

Titre: Développement d'une méthodologie de sélection de produits chimiques dérivés des hémicelluloses issues du bois
Title: [chimiques dérivés des hémicelluloses issues du bois](#)

Auteur: François Zasieczny
Author: [François Zasieczny](#)

Date: 2017

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Zasieczny, F. (2017). Développement d'une méthodologie de sélection de produits chimiques dérivés des hémicelluloses issues du bois [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.
Citation: <https://publications.polymtl.ca/2474/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/2474/>
PolyPublie URL: <https://publications.polymtl.ca/2474/>

Directeurs de recherche: Michel Perrier, & Mariya Marinova
Advisors: [Michel Perrier](#), [Mariya Marinova](#)

Programme: Génie chimique
Program: [Génie chimique](#)

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

DÉVELOPPEMENT D'UNE MÉTHODOLOGIE DE SÉLECTION DE PRODUITS
CHIMIQUES DÉRIVÉS DES HÉMICELLULOSES ISSUES DU BOIS

FRANÇOIS ZASIECZNY

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

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

FÉVRIER 2017

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

DÉVELOPPEMENT D'UNE MÉTHODOLOGIE DE SÉLECTION DE PRODUITS
CHIMIQUES DÉRIVÉS DES HÉMICELLULOSES ISSUES DU BOIS

présenté par : ZASIECZNY François

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

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

M. LEGROS Robert, Ph. D., président

M. PERRIER Michel, Ph. D., membre et directeur de recherche

Mme MARINOVA Mariya, Ph. D., membre et codirectrice de recherche

M. TAVARES Jason-Robert, Ph. D., membre

DÉDICACE

À mes parents et à ma sœur.

REMERCIEMENTS

Avant toute chose, je tiens à remercier bon nombre de personnes m'ayant aidé, de près ou de loin, à mener à bien ce projet.

En premier lieu j'aimerais remercier mes directeurs de recherche, le professeur Michel Perrier et Mariya Marinova, ainsi que mes superviseurs Tom Browne et Robert Legros pour leur encadrement, leurs conseils, leur confiance en moi, pour m'avoir permis de développer une passion pour la bioéconomie et d'aller présenter mes travaux dans des conférences. Un remerciement spécial s'impose envers Mariya pour m'avoir donné l'opportunité d'enseigner.

Merci au professeur Jean Paris pour ses bon mots et pour avoir gardé un œil bienveillant sur notre groupe de recherche.

Merci à mes collègues de bureau (Hana, Tatiana, Radia, Sourour, Ju, Miyuru, Moye, Maryam) et aux stagiaires (Irina, Alexa, Anna, Johannes, Selçuk, Haman, Laurence, Nabila et Fabrice) pour les bons moments passés au bureau et en dehors, pour leurs conseils et leur soutien.

Merci à mon meilleur ami, Charles, pour son soutien sans faille, ses élans de remotivation, pour nos aventures nocturnes dans Montréal et pour m'avoir poussé à faire des semi-marathons. Merci également à Manel, mon autre *partner in crime*, pour ses encouragements constants, sa bonne humeur et pour les sorties au Korova.

Merci à Ève et Pierre, ma deuxième famille, pour m'avoir aidé à m'installer au Québec, pour les anniversaires et les fêtes de fin d'année passées ensemble.

Merci à mes amis de lycée Olivier et Ludovic (sans oublier leurs blondes!) pour leur accueil à chacun de mes retours dans le Pas-de-Calais. Il me fera un grand plaisir de vous retourner la pareille lorsque vous viendrez au Québec.

Je remercie mes collègues de chez Nespresso pour leur bonne humeur, leurs encouragements, leur œil extérieur sur mon projet, sans oublier les innombrables apéros.

Un merci incommensurable à mes parents Patrick et Evelyne pour m'avoir laissé saisir l'opportunité d'étudier à Montréal et pour les sacrifices que vous avez faits depuis toujours afin de me réservier le meilleur avenir possible. Les mots me manquent pour vous montrer à quel point

je suis reconnaissant, être le meilleur fils possible et vous rendre fiers à chaque jour n'est qu'une infime partie de ce que je peux vous retourner en comparaison de tout ce que vous avez pu faire pour moi.

