé. Il s'agit de dissoudre les monomères et des agents durcisseurs dans un milieu aqueux basique. Ensuite, on coule la résine avec les fibres de bois, et la polymérisation a lieu par effet de chaleur et de pression avec les fibres de bois pour obtenir les panneaux finis.

Toutefois, l'ajout de lignine dans ce procédé nécessite l'ajustement de certains paramètres:

- le ratio phénol/formaldéhyde/lignine ;
- la température et le temps de presse lors de la polymérisation ; et
- la viscosité du mélange.

5.4 Lignine et Résines PF : Identification des Stratégies Prometteuses

La Figure 5-3 illustre les deux stratégies envisageable pour l'utilisation de lignine kraft ou Organosolv dans les résines PF.

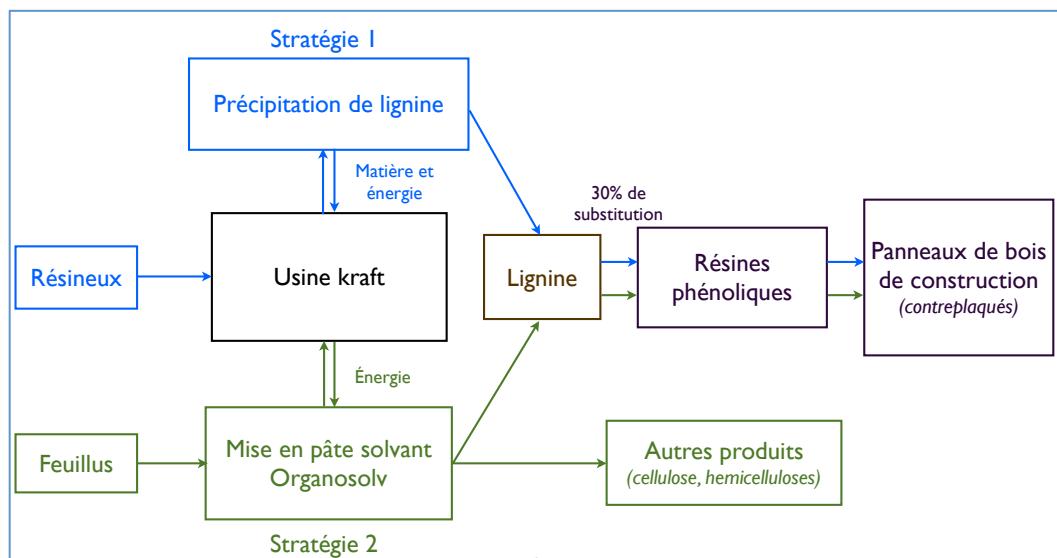


Figure 5-3: Illustration des stratégies identifiées par la méthode pour l'étude de cas.

5.5 Lignine et Résines PF : Validation de l'Avantage Compétitif du Marché et de la Technologie

D'après la littérature et le savoir-faire d'experts, deux types de barrières empêchant la validation du marché pour les produits dérivés de lignine, peuvent être identifiés :

1. Selon les propriétés du produit fini, on observe:

- a. De mauvaises propriétés mécaniques en milieu humide, à la suite de la mise en contact du matériau final avec de l'eau.
 - b. Une forte libération de monomères n'ayant pas réagit, soit phénol ou formaldéhyde, considérés comme toxiques et cancérogènes.
2. Selon le procédé de polymérisation, on observe.
- a. Une modification de la viscosité des résines contenant de la lignine lorsqu'elle est coulée entre les fibres de bois.
 - b. Le pourcentage d'incorporation d'une même lignine peut être variable d'un fabricant à l'autre.

Il semblerait que ces problèmes soient liés à un manque d'adaptation du procédé à la réactivité spécifique de la lignine. En effet, des règles heuristiques empiriques sont en cours de développement pour l'optimisation des conditions et paramètres de contrôle du procédé de transformation de la résine avec la lignine, parmi lesquels on peut évoquer :

1. Pour améliorer la résistance mécanique mouillée :
 - Il est conseillé de réduire le temps de presse lors de la mise en forme du produit final.
 - Il y a un optimum à trouver entre les conditions de pression et de température ; si l'un augmente, l'autre doit diminuer ; et vice versa.
2. Pour réduire les émissions de monomères :
 - La lignine ayant une forte masse molaire pour moins de sites actifs comparativement au phénol, il faut modifier le paramètre de contrôle indiquant la fin de la polymérisation pour les résines PF classiques. L'ajout de lignine va perturber cette variable, arrêter la polymérisation trop tôt serait synonyme de monomères n'ayant pas réagit d'où l'existence d'émission.
 - En confectionnant des panneaux de contreplaqué, le ratio avant la polymérisation entre les monomères lignine/phénol/formaldéhyde et aussi le ratio entre les fibres de bois et la résine peuvent être modifiés.

Finalement, la raison pour laquelle le pourcentage d'incorporation de lignine peut être variable selon l'usine est que chaque fabricant utilise des agents durcisseurs selon une formulation unique.

Bien que ces agents soient présents en quelques pourcentages, ils peuvent jouer un rôle important sur la réactivité entre les sites actifs de la lignine et les autres monomères de la résine.

5.6 Lignine et Résines PF : Analyse Technico-économique Préliminaire

En se basant sur des informations sur les bilans de masse et d'énergie, recueillies chez des développeurs de technologies, une analyse technico-économique par bloc a été réalisée pour chacune des deux stratégies retenues. Le Tableau 5-6 donne les hypothèses de base utilisées pour le calcul des critères technico-économique, et le Tableau 5-7 présente la base numérique des calculs et les résultats économiques selon l'EBITDA et le retour sur investissement.

	Précipitation de lignine (LignoBoost - LignoForce)	Mise en pâte solvant (Lignol)
% de lignine extraite dans le bois	$0,27 \cdot 0,95 \cdot 0,20 \cdot 0,65 = 0,034$	$0,23 \cdot 0,80 = 0,184$
Substitution en phénol		30%
Contenu en phénol dans les résines PF		50%
Prix de vente de la lignine en remplacement du phénol		1125\$/t <i>(1500\$/t -25% : 10% de pénétration du marché et 15% d'adaptation technologique pour le client)</i>
Autres revenus	La bouilloire n'est pas un goulot donc pas d'augmentation de pâte	Ethanol-fuel (99%) à 700\$/t Syrop de C5 à 80\$/t
Intégration énergétique avec l'usine existante	Pas besoin de nouveaux boilers, pas d'augmentation importante du besoin énergétique aux évaporateurs	N/A
Durée du projet		20ans
Dette		Aucune
Fond propre		100%
Valeur résiduelle		Nulle
Taxes		33%
Dépréciation		Linéaire sur la période

Tableau 5.6: Hypothèses de l'analyse technico-économique.

	Précipitation de lignine (LignoForce)	Mise en pâte solvant (Lignol)
Capacité de l'usine (bois sec)	2500 t/j (Kraft) de résineux	1425 t/j de feuillus
Capacité de production de lignine (sèche)	30 000 t/a 85 t/j	90 000 t/an 250 t/j
Coûts d'investissement (CAPEX)	25 M\$ (bioraffinerie) et 10 M\$ (usine)	340 M\$
Coûts d'opération (OPEX)	10 M\$/a	140 M\$/a
Revenus de la lignine	35 M\$/a	100 M\$/a
Autres revenus	N/A	Ethanol (énergétique - fuel) : 75 M\$/a Sirope de C5 (alimentation animale) : 15 M\$/a
EBITDA		
Retour sur investissement (IRR)	36% (47% sans modification de l'usine existante)	9,4% (30% avec des produits à valeur ajoutée)

Tableau 5.7: Résultats de l'analyse technico-économique préliminaire.