Merci à ma sœur Claire, pour ses appels Skype, son partage de connaissances, sa curiosité infinie sur tout et sur rien, et pour avoir étalé sa science sur les points du projet traitant de biologie.

Merci à Carol-Ann, ma « plus un » pour ses appels téléphoniques interminables, sa bonne humeur permanente, son soutien sans faille, sa curiosité et ses histoires incompréhensibles de « pairing », « bloc » et « réserve » à l'autre bout du pays. Je vous aime ma *petite petite madame*!

Enfin, à tous ceux que j'ai pu oublier de mentionner et qui ont pu m'encourager de près ou de loin, je vous remercie chaleureusement.

RÉSUMÉ

Ce projet a permis de développer une méthodologie de sélection des produits biobasés dérivés des hémicelluloses issues du bois à partir d'une revue des critères établis par le *U.S. Department of Energy*, dont une partie a été sélectionnée puis améliorée par ajout de critères additionnels spécifiques au contexte de reconversion de l'industrie canadienne des pâtes et papiers. Les critères établis pour la nouvelle méthodologie ont pu être catégorisés (compétition avec les dérivés pétrochimiques, maturité technologique, taille du marché et prix, obtention directe à partir de sucres, critères économiques et critère environnemental).

Suite au développement de la méthodologie, une sélection des sept produits les plus prometteurs pour leur production dans des bioraffineries forestières a été effectuée (1,4-butanediol, n-butanol, isobutanol, acide succinique, furfural, isoprène, xylitol/arabitol).

Deux études de cas comparant la production du butanol à celle de l'acide succinique ont été réalisées par la suite afin de déterminer leur prix en sortie de bioraffinerie ainsi que leur rentabilité en s'alignant sur le prix de leur équivalent pétrochimique. Dans le cas du butanol, la voie biosourcée n'est pas rentable à l'échelle d'une bioraffinerie forestière seule. Dans le cas de l'acide succinique, qui est un produit plus niché mais à plus haute valeur ajoutée, les critères économiques imposés sont remplis et la vente du produit biosourcé à un prix inférieur à celui de son équivalent fossile peut même être envisagée. L'évaluation de l'empreinte carbone de la chaîne de transformation des deux produits a également permis de démontrer que la vente de crédits carbone peut être envisagée pour chacun d'entre eux.

Enfin, des études de sensibilité ont été menées afin de déterminer la capacité des bioraffineries à résister aux aléas économiques. Alors qu'aucun critère économique n'est rempli pour la production du butanol, ils se montrent satisfaisants dans le cas de l'acide succinique pour tous les scénarios, à l'exception de ceux où le prix du pétrole est de 30 US\$/bbl et où le CAPEX est augmenté de 20%.

ABSTRACT

A methodology aiming the selection of hemicellulose derivatives for their production in forest biorefineries was developed in this project. Criteria established by the U.S. Department of Energy in prior selections were chosen, improved with additional data proper to the revitalisation of the Canadian pulp and paper industry and categorized (competition with the petrochemical industry, technological maturity, market size and price, direct pathway from sugars, economic and environmental criteria).

Seven highly-promising chemicals were selecting following the establishment of the new methodology: 1,4-butanediol, n-butanol, isobutanol, succinic acid, furfural, isoprene and xylitol/arabitol.

Two study cases comparing the production of butanol with the one of succinic acid were lead to assess their price “at the door” of the biorefinery and to determine their profitability if their price is the same as the one of their petrochemical counterparts. Biobased butanol is not profitable for a stand-alone biorefinery, whereas succinic acid is (although its market is smaller, it has a higher added value and a selling price lower than the one of its fossil-based equivalent can be considered). The carbon footprints of the transformation chains of the chemicals were assessed; sales of carbon credits may be envisioned for both chemicals.

At last, sensitivity analysis were performed to determine the ability of the biorefineries to undergo rough economic conditions. The succinic acid case was satisfying for every situation except those for which the oil price was US\$30 per barrel and for which CAPEX was increased by 20%; on the other hand, butanol did not fulfill any of the economic constraint.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ.....	VI
ABSTRACT	VII
TABLE DES MATIÈRES	VIII
LISTE DES TABLEAUX.....	XII
LISTE DES FIGURES	XVI
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XVII
LISTE DES ANNEXES	XVIII
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Problème, Contexte	1
1.2 Organisation du mémoire	2
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE	3
2.1 Industrie des pâtes et papiers au Canada	3
2.1.1 Situation économique	3
2.1.2 Procédés de mise en pâte.....	4
2.1.3 Procédé Kraft.....	5
2.1.4 Pâte dissoute	6
2.1.5 Procédé thermo-mécanique	7
2.2 Bioraffinage forestier	8
2.3 Sélection de produits issus des sucres	10
2.3.1 Sélections de produits effectuées par le <i>U.S. Department of Energy</i>	10

2.3.2 Autres sélections de produits.....	13
2.4 Production du n-butanol	14
2.4.1 Généralités.....	14
2.4.2 Production à partir des sucres.....	16
2.4.3 Production à partir de dérivés fossiles.....	20
2.4.4 Séparation et purification	21
2.5 Production de l'acide succinique.....	24
2.5.1 Généralités.....	24
2.5.2 Production à partir des sucres.....	25
2.5.3 Production à partir de dérivés fossiles.....	29
2.5.4 Séparation et purification	29
2.6 Revue critique	31
CHAPITRE 3 OBJECTIFS ET MÉTHODOLOGIE.....	33
3.1 Objectifs	33
3.1.1 Objectif principal.....	33
3.1.2 Objectifs secondaires.....	33
3.2 Méthodologie	33
3.3 Hypothèses	34
CHAPITRE 4 MISE AU POINT DE L'OUTIL DE SÉLECTION DES PRODUITS	36
4.1 Revue des critères appliqués par le D.O.E. pour la sélection de produits chimiques dans le cas de la biomasse forestière	36
4.1.1 Discussion des critères choisis par le D.O.E. pour les différentes sélections de produits.....	37
4.1.2 Classification des critères retenus et première ébauche de méthodologie	40
4.2 Mise en place de critères additionnels.....	41

4.2.1	Compléments aux critères du D.O.E	41
4.2.2	Nouveaux critères propres au contexte du projet	44
4.3	Synthèse de la méthodologie de sélection.....	46
4.4	Nouvelle sélection de produits chimiques.....	48
CHAPITRE 5 CAS D'ÉTUDES : PRODUCTION D'ACIDE SUCCINIQUE ET DE N-BUTANOL.....		50
5.1	Mise en contexte.....	50
5.2	Prétraitement de la biomasse	51
5.3	Production de n-butanol	52
5.3.1	Production à partir du bois	52
5.3.2	Production à partir de dérivés fossiles.....	57
5.3.3	Critères techno-économiques	61
5.3.4	Impact environnemental.....	63
5.4	Production d'acide succinique	67
5.4.1	Production à partir du bois	67
5.4.2	Production à partir de dérivés fossiles.....	71
5.4.3	Critères techno-économiques	75
5.4.4	Consommation énergétique et émissions en gaz à effet de serre	76
5.5	Études de sensibilité	79
5.5.1	Variations du prix du bois	79
5.5.2	Variations du prix du pétrole.....	80
5.5.3	Variations du CAPEX et de l'OPEX.....	82
5.5.4	Variations du taux de change	83
CHAPITRE 6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS		85
	Conclusions	85