5.7 Lignine et Résines PF : Identification des Risques

À la suite de cette analyse, il est possible d'identifier des risques de marché et technologiques, parmi lesquels :

1. Des risques pour les potentiels consommateurs:
 - a. Selon les standards du marché, les propriétés mécaniques à sec sont bonnes, mais les propriétés mécaniques humides sont insuffisantes pour le marché. Une solution pourrait d'orienter seulement les panneaux de bois fabriqués à partir de résines à base de lignine sur certaines applications du marché; avec des produits plutôt destinés à un usage intérieur, où le risque serait moins grand d'entrer en contact avec de l'eau.
 - b. Le remplacement de 30% du phénol, constituant à peine 50% des résines PF de type résole, ne va pas forcément suffir à motiver économiquement une adaptation importante des procédés des fabricants de résines et une modification de leur chaîne logistique.

2. Des risques identifiés selon le procédé d'extraction de lignine:

- a. Pour la précipitation de lignine: le risque technologique est principalement sur la forte intégration des bilans en masse et énergie qui peut destabiliser celle de l'usine existante. Le risque de marché se situe dans la limitation de la quantité de lignine totale que l'on peut extraire sans déranger le fonctionnement de la boulloire de récupération et pouvant nuire au développement futur de la stratégie.
- b. Pour la mise en pâte solvant: le risque technologique est lié au fort coût d'investissement avec un faible retour selon les possibilités de bioproducts à court terme. Le risque de marché devient alors le besoin de développer les bioproducts à haute valeur ajoutée pour que la stratégie devienne rentable.

CHAPITRE 6 DISCUSSION

Après avoir appliqué la méthode au cas des résines phénoliques, voyons les conclusions que l'on peut en tirer quant à la génération de stratégies de bioraffinage.

6.1 Discussion sur les Aspects Stratégiques de la Méthode

6.1.1 Réflexions Apportées par la Méthode

Impact sur le cœur de métier. Entre le procédé de précipitation de lignine et la mise en pâte solvant, il y a une différence nette; la première technologie est intégrée à une usine kraft déjà existante, alors que la seconde va être installée en parallèle. On peut alors se poser la question de savoir si la technologie « *retrofit* » va nécessairement améliorer le plan d'affaires existant, alors que celle « *greenfield* » sera davantage indépendante :

- Pour l'unité de précipitation de lignine intégrée à l'usine :

Dans certains cas, il va y avoir l'avantage (a) de désengorger la bouilloire de récupération pour augmenter la production de pâte, (b) de produire de l'électricité pour remplacer celle achetée (ou de la vendre sur le réseau pour générer des revenus additionnels); et (c) de remplacer du combustible fossile, possiblement acheté pour le fonctionnement de l'usine (si une bouilloire auxiliaire ou le four à chaux sur place le permet). Mais, le risque est grand de déstabiliser l'équilibre énergétique et chimique de l'usine avec les nouveaux besoins en énergie et la modification du ratio Na/S. On pourrait observer une influence néfaste sur (a) la qualité de la pâte et (b) la viscosité de la liqueur, nuisant au bon fonctionnement de la bouilloire de récupération. Toutefois, le risque technologique va se restreindre, puisque la technologie aura déjà été éprouvée par plusieurs usines.

- Pour le procédé de mise en pâte solvant en parallèle de l'usine :

À première vue, le procédé est basé uniquement sur des produits à valeur ajoutée, généralement hors de la chaîne de valeur des produits traditionnels des P&P. Cependant, on peut imaginer des conditions dans lesquelles une interaction bénéfique avec le cœur du marché peut aussi avoir lieu. En effet, partons du principe qu'une usine kraft utilise principalement les résineux de la forêt locale; et vends à moindre coûts ou laisse dans la forêt les souches de feuillus. En implantant un procédé de mise en pâte Organosolv, l'usine va alors valoriser les feuillus;

améliorant les économies d'échelle globales pour la biomasse. Selon la mixité de la forêt, le bénéfice économique touchera donc aussi l'usine de pâte. Si les risques de marché des produits à valeur ajoutée semblent trop importants à court terme, il y a toujours l'option de valoriser les produits de manière énergétique, le temps de développer des marchés intéressants.

Flexibilité stratégique. Une différence primordiale se situe dans le but même du procédé de fractionnement de chaque technologie retenue. Dans le cas de la précipitation, l'emphase du procédé de fractionnement, est mise sur la qualité de la pâte; et on ne peut qu'essayer de trouver un compromis sur les propriétés de la lignine, en aval du procédé. Tandis qu'avec la mise en pâte Organosolv, on pourra décider d'ajuster les conditions en faveur des constituants les plus aptes à fournir des revenus à la compagnie, selon les conditions de marché. Dans une perspective future, il pourrait être intéressant de produire une lignine capable d'être utilisée dans la chimie fine, grâce à une forte pureté et des fonctionnalités très spécifiques. On voit que selon la vision stratégique à long terme de l'entreprise, tous les procédés de bioraffinerie ne sont pas égaux.

Evaluation de la prise de décision en fonction du risque. Dans un contexte favorable, les deux stratégies générées seraient donc en mesure (1) d'améliorer le cœur de métier dans une première phase d'implantation ; puis (2) de produire des produits à valeur ajoutée (ici, les résines phénoliques) dans une seconde phase d'expansion. Chaque compagnie va analyser les risques de la stratégie selon sa structure interne et ses objectifs ; puis juger de la performance du projet selon la culture de l'entreprise. On peut imaginer deux cas de figure :

1. Si une compagnie cherche à atteindre un seuil élevé de rentabilité du projet, elle va devoir entrer en compétition avec le marché. Le but sera donc de sécuriser son avantage compétitif, non plus en interne, mais en externe ; alors que d'autres concurrents pourraient bien arriver premiers au marché, et compromettre toute la stratégie mise en place. C'est là où des outils d'évaluation et de gestion supplémentaires vont s'assurer de la flexibilité et de la robustesse de la stratégie pour atténuer au maximum les risques.
2. D'un autre côté, si on imagine une compagnie forestière fortement intégrée verticalement, possédant un accès sécurisé à la biomasse forestière et produisant déjà des panneaux contreplaqués. Cette compagnie va alors améliorer ses performances économiques, sans avoir à faire face à la compétition externe. En effet, elle va pouvoir remplacer à l'interne une proportion du phénol, achetée pour la production de ses panneaux de bois, par la

lignine produite dans son usine ; réduisant ainsi ses coûts de production et améliorant sa compétitivité dans les produits de son portefeuille habituel. De cette manière, les risques de marché sont éliminés, et seuls les risques technologiques vont subsister ; mais seront moins complexes à gérer.

Ces observations se concrétisent dans la réalité industrielle; puisqu'on peut noter des analogies entre les deux types de compagnie précédemment définies, et des firmes existantes ayant investi dans l'extraction de lignine par précipitation de liqueur noire kraft pour produire des résines PF. Il s'agit de (1) soit des groupes multinationaux leaders dans leur secteur (Domtar en Amérique du Nord, Stora Enso dans les pays nordiques); ou (2) soit des entreprises moins importantes mais possédant une structure verticale fortement intégrée (West Fraser au Canada). Ces compagnies ont évalué le risque selon des critères qui leur sont propres, et ont déterminé être capables d'y faire face. Dans le premier cas, grâce à une sécurité financière qui leur permet de rapidement absorber de mauvaises performances économiques; ou dans le deuxième cas, avec des synergies créées entre les différentes filiales de la compagnie, qui vont limiter les coûts de mise en place de la nouvelle technologie et améliorer les performances du modèle d'affaires au complet.

6.1.2 Implémentation stratégique selon une approche par phases

Suite à l'application de la méthode proposée, on obtient une gamme de scénarios d'implantation selon l'assemblage des règles heuristiques empiriques et de design (suivant l'analyse technico-économique). En utilisant l'approche par phases, une stratégie originale a été développée à partir de l'étude de cas sur les résines phénoliques. Elle est illustrée sur la Figure 6-1, avec la représentation normalisée des risques technologique et de marché selon les phases d'implantation.

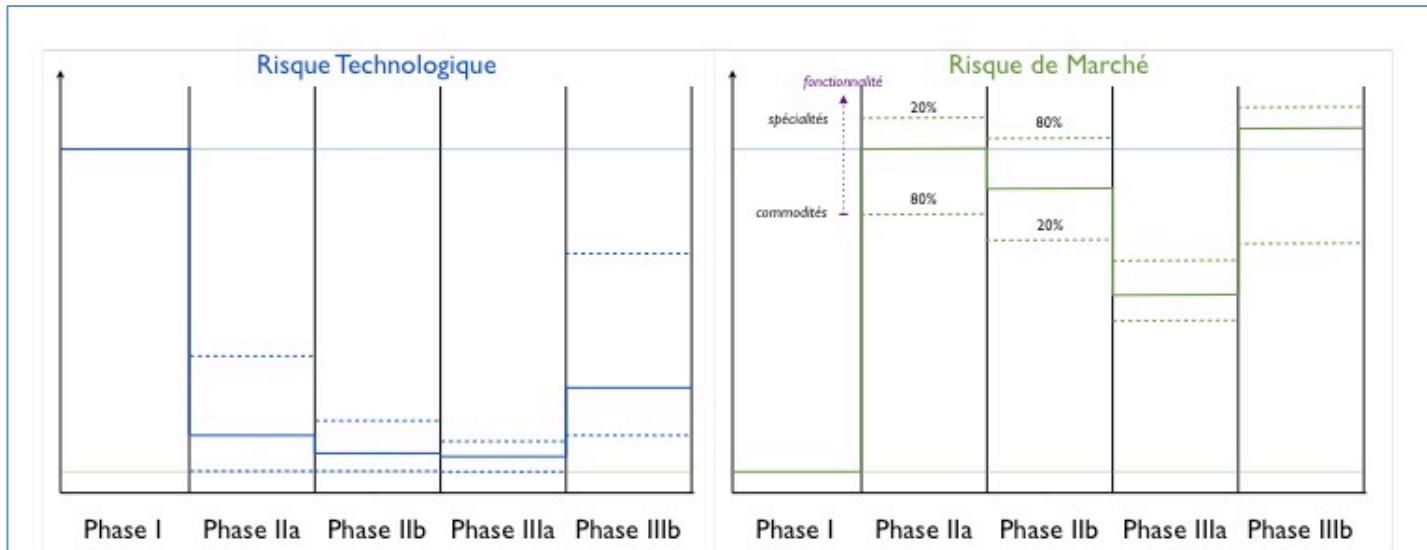


Figure 6-1: L'approche par phases appliquée pour implanter les stratégies de bioraffinage.

- Phase 1 :

L'implantation de la technologie de bioraffinage entraîne un risque technologique élevé, tandis que le risque de marché est faible, puisque la lignine est utilisée pour sa valeur énergétique principalement. À ce stade, un ou plusieurs partenariats sont mis en place pour (1) mieux caractériser la lignine dans le contexte industriel choisi, et (2) tester la lignine pour l'utilisation dans les résines PF. Des paramètres clés peuvent ensuite être ajustés pour obtenir la qualité requise du produit à valeur ajoutée.

- Phase 2a :

La phase de commercialisation est lancée. On a modélisé un exemple où 80% de la lignine serait écoulée sur des marchés de commodité pour limiter le risque de marché; tandis que 20% irait dans la vente de produits de spécialité, ici les résines. Le temps d'établir la relation avec le client peut être long mais progressivement, des accords sont signés et la stratégie programmée en amont se met en place. Une coentreprise peut naître avec un fabricant de résines et de panneaux contreplaqués afin de mieux contrôler la chaîne de valeur.

- Phase 2b :

Afin d'augmenter les marges, plus de produits à valeur ajoutée sont vendus dans les marchés de spécialité. Cela peut être le résultat (1) d'une meilleure performance de la lignine, suite à l'amélioration de ses fonctionnalités, progressivement maîtrisées pour substituer plus de phénol

dans les résines. Mais, cela peut aussi être une conséquence (2) de l'augmentation des parts de marché, une fois que notre produit a été déterminé fiable par de premiers partenariats fructueux, entraînant l'intérêt de nouveaux acheteurs potentiels.

- Phase 3a :

On réalise l'optimisation de notre nouveau modèle d'affaires; ce qui réduit les risques en général. Les possibles d'investissements à cette phase sont ciblés et vont apporter un bénéfice immédiat à l'usine : sa chaîne de valeur et logistique, et son intégration énergétique avec les technologies de bioraffinerie.

- Phase 3b :

Il s'agit d'une seconde vague d'évolution possible du modèle d'affaires. Si l'on avait implanté un procédé de précipitation de lignine en phase 1, des scénarios imaginables pourraient être :

- a. on a atteint la limite de précipitation de lignine kraft à l'usine; ou
- b. la demande s'est progressivement ouverte sur des nouvelles fonctionnalités de produit;

Si il y a des opportunités économiques, c'est un signe économique pour augmenter la capacité de production en lignine, soit (a) pour augmenter les parts de marché de la compagnie, ou soit (b) pour aller vers d'autres produits à valeur ajoutée avec des fonctionnalités non atteignables par la lignine kraft. Sachant que le procédé de précipitation de lignine va être limité en capacité d'extraction, on peut alors considérer l'option d'installer une autre technologie de mise en pâte solvant, en parallèle de l'usine à la phase 3b. Le risque ne sera plus aussi élevé que si l'implantation avait eu lieu en phase 1 puisque (a) la technologie Organosolv devrait être plus mature à ce moment là, (b) les marchés des dérivés à haute valeur ajoutée se seront probablement développés et seront moins incertains qu'actuellement, et (c) les compétences acquises avec l'implantation de l'unité de précipitation de lignine vont permettre de mieux caractériser la lignine Organosolv et d'en valoriser les fonctionnalités à travers la chaîne de valeur mise en place ou avec de nouveaux produits.

La mise en pâte solvant représente alors une opportunité pour les compagnies financièrement stables à la phase 3, qui souhaiteraient saisir une opportunité de marché pour devenir un leader dans certains produits dérivés de lignine. En comparaison, une compagnie tournée vers son

intégration verticale pour la fabrication de panneaux contreplaqués ne va pas nécessairement investir dans la mise en pâte solvant, sans être limitée par sa capacité en lignine kraft.

En construisant ces stratégies, il faut insister sur l'avantage perçu immédiatement sur le cœur de métier en phase 1, et la flexibilité de retourner à la phase précédente pour réajuster la tactique au besoin. Par la suite, au cas où les conditions de marché des produits traditionnels des P&P continuent de chuter ou que les marchés de la lignine commencent à faire leur apparition, l'intérêt de l'industrie pourrait se tourner plus favorablement vers la lignine et ses dérivés à valeur ajoutée dans le long terme.

6.1.3 Limites de la Méthode

Prise en compte d'un portefeuille de produits. Avec le bioraffinage de la lignine, on veut ultimement aller vers un portefeuille de produits pour la lignine; puisque les quantités de produits à valeur ajoutée à écouler sont pour le moment rapidement comblée par la production de quelques usines, et parfois même avec une partie de la production d'une seule usine. On peut imaginer que la méthode pourrait balancer plusieurs fonctionnalités à la fois pour gérer la construction d'un portefeuille; mais en attendant, il faudrait utiliser la méthode de manière itérative sur différents produits et recouper les conclusions pour trouver un compromis sur la technologie de bioraffinage à implanter en procédant par étapes comme pour la stratégie proposée au paragraphe précédent.