Recommandations	87
BIBLIOGRAPHIE	89
ANNEXES	105

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Variation de la composition de la biomasse lignocellulosique selon le type d'espèce [23]	9
Tableau 2 : Produits biosourcés dérivés des sucres sélectionnés par le D.O.E.....	12
Tableau 3 : Marché annuel et prix du butanol [36]	15
Tableau 4 : Comparatif des caractéristiques de carburants [44, 45]	15
Tableau 5 : Variétés de <i>Clostridia</i> donnant les meilleures concentrations en butanol [64].....	18
Tableau 6 : Études ciblant la production de butanol à partir d'hydrolysat de bois	19
Tableau 7 : Marché annuel et prix de l'acide succinique :	24
Tableau 8 : Différence physiologiques entre les souches bactériennes à haut rendement en succinate [112]	26
Tableau 9 : Concentration, productivité et rendement en acide succinique à partir d'hydrolysat de bois pour différentes sources microbiennes [124].....	27
Tableau 10 : Compagnies productrices d'AS [115].....	28
Tableau 11 : Discussion des critères choisis par le D.O.E. en 2004 [30]	37
Tableau 12 : Discussion des critères choisis par le D.O.E. en 2010 [31]	38
Tableau 13 : Discussion des critères choisis par le D.O.E. en 2016 [32]	39
Tableau 14 : Classification des critères du D.O.E. retenus pour le développement d'une nouvelle méthodologie	40
Tableau 15 : Sélection finale de produits chimiques dérivés des hémicelluloses issues du bois...49	49
Tableau 16 : Composition de la biomasse en alimentation du procédé [170].....	51
Tableau 17 : Composition du flux de monosaccharides, sur une base de 300 ODT/jour de tremble en entrée du procédé.....	52
Tableau 18 : Composition de la bière de fermentation en sortie de réacteur	52

Tableau 19 : Détails des caractéristiques de chaque colonne de distillation	54
Tableau 20 : Composition des produits en sortie du procédé ABE	54
Tableau 21 : Bilans matières pour l'oxosynthèse et l'hydrogénéation	58
Tableau 22 : Détails des caractéristiques de chaque colonne de distillation	58
Tableau 23 : Composition des produits en sortie du procédé d'oxosynthèse	59
Tableau 24 : Cas de base pour l'étude économique de la production du butanol.....	61
Tableau 25 : Alternatives considérées pour la production du butanol biosourcé.....	62
Tableau 26 : Caractéristiques géographiques de la matière première pour la production de butanol d'origine fossile	64
Tableau 27 : Répartition massique des impacts environnementaux du butanol pétrochimique	64
Tableau 28 : Caractéristiques géographiques de la matière première pour la production de butanol biosourcé	65
Tableau 29 : Répartition massique des impacts environnementaux « bruts » du butanol biosourcé	66
Tableau 30 : Calcul des impacts environnementaux nets pour la production de butanol biosourcé	66
Tableau 31 : Composition du milieu de fermentation en sortie de réacteur	67
Tableau 32 : Composition des produits en sortie du procédé de production d'AS	68
Tableau 33 : Bilans matières pour l'hydrogénéation	71
Tableau 34 : Détails des caractéristiques de la colonne de distillation	72
Tableau 35 : Bilans matières pour l'hydratation.....	72
Tableau 36 : Composition des produits en sortie du procédé	73
Tableau 37 : Cas de base pour l'étude économique de la production de l'AS	75
Tableau 38 : Estimation du prix minimum possible pour la production d'AS biobasé	76

Tableau 39 : Caractéristiques géographiques de la matière première pour la production de l'AS d'origine fossile	77
Tableau 40 : Caractéristiques géographiques de la matière première pour la production de l'AS biosourcé	78
Tableau 41 : Calcul des impacts environnementaux nets pour la production de l'AS biosourcé ..	78
Tableau 42 : Situations initiales pour les scénarios économiques	79
Tableau 43 : Variation du prix du bois - Cas du butanol	80
Tableau 44 : Variation du prix du bois - Cas de l'AS.....	80
Tableau 45 : Variation du prix du pétrole - Cas du butanol.....	81
Tableau 46 : Variation du prix du pétrole - Cas de l'AS	82
Tableau 47 : Variation incrémentale du CAPEX - Cas de l'AS	83
Tableau 48 : Variation incrémentale de l'OPEX - Cas de l'AS	83
Tableau 49 : Variation du taux de change - Cas du butanol	84
Tableau 50 : Variation du taux de change - Cas de l'AS.....	84
Tableau 51 : Synthèse des critères de discrimination appliqués par le D.O.E. pour la sélection de dérivés des hémicelluloses	107
Tableau 52 : Détails des différentes sélections de produits issus des hémicelluloses.....	109
Tableau 53 : Description des différents niveaux de TRL [32, 36].....	111
Tableau 54 : Concentration, productivité et rendement en n-butanol obtenu à partir de différentes souches de <i>C. acetobutylicum</i> [51, 52, 68].....	112
Tableau 55 : Concentration, productivité et rendement en n-butanol obtenu à partir de différentes souches d'autres sources microbienne [51, 52].....	113
Tableau 56 : Procédés principaux d'oxosynthèse [97]	114
Tableau 57 : Performance de fermentation ABE en batch avec et sans systèmes de récupération in situ [50]	115