Manque de règles heuristiques disponibles. À l'heure actuelle, l'application de la méthode pour certains produits à valeur ajoutée nécessiterait d'importantes ressources matérielles et temporelles, qu'une compagnie seule aurait du mal à rapidement mettre en place. Dans un contexte précoce, la méthode peut toutefois servir de guide pour tâtonner vers les éléments critiques, aboutissant à la construction d'une stratégie. Déterminer les bonnes règles heuristiques et les leviers de contrôle des technologies devrait s'avérer moins fastidieux dans l'avenir, une fois que l'industrie aura accompli ces premières grandes avancées sur le marché. Une notion additionnelle qui pourrait être traitée dans des travaux futurs est la distinction entre règles heuristiques empiriques, issues d'expériences; et les règles heuristiques de design qui sont apparentées à la conception de la stratégies et identifiées par les analyses technico-économique et de sensibilité. De plus, l'analyse de sensibilité devrait permettre d'améliorer l'identification des risques dans la méthode proposée. Dans la littérature, il y a un manque évident de ce type de

règles heuristiques pour guider les industriels, et il serait intéressant de pouvoir définir un ensemble de règles heuristiques de design pour concevoir et comparer les stratégies de bioraffinage de la lignine. Aussi, l'émergence des procédés de bioraffinage de la lignine va engendrer un grand nombre d'informations en ce sens.

Une estimation qualitative, plutôt que quantitative Pour raffiner les stratégies définies, réaliser une analyse technico-économique est indispensable pour définir un avantage compétitif économique, et prendre en compte une plus large proportion des risques. Une telle activité avec un niveau de détail suffisant, couplé à une analyse de sensibilité, pourrait offrir un moyen de compléter les perspectives pour mieux définir et comparer les alternatives stratégiques. Or, cela demande de créer des scénarios technico-économiques, dans un contexte où les données (a) des développeurs de technologie ou (b) des marchés des produits de la lignine, sont encore floues. Pour le procédé de précipitation de lignine, les informations sur l'échelle commerciale sont relativement accessibles. Tandis que, pour le procédé de mise en pâte Organosolv, il y a des détails majeurs de la conception à préciser pour obtenir le même niveau de comparaison (notamment sur la récupération des différents grades de lignine et leurs propriétés). Un autre point est que les hypothèses et critères d'évaluation technico-économique vont varier d'une compagnie à l'autre. Les conclusions qualitatives seront plus facilement interprétables, mais ce sont souvent les conclusions quantitatives qui vont appuyer le choix d'investissement. Ainsi, ce travail est une fondation nécessaire pour, par la suite, parvenir à un meilleur emploi des outils de calcul appliqués aux stratégies de bioraffinage de la lignine. En outre, la méthode offre une contribution générale pour l'étude de scénarios à analyser par des évaluations technico-économiques; qui pourraient faire l'objet de travaux futurs.

6.2 Généralisation de la Méthode

Pour vérifier la généralisabilité de la méthode, voyons brièvement des données recueillies sur les fibres de carbone fabriquée à partir de lignine; et comment ces éléments pourraient être rattachés à la méthode définie dans ce mémoire.

Le marché des fibres de carbones est très prometteur; et de nombreuses sources de carbone sont sérieusement investiguées pour réduire les coûts et rendre ce matériel accessible à beaucoup plus

d'applications dans le futur. Comme l'indique la Figure 6-2, il s'agit d'une opportunité lucrative pour les P&P; puisque la lignine est sur la liste des meilleures options pour remplacer le précurseur PAN d'origine pétrochimique dans le procédé de transformation des fibres de carbone (voir la Figure 6-3).

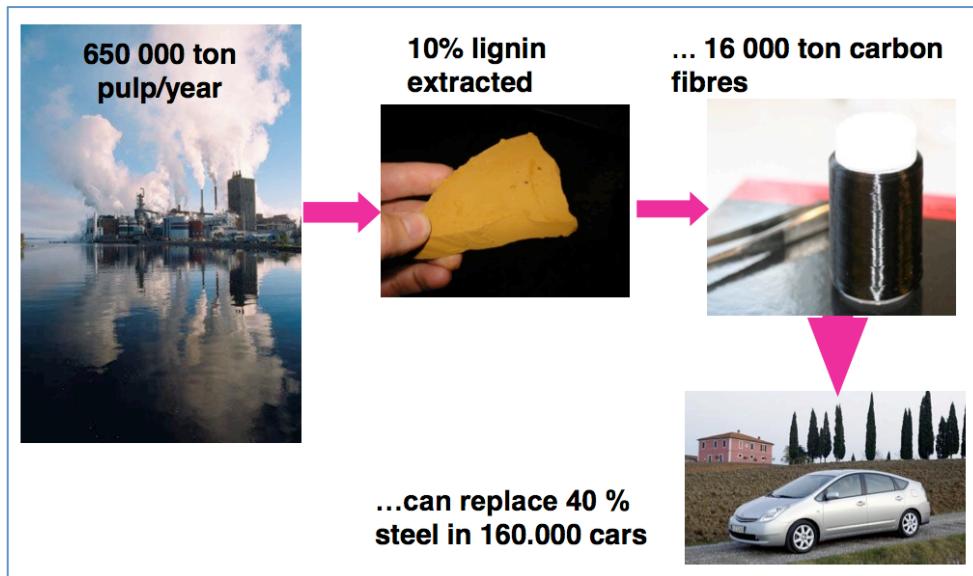


Figure 6-2: Opportunités prometteuses pour les fibres de carbones à base de lignine.

(Axegard 2011)

- **Éléments pour l'analyse de conception de produit:**

Les types de lignines pour les fibres de carbone. Dans les années 1960, une compagnie japonaise fabriquait déjà des fibres de carbone de faible qualité à partir de lignosulfonates. Depuis une dizaine d'années, les lignines Organosolv et kraft ont été investiguées pour être utilisées en remplacement du PAN. La littérature s'est diversifiée, et de grands efforts de R&D ont été effectués, notamment par un institut de recherche américain spécialisé, *Oak Ridge National Laboratory (ORNL)*. Et, certaines règles heuristiques ont été définies, dont on peut citer (Baker 2012; Norberg, Nordström et al. 2013; Yang, Christiansen et al. 2013) :

- Un taux de cendres et d'impuretés strictement inférieur à 1% est requis, nécessitant parfois des procédés de purification et de fractionnement de la lignine;

- Un fort poids moléculaire et une haute température de transition vitreuse améliorent fortement la possibilité de la lignine d'être transformée en fibre de carbone par le procédé de fusion.
- La lignine de résineux est difficilement fusible, mais son traitement thermique est plus rapide; et inversement pour la lignine de feuillus. Un mélange de lignine d'origine feuillus et résineux aide au procédé de filage par fusion.

Les connaissances avancent, mais sont encore incomplètes. Il existe un besoin de mieux caractériser l'impact des conditions thermiques lors de la transformation en fibre de carbone sur la structure de la lignine. Une initiative conseillée par l'ORNL est la réalisation d'un catalogue des types de lignines, des méthodes pour en faire un bon précurseur, et des propriétés mécaniques des fibres de carbone obtenues (Yang, Christiansen et al. 2013).

- **Éléments pour l'analyse de conception de procédé:**

Sélection du type de lignine. Pour le procédé de fusion, les tests donnent la lignine Organosolv comme étant la meilleure à ce jour; et sa pureté après extraction n'implique pas de devoir la purifier avant sa transformation. La lignine kraft est relativement moins chère à produire; mais des étapes de modification, aux coûts mal estimés à ce jour, sont nécessaires (Christiansen 2012). Aussi, un mélange de lignines d'origine de feuillus et de résineux semble présenter un avantage; et pour le moment, le procédé Organosolv n'est efficace que pour les feuillus, contrairement au procédé kraft. Il est donc difficile de discerner un avantage compétitif entre ces deux types de lignine.

Sélection du procédé de transformation. De plus, la définition de l'avantage compétitif technologique passe par le choix du procédé de transformation de la lignine. Dans le cas des fibres de carbone, la situation est très intéressante; puisqu'on trouve des compagnies ayant investi dans des directions opposées :

- les partenaires Zoltek et Weyerhaeuser réalisent des tests pour le filage humide (Husman 2012);
- tandis que, Innventia et Oak Ridge Center se concentrent sur le filage par fusion (Axegard 2011; Naskar 2011; Norberg, Nordström et al. 2013).

Il est probable que la lignine donne de meilleurs résultats avec un de ces procédés; or, les deux ne vont pas forcément mener aux mêmes propriétés mécaniques de fibre, et donc aux mêmes marchés de produits finaux.

- **Éléments à considérer pour l'analyse technico-économique:**

Bien qu'aucun avantage économique ne soit pour l'instant identifiable entre les différents types de lignine technique, il est possible d'en démontrer un par rapport au procédé en place actuellement. Le PAN représente 50% des coûts de production de fibres de carbone, et les experts affirment qu'une diminution des coûts serait corrélée avec une forte augmentation de la demande du marché (Smolarski 2012). Comme indiqué sur la Figure 6-3, la lignine ne permettra pas de diminuer de beaucoup les coûts du procédé de fabrication; en revanche, le coût d'achat pour la matière première serait considérablement réduit.

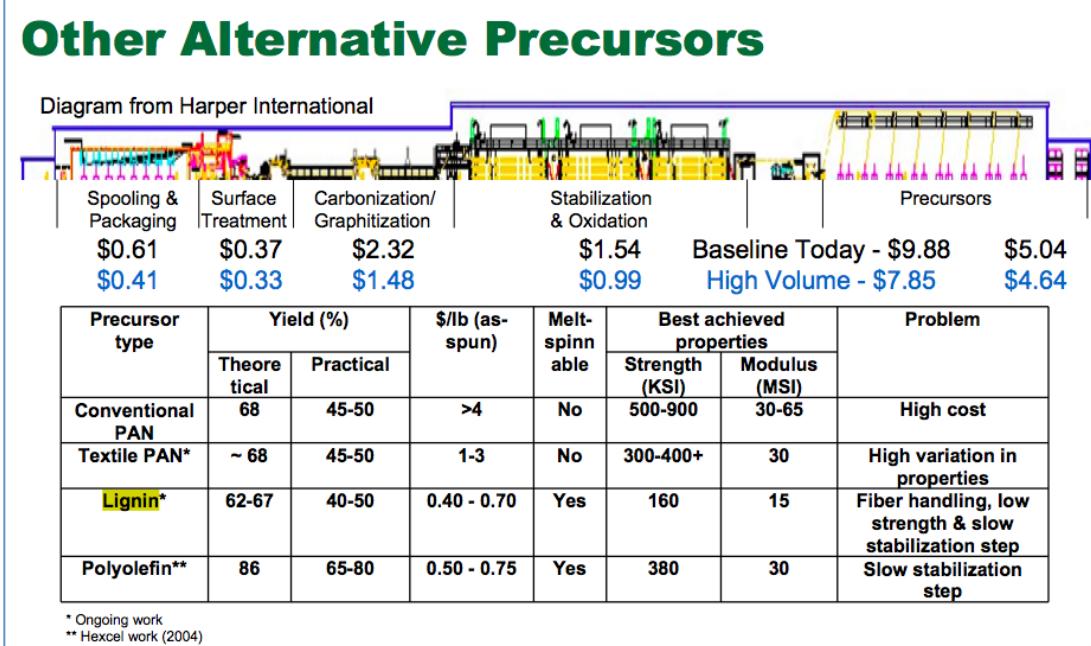


Figure 6-3: Coûts d'opérations pour la fabrication des fibres de carbones et propriétés mécaniques pour différents précurseurs.

(Naskar 2011)

Ainsi, la lignine aurait le potentiel de diminuer le prix moyen de vente des fibres de carbone de 18,000 \$/t à 9,000\$/t, baisse suffisante pour accéder aux nouveaux marchés identifiés. Le prix de 3000\$/t, estimé par ORNL pour produire les fibres de carbone à partir de lignine serait convenable pour respecter les futures prévisions, présentée sur la Figure 6-4.

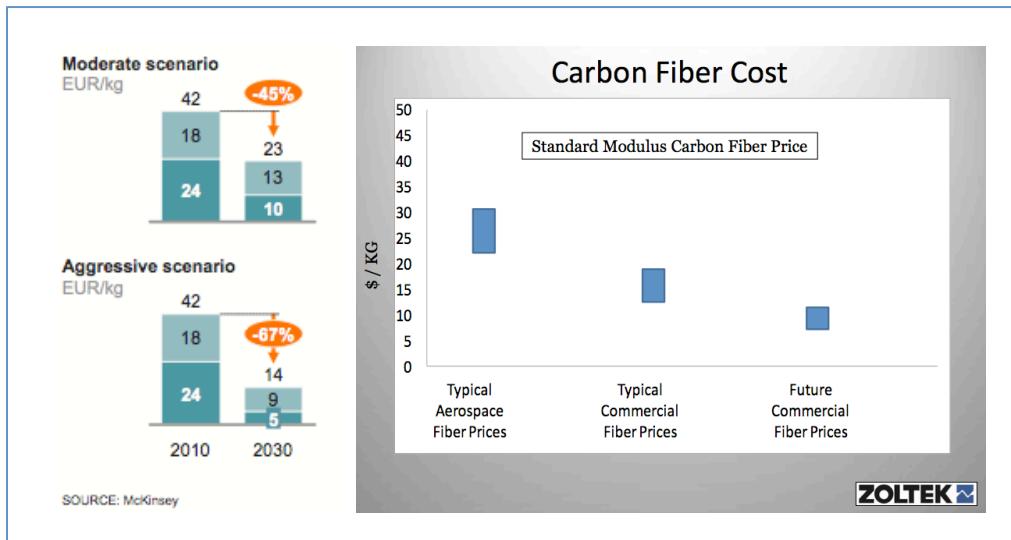


Figure 6-4: Évolution espérée du prix des fibres de carbone.

(Heuss, Muller et al. 2012; Husman 2012)

- **Éléments pour l'identification de certains risques de marché.**

Cependant, comme le montre la Figure 6-5, la fonctionnalité de la lignine n'est pas encore assez bonne pour atteindre les propriétés mécaniques requises par les marchés ciblés, spécialement de l'automobile (Yang, Christiansen et al. 2013). Le volume total du marché était d'environ 45,000 tonnes en 2011, réparti en 3 secteurs de marché distincts : aéronautique (17%), industriel (voiture, ingénierie civile et éolienne) (67%) et sport (16%). Et, il est estimé à 140,000 tonnes en 2020 (Smolarski 2012). En conséquence, la lignine pourrait trouver des applications dans les équipements sportifs (raquette, cadre de vélo, sport nautique) à plus court terme. Le marché est plus restreint, et son expansion moins forte que pour d'autres applications industrielles; mais cela pourrait aider à générer des revenus pour continuer à alimenter la R&D vers de meilleures propriétés mécaniques pour le marché des transports. Pour le moment, d'autres barrières que

celles inhérentes aux coûts peuvent exister : le marché de l'automobile ou de l'aéronautique font l'objet de réglementations strictes sur les normes de sécurité, qui prolongent l'introduction de nouveaux matériaux sur plusieurs années.