Tableau 58 : Concentration, productivité et rendement en acide succinique obtenu à partir de différentes souches d' <i>A. Succinogenes</i> [115, 123, 124].....	116
Tableau 59 : Concentration, productivité et rendement en acide succinique obtenu à partir de différentes souches d' <i>A. Succiniciproducens</i> [115, 123, 124]	116
Tableau 60 : Concentration, productivité et rendement en acide succinique obtenu à partir de différentes souches d' <i>E. coli</i> [115, 123, 124].....	117
Tableau 61 : Concentration, productivité et rendement en acide succinique obtenu à partir d'autres souches microbiennes [115, 123, 124]	118
Tableau 62 : Concentration, productivité et rendement en acide succinique obtenu à partir de différentes souches de <i>M. Succiniciproducens</i> [115, 123, 124]	118
Tableau 63 : Réactions se déroulant au cours de l'hydrolyse enzymatique [171].....	122
Tableau 64 : Réactions se déroulant au cours de la fermentation ABE [79]	122
Tableau 65 : Facteurs de séparation utilisés pour simuler la centrifugation post-fermentation ABE	122
Tableau 66 : Facteurs de séparation utilisés pour simuler l'étape de décantation antérieure à la distillation de l'éthanol.....	123
Tableau 67 : Réactions se déroulant au cours de l'oxosynthèse [173].....	123
Tableau 68 : Réactions se déroulant au cours de l'hydrogénéation.....	123
Tableau 69 : Réactions se déroulant au cours de la production d'AS par fermentation [171]....	124
Tableau 70 : Facteurs de séparation utilisés pour simuler la centrifugation post-fermentation [171]	124
Tableau 71 : Réactions se déroulant au cours de l'hydrogénéation [138]	124
Tableau 72 : Réactions se déroulant au cours de l'hydratation.....	124
Tableau 73 : Répartition des différents types de coûts dans le CAPEX [169].....	125

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Production de pâtes à papier au Canada pour la période 2005-2015 [6]	3
Figure 2 : Schéma simplifié du procédé de mise en pâte Kraft [17]	6
Figure 3 : Schéma du procédé de mise en Pâte TMP [10]	7
Figure 4 : Voies d'obtention du n-butanol à partir du propylène [90].....	20
Figure 5 : Première ébauche de la nouvelle méthodologie de sélection des produits	42
Figure 6 : Gammes de tailles de marché et de prix à cibler pour la production de produits biobasés à partir de la biomasse forestière [168]	43
Figure 7 : Synthèse de la nouvelle méthodologie de sélection des produits chimiques.....	47
Figure 8: Processus suivi pour la sélection de produits chimiques dérivés des hémicelluloses issues du bois.....	48
Figure 9 : Schéma de conception du stripage au gaz prévu sous Aspen Plus	53
Figure 10 : Production de n-butanol par voie biobasée.....	56
Figure 11 : Production de n-butanol par voie pétrochimique.....	60
Figure 12 : Production d' AS par voie biobasée, d'après [171]	70
Figure 13 : Production d'AS par voie pétrochimique	74
Figure 14 : Système de classification des bioraffineries proposée par l'IEA [21]	106