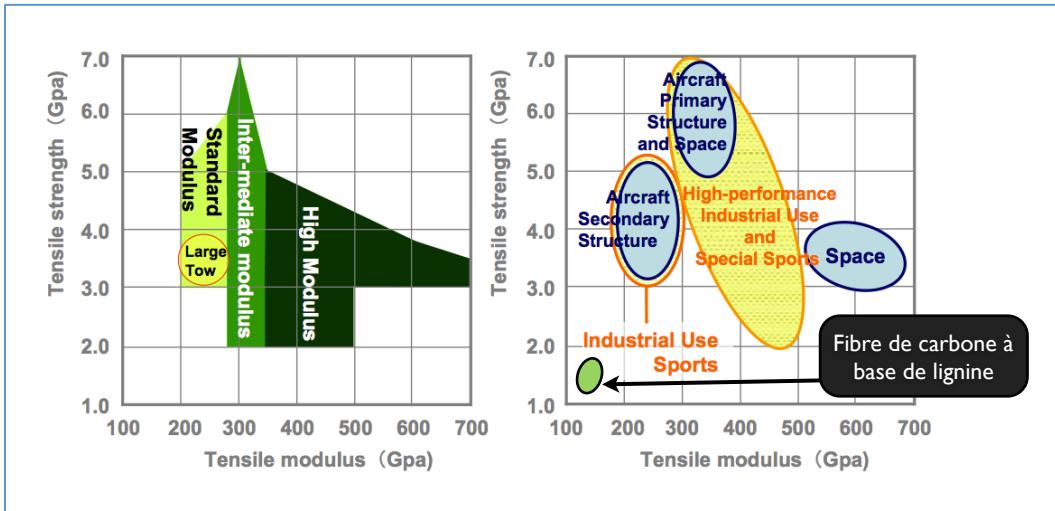


Figure 6-5: Propriétés mécaniques des différents secteurs du marché des fibres de carbone.

dérivé de (Kamiura 2008)

Finalement, on retrouve donc des analogies avec les résines PF pour les parts de marché. L'incertitude sur les propriétés mécaniques des fibres de carbone à base de lignine ne permettra sûrement pas d'avoir accès à tout type de marché. Mais, progressivement les qualités mécaniques, tout comme le degré de substitution du phénol, va être augmenté, améliorant ainsi les performances de rentabilité économique et de diversification du portefeuille de produits de la lignine. Cet aperçu sur les fibres carbone, confirme les recommandations décrites dans ce mémoire à la fois pour rechercher des règles heuristiques essentielles au développement de stratégies compétitives de bioraffinage de la lignine. En conclusion, la méthode semble applicable à divers produits à valeur ajoutée basés sur la lignine.

CONCLUSION

En conclusion de cette étude, malgré des barrières technologiques toujours présentes, un bon nombre de facteurs sont présentement en faveur du développement des bioraffineries:

1. La hausse constante du prix des ressources fossiles et la confirmation de cette tendance pour les années futures (Huber and Corma 2007; Cherubini and Strømman 2011).
2. La biomasse est la matière première riche en carbone présente en plus grande quantité sur Terre (Cherubini and Strømman 2011).
3. La prise de conscience de la situation environnementale critique et la possibilité d'obtenir des alternatives renouvelables grâce à la biomasse (Popa and Volf 2006; Cherubini and Strømman 2011).

À court terme, il a été jugé possible de remplacer 10% à 15% des produits chimiques basés sur les ressources fossiles, alors que les composés azotés ou sans oxygène pourraient commencer à être remplacés d'ici 10 à 20 ans (Cherubini and Strømman 2011). Afin de saisir ces opportunités, des recommandations pour bâtir des règles heuristiques, indispensables au développement du secteur industriel de la lignine, ont été soumises.

Contribution. La contribution majeure se situe dans l'établissement d'une méthode systématique appliquée au contexte actuel du bioraffinage de la lignine. La méthode a été évaluée en sélectionnant un produit à valeur ajoutée prometteur pour la lignine, les résines phénoliques. Grâce au recouplement d'informations provenant de la littérature et du savoir-faire d'experts industriel, l'assemblage d'heuristiques empiriques a permis de réaliser des analyses de conception de produit et de procédé. Avec le temps, les données servant à alimenter la méthode vont être amenées à changer rapidement; cependant la méthode reste valide, et un meilleur niveau d'information ne pourra mener qu'à une meilleure évaluation des stratégies de bioraffinage. Bien que dans l'étude de cas, c'est le choix du produit ciblé qui est le point de départ de la méthode, on pourrait imaginer que le point de départ puisse être la sélection d'un procédé de bioraffinerie dont on veut déterminer une gamme de produits prometteurs associés en utilisant les règles heuristiques empiriques disponibles. Précisons que dans le contexte actuel, les informations sur les défis rencontrés et les expériences réalisées évoluent rapidement; donc plusieurs itérations sont à prévoir sur les analyses de conception jusqu'à valider les stratégies identifiées. Par, pour la

suite les stratégies passant le stade de validation, une évaluation technico-économique préliminaire, couplée à une analyse de sensibilité pourrait apporter l'identification de règles heuristiques de design, spécifiques au contexte industriel de l'étude. Finalement, l'identification des risques sur le produit, le marché et les considérations économiques complète la méthode avant de passer à l'utilisation d'outil de gestion du risque et d'implémentation de la stratégie de bioraffinage sélectionnée.

Travaux futurs. L'aspect traité de la méthode s'est concentré sur la caractérisation qualitative de la stratégie, vu la vaste littérature à traiter pour en dégager des règles heuristiques. Un travail futur pourrait être de créer les scénarios technico-économiques pour mieux quantifier l'avantage économique des stratégies identifiées. La difficulté pourrait être de comparer deux technologies à des stades différent de maturité. Des outils complémentaires de conception préliminaire, comme les courbes d'expérience technologique, seraient envisageables.

En ce qui concerne les informations alimentant la méthode proposée dans ce mémoire, il est recommandé de mettre en place des moyens d'obtenir de meilleures règles heuristiques; par l'utilisation d'approches plus systématiques sur les mesures et tests effectués. À ce jour, les développeurs de technologies étaient plutôt axés sur une conception à l'échelle commerciale de leurs procédés. Désormais, des lignines techniques sont disponibles et leurs quantités sont en voie d'augmenter considérablement, en Amérique du Nord et en Europe. Une phase orientée vers l'optimisation des propriétés de la lignine peut maintenant commencer afin de cibler des fonctionnalités permettant à la lignine d'être utilisée dans des produits à valeur ajoutée. Il y a donc de fortes chances que la croissance du secteur industriel de la lignine soit rapide dans les années à venir.

BIBLIOGRAPHIE

- Adler, E. (1977). "Lignin chemistry—past, present and future." Wood Science and Technology **11**(3): 169-218.
- Araújo, J. (2008). Production of vanillin from lignin present in the Kraft black liquor of the pulp and paper industry. PhD, University of Porto.
- Axegard, P. (2011). Carbon Fibres from Lignin - Lignin Replaces Oil and Steel. 7th FTP Conference.
- Axegaord, P. (2007). Lignin from Black Liquor - a Valuable Fuel and Chemical Feedstock. PIRA Biorefinery Conference.
- Baker, F. S. (2012). Low Cost Carbon Fiber from Renewable Resources.
- Batsy, D., C. Solvason, et al. (2012). Product Portfolio Selection and Process Design for the Forest Biorefinery. Integrated Biorefineries, CRC Press: 3-36.
- Bécue, J.-P. (2009). Adhésifs pour le collage industriel du bois, Editions T.I.
- Boeriu, C. G., D. Bravo, et al. (2004). Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy, Elsevier.
- Brunow, G. (2005). Methods to Reveal the Structure of Lignin. Biopolymers Online, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Calvo-Flores, F. G. and J. A. Dobado (2010). "Lignin as Renewable Raw Material." ChemSusChem **3**(11): 1227-1235.
- Carbolea. "Risks." 2014, from <http://www.carbolea.ul.ie/risks.php> - Documents.
- Çetin, N. S. and N. Özmen (2002a). "Use of organosolv lignin in phenol-formaldehyde resins for particleboard production: I. Organosolv lignin modified resins." International Journal of Adhesion and Adhesives **22**(6): 477-480.
- Çetin, N. S. and N. Özmen (2002b). "Use of organosolv lignin in phenol-formaldehyde resins for particleboard production: II. Particleboard production and properties." International Journal of Adhesion and Adhesives **22**(6): 481-486.
- Çetin, N. S. and N. Özmen (2003). "Studies on Lignin-Based Adhesives for Particleboard Panels." Turk. J. Agric. For. **27**(3): 183-189.
- Chambost, V., R. Eamer, et al. (2007). "Systematic Methodology For Identifying Promising Forest Biorefinery Products." Pulp & Paper Canada **108**(6): 113-118.
- Cheng, S., I. D'Cruz, et al. (2011). "Use of biocrude derived from woody biomass to substitute phenol at a high-substitution level for the production of biobased phenolic resol resins." Journal of Applied Polymer Science **121**(5): 2743-2751.
- Cheng, S., Z. Yuan, et al. (2012). "Synthesis of biobased phenolic resins/adhesives with methylolated wood-derived bio-oil." Journal of Applied Polymer Science **126**(S1): E431-E441.
- Cheng, S., Z. Yuan, et al. (2013). "Highly Efficient De-polymerization of Organosolv Lignin Using a Catalytic Hydrothermal Process and Production of Phenolic resins/Adhesives

- with the Depolymerized Lignin as a Substitute for Phenol at a High Substitution Ratio." Industrial Crops and Products **44**(0): 315-322.
- Cherubini, F. and A. H. Strømman (2011). "Chemicals from lignocellulosic biomass: opportunities, perspectives, and potential of biorefinery systems." Biofuels, Bioproducts and Biorefining **5**(5): 548-561.
- Christian, D. (2008). Mapping et panorama du bioraffinage en EU.
- Christiansen, G. (2012). Update on the “First Commercial LignoBoost TM Project” at Domtar Plymouth NC. International BioEnergy Conference, Prince George.
- Conrad, J. (2000). Ecologically Sound Pulp Production: How the Interaction of World Market Conditions, Corporate Capability and Environmental Policy Determines Success and Failure of Environmental Innovations, Forschungsstelle für Umweltpolitik (FFU), Freie Universität Berlin.
- Da Silva, C. G., F. Oliveira, et al. (2012). "Composites from a forest biorefinery byproduct and agrofibers: Lignosulfonate-phenolic type matrices reinforced with sisal fibers." TAPPI **11**(9): 41-49.
- de Wild, P. J., R. R. van der Laan , et al. (2010). Thermolysis of Lignin for Value-added Products. XV Meeting of the International Humic Substances Society, Tenerife, Canary Islands, Spain.
- Delmas, G.-H. (2011). La Biolignine: Structure et Application à l’élaboration de résines époxy, Université de Toulouse.
- Delmas, M. (2011). La Bioraffinerie Lignocellulosique. BioEnergySud.
- Diffo, C. and P. R. Stuart (2013). Economically-viable Lignin-based Biorefinery. Forest Biorefinery Symposium, 2013 CSChE Conference, Fredericton, NB.
- Doherty, W. O. S., P. Mousavioun, et al. (2011). "Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers." Industrial Crops and Products **33**(2): 259-276.
- Donmez Cavdar, A., H. Kalaycioglu, et al. (2008). "Some of the properties of oriented strandboard manufactured using kraft lignin phenolic resin." Journal of Materials Processing Technology **202**(1-3): 559-563.
- Ed de Jong, A. H., Patrick Walsh, and Maria Wellisch (2012). Bio-based Chemicals - Value Added Products from Biorefineries, IEA Bioenergy.
- Ek, M. (2005). The Status Of Applied Lignin Research, Processum Technology Park AB. **Report No. 2**.
- Ek, M., G. r. Gellerstedt, et al. (2009). Lignin. Pulp and Paper Chemistry and Technology - Wood Chemistry and Wood Biotechnology. **1**: pp 121-145.
- El Mansouri, N.-E. and J. Salvado (2007). "Analytical methods for determining functional groups in various technical lignins." Industrial Crops and Products **26**(2): 116-124.
- El Mansouri, N.-E. and J. Salvadó (2006). "Structural characterization of technical lignins for the production of adhesives: Application to lignosulfonate, kraft, soda-anthraquinone, organosolv and ethanol process lignins." Industrial Crops and Products **24**(1): 8-16.

- El Mansouri, N.-E., Q. Yuan, et al. (2011). "Characterization of Alkaline Lignins for Use in Phenol-Formaldehyde and Epoxy Resins." *BioResources* **6**(Issue 3): 16.
- El Mansouri, N. E., A. Pizzi, et al. (2007). "Lignin-based polycondensation resins for wood adhesives." *Journal of Applied Polymer Science* **103**(3): 1690-1699.
- Freudenberg, K. (1959). "Biosynthesis and Constitution of Lignin." *Nature* **183**(4669): 1152-1155.
- Gasser, C., G. Hommes, et al. (2012). "Multi-catalysis reactions: new prospects and challenges of biotechnology to valorize lignin." *Applied Microbiology and Biotechnology* **95**(5): 1115-1134.
- Gaudreault, R. (2014). *Innovation: The Attitude of Altitude to Raise Biorefinery at the Summit*. Paperweek Canada 2014, Montreal.
- Glasser, W. G. (1999). Classification of Lignin According to Chemical and Molecular Structure. *Lignin: Historical, Biological, and Materials Perspectives*, American Chemical Society. **742**: 216-238.
- Glasser, W. G., Saraf, Vasudev P., Rials, Timothy G., Kelley, Stephen S., Ward, Thomas C. (1985). Prospect Of Engineering Materials From Lignin. *International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*. Vancouver, BC, Canada.
- Gooding, C. H. (2012). *Comparison of the LignoBoost and SLRPLignin Recovery Processes*. TAPPI International Bioenergy & Bioproducts Conference, Savannah, GA.
- Gosselink, R. J. A. (2011). *Lignin as a renewable aromatic resource for the chemical industry*. PhD, Wageningen University.
- Gosselink, R. J. A. (2011b). *Lignin for Binders and Chemicals*. International Biomass Valorisation Congress.
- Gosselink, R. J. A., A. Abacherli, et al. (2004). "Co-ordination network for lignin—standardisation, production and applications adapted to market requirements (EUROLIGNIN)." *Industrial Crops and Products* **20**: 121-129.
- Gosselink, R. J. A., A. Abacherli, et al. (2004). "Analytical protocols for characterisation of sulphur-free lignin." *Industrial Crops and Products* **19**(3): 271-281.
- Gosselink, R. J. A., M. H. B. Snijder, et al. (2004). *Characterisation and application of NovaFiber lignin*, Elsevier.
- Hannus, M., M. Björk, et al. (2012). Process For Production Of Precipitated Lignin From Black Liquor and Precipitated Lignin Produced By The Process. S. E. Oyj. Finland: 20.
- Harkin, J. M. (1969). *Lignin and its uses*.
- Hatakeyama, H. H., T. (2009). Lignin Structure, Properties, and Applications. *Advances in Polymer Science - Biopolymers - Lignin, Proteins, Bioactive Nanocomposites*. Springer-Verlag. **232**: pp 1-63.
- Heuss, R., N. Muller, et al. (2012). Lightweight, heavy impact, McKinsey & Company.

- Holladay, J. E., J. F. White, et al. (2007). Top Value-Added Chemicals from Biomass - Volume II—Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin: Medium: ED; Size: PDFN.
- Hu, L., H. Pan, et al. (2011). "Methods To Improve Lignin's Reactivity As a Phenol Substitute And As Replacement For Other Phenolic Compounds: A Brief Review." *BioResources* **6**(3): 1.
- Huber, G. W. and A. Corma (2007). "Synergies between bio- and oil refineries for the production of fuels from biomass." *Angewandte Chemie - International Edition* **46**(38): 7184-7201.
- Husman, G. (2012). *Carbon Fiber Composites - Low Cost Materials & Manufacturing Options*.
- Hytönen, E. and P. R. Stuart (2012). Technoeconomic Assessment and Risk Analysis of Biorefinery Processes. *Integrated Biorefineries*, CRC Press: 59-92.
- Janssen, M., V. Chambost, et al. (2008). "Successful Partnerships for the Forest Biorefinery." *Industrial Biotechnology* **4**(4): 352-362.
- Joffres, B., D. Laurenti, et al. (2013). "Thermochemical Conversion of Lignin for Fuels and Chemicals: A Review." *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP Energies nouvelles* **68**(4): 753-763.
- Kamiura, M. (2008). *Toray's Strategy for Carbon Fiber Composite Materials*. 3rd IT-2010 Strategy seminar.
- Kamm, B., C. Hille, et al. (2010). "Green biorefinery demonstration plant in Havelland (Germany)." *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* **4**(3): 253-262.
- Kamm, B. and M. Kamm (2004). "Principles of biorefineries." *Applied Microbiology and Biotechnology* **64**(2): 137-145.
- Kamm, B. and M. Kamm (2007). Biorefineries – Multi Product Processes. *White Biotechnology*. R. Ulber and D. Sell, Springer Berlin Heidelberg. **105**: 175-204.
- King, D. (2010). The Future of Industrial Biorefineries. T. W. E. Forum.
- Koen, B. V. (1985). "Definition of the Engineering Method."
- Kouisni, L., P. Holt-Hindle, et al. (2012). "The LignoForce System: A New Process For The Production Of High-Quality Lignin From Black Liquor." *Journal of Science & Technology for Forest Products and Processes* **2**(4).
- Lehnen, R. (2009). *Utilization of Lignin as Polymeric Material* 17th European Biomass Conference.
- LigniMatch (2010). Future Use Of Lignin In Value Added Products - A Roadmap For Possible Nordic/Baltic Innovation.
- Lignoworks. "What is Lignin?", 2014, from <http://www.lignoworks.ca/content/what-lignin>.
- Lora, J. H. and W. G. Glasser (2002). "Recent Industrial Applications of Lignin: A Sustainable Alternative to Nonrenewable Materials." *Journal of Polymers and the Environment* **10**(1-2): 39-48.
- Mancera, C., N.-E. El Mansouri, et al. (2011a). "The suitability of steam exploded *Vitis vinifera* and alkaline lignin for the manufacture of fiberboard." *BioResources* **6**(4): 4439-4453.