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

AA	Acide Adipique
ABE	Acétone-Butanol-Éthanol
AnM	Anhydride Maléique
AS	Acide Succinique
1,4-BDO	1,4-Butanediol
Butanol	n-butanol
CaO	Chaux vive
CAPEX	Coûts de capitaux
D.O.E.	<i>U.S. Department of Energy</i> (Département de l'Énergie des États-Unis)
EBIT	Bénéfices avant intérêts et impôts
GES	Gaz à effet de serre
HCl	Acide chlorhydrique
IEA	<i>International Energy Agency</i> (Agence internationale de l'énergie)
Na ₂ CO ₃	Carbonate de soude
Na ₂ S	Sulfure de sodium
ODT	<i>Oven Dry Ton</i> (Tonne sèche)
OPEX	Coûts opératoires
NaOH	Hydroxyde de sodium
PIB	Produit Intérieur Brut
TMP	Pâte thermo-mécanique
TRL	<i>Technology Readiness Level</i> (Niveau de maturité technologique)

LISTE DES ANNEXES

Annexe A – Classification des bioraffineries.....	106
Annexe B – Critères de sélection mis en place par le D.O.E.....	107
Annexe C - Sélections de produits biobasés effectuées par le D.O.E	109
Annexe D – Échelle d'évaluation de technology readiness level	111
Annexe E – Conditions opératoires et efficacités de plusieurs souches microbiennes productrices de n-butanol à partir de sources carbonées pures	112
Annexe F – Procédés principaux pour l'oxosynthèse du propylène	114
Annexe G – Effets des technologies de récupération du butanol sur la fermentation ABE	115
Annexe H – Conditions opératoires et efficacités de plusieurs souches microbiennes productrices d'acide succinique à partir de sources carbonées pures	116
Annexe I – Liste initiale des produits chimiques soumis à la méthodologie de sélection	119
Annexe J – Réactions simulées dans aspen plus	122
Annexe K – Détails des calculs Économiques	125
Annexe L – Détails des calculs des impacts environnementaux.....	135
Annexe M – Courants de l'usine TMP.....	141

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Problème, Contexte

L'industrie canadienne des pâtes et papiers est à la recherche de nouvelles sources de revenus depuis plus d'une décennie. En effet, la chute de la production de papier, liée à la baisse de la demande et à la concurrence de pays émergents, tels que la Chine, a provoqué une baisse des revenus du secteur et par conséquent des suppressions d'emplois. En parallèle de cette situation, la demande en produits chimiques biosourcés (ou biobasés, c'est-à-dire obtenus à partir de ressources végétales) est en forte augmentation depuis plusieurs années; cette tendance est vouée à perdurer à l'avenir (une augmentation annuelle de 18% du volume de ces produits est projetée entre 2005 et 2025 [1]). Une telle demande est due au fait que les compagnies du secteur chimique souhaitent remplacer les dérivés pétrochimiques par des équivalents "verts" afin de diminuer leur dépendance vis-à-vis des ressources fossiles (et de leurs prix relativement volatiles), mais aussi car de plus en plus de citoyens sont soucieux de l'impact environnemental liés à leurs choix de consommation.

La conversion partielle ou totale d'usines de pâtes et papiers en bioraffinerie forestière semble être une solution pouvant redynamiser ce secteur, notamment grâce à la diversification de son portefeuille de produits avec des produits chimiques biobasés. Cependant, toutes les options en la matière ne sont pas envisageables. En effet, dans la mesure où la compétition est effectuée avec des dérivés de ressources fossiles dont le prix est relativement volatile, il est primordial que le prix de vente des dérivés de la biomasse soit compétitif avec leurs équivalents issus de la pétrochimie tout en garantissant la pérennité économique de la bioraffinerie forestière.

L'institut de recherche FPInnovations (dont une partie des activités cible le développement du bioraffinage forestier au Canada) et les usines de papier en général cherchent donc à déterminer quels produits biobasés seront d'intérêt dans les années à venir afin de développer les procédés permettant de les obtenir à partir du bois.

Une méthodologie de sélection de ces produits à destination des compagnies papetières doit donc être développée en accord avec les contraintes imposées par l'industrie chimique et

avec les spécificités liées à la reconversion de l'industrie canadienne des pâtes et papiers en vue de sélectionner les meilleurs candidats au bioraffinage forestier.