- Mancera, C., N.-E. El Mansouri, et al. (2011b). "The effect of lignin as a natural adhesive on the physico-mechanical properties of *Vitis vinifera* fiberboards." *BioResources* **6**(3): 2851-2860.
- Maziero, P., M. d. O. Neto, et al. (2012). "Structural features of lignin obtained at different alkaline oxidation conditions from sugarcane bagasse." *Industrial Crops and Products* **35**(1): 61-69.
- Monteil Rivera, F. (2012). Lignine: Chimie et Applications.
- Naskar, A. K. (2011). Developing Low Cost Carbon Fiber for Automotive Lightweight Composites. The Council for Chemical Research 32nd Annual Meeting Dearborn, MI.
- NNFCC (2009). Marketing Study For Biomass Treatment Technology.
- Norberg, I., Y. Nordström, et al. (2013). "A new method for stabilizing softwood kraft lignin fibers for carbon fiber production." *Journal of Applied Polymer Science* **128**(6): 3824-3830.
- Öhman, F., H. Theliander, et al. (2006). Method For Separating Lignin From Black Liquor. S.-P. AB: 18.
- Pandey, M. P. and C. S. Kim (2011). "Lignin Depolymerization and Conversion: A Review of Thermochemical Methods." *Chemical Engineering & Technology* **34**(1): 29-41.
- Plastics, N. "Bakelite." 2014, from <http://www.nimrodplastics.com.au/product-bakelite.htm>.
- Popa, V. I. and I. Volf (2006). "Green Chemistry And Sustainable Development" *Environmental Engineering and Management Journal* **5**(4): 545-558.
- Ragauskas, A. J. (2013). "Basics of Kraft Pulping." Retrieved June 25th, 2013, from http://www.ipst.gatech.edu/faculty/ragauskas_art/ragauskas_tech_reviews.html - Biorefining.
- Ragauskas, A. J. (2013). Lignin Applications - Brief Overview.
- Ragauskas, A. J. (2013). Typical H:G:S Ratio for Lignin from Biomass. Technical reviews: Lignin. I. f. P. S. a. Technology.
- Rajni, H.-K. (2010). Biorefineries- A Path to Sustainability? *CGIAR Science Forum 2009*. C. Science. Wageningen, Netherlands. **50**: S152 - S156.
- Ralph, J. (1999). "Lignin Structure : Recent Developments."
- Ralph, J., G. Brunow, et al. (2001). Lignins. *eLS*, John Wiley & Sons, Ltd.
- Rushton, M. (2012). Bio-chemicals and Bio-products The New Focus of Biorefining. CanBio Annual Conference, Vancouver, BC.
- Rushton, M. (2012). Incorporation of Lignin into Chemicals and Materials of Interest to the Auto Sector. Ontario BioAuto Council Lignin Conference, Toronto, ON.
- Sanden, B. and K. Pettersson (2013). Systems Perspectives On Biorefineries, Chalmers University of Technology.
- Seider, W. D., J. D. Seader, et al. (2008). Product and Process Design Principles: Synthesis, Analysis and Design.

- Sjöholm, E., F. Aldaeus, et al. (2013). "Round Robins of lignin samples - Part 2: Thermal properties."
- Smolarski, N. (2012). High-Value Opportunities for Lignin: Unlocking its Potential, Frost & Sullivan.
- Stewart, D. (2008). Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics. **27**: 202-207.
- Stuart, P. R. and M. El-Halwagi (2012). Integrated Biorefineries: Design, Analysis, and Optimization.
- T.I. (2013). PF : élaboration et propriétés.
- Tejado, A., C. Peña, et al. (2007). "Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis." Bioresource Technology **98**(8): 1655-1663.
- The International Lignin Institute. (2013). Retrieved October 2013, 2013, from <http://www.ilignin.com/activities/activities.php>.
- Toledano, A. (2012). Lignin Extraction, Purification and Depolymerization Study. PhD, Universidad del País Vasco.
- Toledano, A. (2012). Lignin Extraction, Purification and Depolymerization Study, Universidad del País Vasco.
- VanCaesele, S. (2013). LignoForce - Lignin Recovery from the Kraft Pulping Process.
- Vishtal, A. and A. Kraslawski (2011). "Challenges in industrial applications of technical lignins." BioResources **6**(3): 3547-3568.
- Wallmo, H. and C. t. högskola (2008). Lignin Extraction from Black Liquor: Precipitation, Filtration and Washing, Chalmers University of Technology.
- Wallmo, H., T. Richards, et al. (2009). An investigation of process parameters during lignin precipitation from kraft black liquors: A step towards an optimised precipitation operation. **24**: 158-164.
- Wang, M., M. Leitch, et al. (2009a). "Synthesis of phenol-formaldehyde resol resins using organosolv pine lignins." European Polymer Journal **45**(12): 3380-3388.
- Wang, M., M. Leitch, et al. (2009b). "Synthesis of bio-Based Phenol-Formaldehyde Resol Resins Isung Softwood-Derived Lignins." European Polymer Journal **45**(12): 3380-3388.
- Wang, M., M. Leitch, et al. (2009c). "Synthesis of phenolic resol resins using cornstalk-derived bio-oil produced by direct liquefaction in hot-compressed phenol-water." Journal of Industrial and Engineering Chemistry **15**(6): 870-875.
- Werpy, T. and G. Petersen (2004). Top Value Added Chemicals from Biomass: Volume I -- Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas. Other Information: PBD: 1 Aug 2004: Medium: ED; Size: 76 pp. pages.
- Wertz, J.-L. (2012). Obtention de la lignine et/ou de composés aromatiques dans les bioraffineries lignocellulosiques, Valbiom - Gembloux Agro-Bio Tech.

- Xu, C. (2013). Achieving high phenol replacement using lignin and sawdust in production of bio-based PF resins and adhesives.
- Xu, C. and M. Leitch (2010). Production of Bio-phenols and Phenolic Resins/Adhesives from Agricultural and Forest Biomass. Bio-economy Research Highlights Day,, Guelph, Ontario, Canada.
- Yang, J., K. Christiansen, et al. (2013). Renewable, Low-Cost Carbon Fiber for Lightweight Vehicles: Summary Report, U.S. Department of Energy.
- Zakzeski, J., P. C. A. Bruijnincx, et al. (2009). "The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals."
- Zhang, X., M. Tu, et al. (2011). "Routes to Potential Bioproducts from Lignocellulosic Biomass Lignin and Hemicelluloses." BioEnergy Research 4(4): 246-257.