1.2 Organisation du mémoire

Le premier chapitre de ce mémoire est une revue de littérature couvrant l'industrie des pâtes et papiers au Canada, le bioraffinage forestier, la sélection de produits chimiques biosourcés, la production du n-butanol par voies biosourcées et pétrochimiques et la production d'acide succinique par ces mêmes voies d'obtention.

Le deuxième chapitre est consacré à la définition des objectifs de ce projet, aux hypothèses qui y sont liées et à la méthodologie suivie.

Le troisième chapitre traite de la mise au point de l'outil de sélection des produits à partir d'une revue des sélections effectuées par le *U.S. Department of Energy*, suivie de leur révision.

Le quatrième chapitre est dédié aux cas d'étude de la production d'acide succinique et de n-butanol par voies pétrochimiques et biobasées en vue de déterminer leur prix en sortie d'usine, leur rentabilité, leur temps de retour sur investissement et les impacts environnementaux de leurs chaîne de transformation.

Le dernier chapitre traite des conclusions tirées de cette étude et des recommandations qui permettront d'aller plus en profondeur dans le sujet lors de futurs projets.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Industrie des pâtes et papiers au Canada

2.1.1 Situation économique

Le secteur forestier, bien qu'ayant une part importante dans le Produit Intérieur Brut (PIB) canadien, fait face à une baisse de ses revenus depuis une décennie. En effet, la part de PIB générée par les ressources forestières est passée de 26.47 milliards de dollars en 2005 à 20.26 milliards de dollars en 2015, ce qui représente une baisse totale de 23.5% des revenus; la part du PIB provenant des pâtes et papiers pour la même période est passée de 10.43 milliards de dollars à 7.10 milliards de dollars, soit une baisse de 31.9% [2]. Cette baisse de revenus de la part du secteur papetier est liée, tel qu'illustré par la Figure 1, à une diminution de la production de pâte produite (-30.1% pour la pâte chimique et -54.7% pour le papier journal), elle-même provoquée par la baisse de la demande en pâte (due à l'essor des supports de lecture numériques), aux coûts de production importants, à la concurrence de la part de pays émergents et aux coûts importants en énergie [3-5].

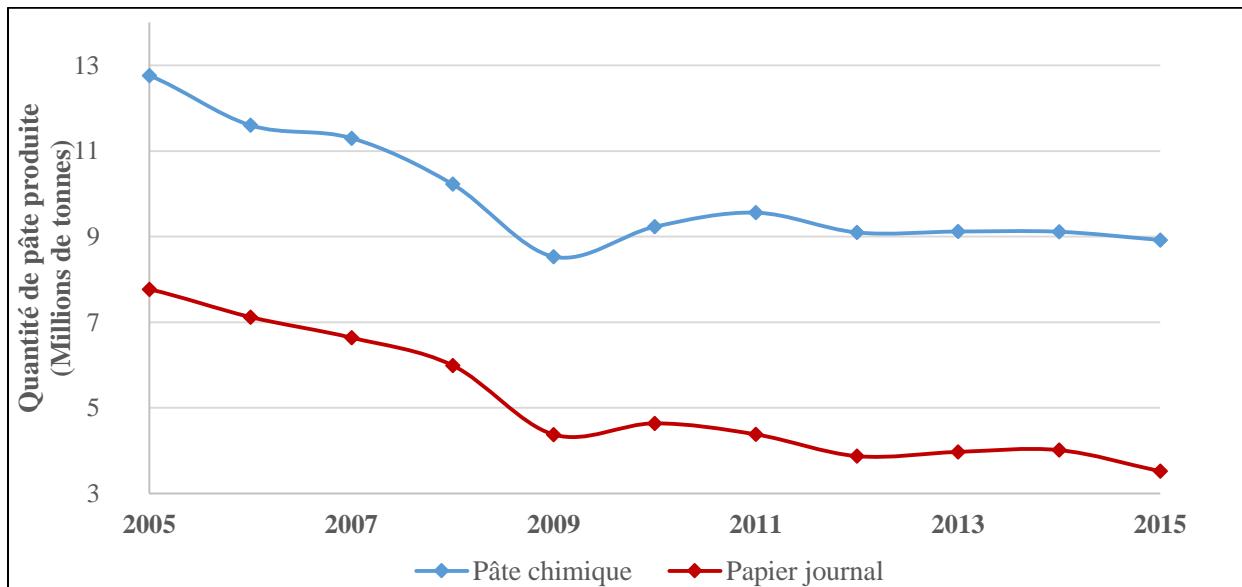


Figure 1 : Production de pâtes à papier au Canada pour la période 2005-2015 [6]

Des stratégies de survies ont été adoptées par l'industrie en vue de réduire les coûts d'opération tout en conservant les actifs : réduction de la production, fermeture d'usines, mise à pied de personnel [7]. Cependant, ce type de mesure n'étant efficace qu'à court terme, l'implantation de bioraffinerie forestières représente une opportunité de transformation fondamentale nécessaire pour l'industrie.

2.1.2 Procédés de mise en pâte

L'opération de mise en pâte consiste à séparer les fibres contenues dans la matrice du bois (la cellulose) des autres composants du bois (les hémicelluloses et la lignine) en rompant les liaisons les fixant entre eux. Les techniques de mise en pâte peuvent être regroupées en trois classes : chimique, mécanique et semi-chimique [8].

La mise en pâte mécanique est la plus vieille technique en la matière, qui consiste à réduire le bois en masse fibreuse au moyen d'énergie mécanique afin de séparer les fibres de la lignine puis de les mettre en suspension dans de l'eau afin d'effectuer la mise en pâte. Bien que nécessitant plus d'énergie que les autres procédés de mise en pâte, il permet d'obtenir de hauts rendements (jusque 90-95% par-rapport au bois sec) [9, 10]. Le papier issu de la mise en pâte mécanique étant de qualité moindre par-rapport à celui issu des autres procédés (la force de ses fibres et sa résistance à la décoloration sont plus faibles car la lignine n'est pas dissoute), il est utilisé pour la fabrication de journaux et de revues, pour laquelle une qualité de papier moindre est acceptable.

Le procédé chimique est le procédé de mise en pâte le plus répandu en Amérique du Nord (70% de la production) [10]. À l'échelle du Canada, en décembre 2014, il représente 46 usines en activité contre 21 de pâte mécanique [11, 12]. Ce procédé consiste à séparer puis dissoudre la lignine en faisant subir un prétraitement aux copeaux de bois avec des produits chimiques à hautes température et pression. Bien qu'ayant un rendement moindre que son équivalent mécanique, le procédé chimique offre une meilleure solidité du papier tout en permettant la récupération puis la réutilisation des produits chimiques employés [8, 9]. Les deux principaux types de procédés chimiques sont le procédé Kraft (alcalin) et le procédé au sulfite (acide) [10].

Enfin, en dernier lieu, le procédé semi-chimique est un hybride entre les deux procédés précédemment mentionnés, l'usage d'énergie mécanique et de produit chimique étant alors combinés [10].

2.1.3 Procédé Kraft

Le procédé Kraft est le procédé de mise en pâte prédominant dans le monde (89% de la production mondiale) [13]. Il permet d'obtenir de la pâte Kraft conventionnelle et de la pâte Kraft dissoute.

Les fibres de bois sont tout d'abord séparées de la lignine par dissolution dans une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) et de sulfure de sodium (Na_2S) appelée « liqueur blanche » [10, 14, 15]. La lignine (ainsi qu'une partie des hémicelluloses) est ainsi solubilisée jusqu'à être dissoute à 90% (si elle était complète, cela provoquerait une dissolution conséquente de la cellulose, ce qui ferait diminuer le rendement en pâte tout en altérant sa qualité [16]). Par la suite, comme indiqué dans la Figure 2 les fibres de cellulose sont séparées de la liqueur noire en utilisant des laveurs à contre-courant et subissent une opération de blanchiment permettant d'éliminer la lignine résiduelle (néanmoins, le contrôle du degré de délignification est nécessaire afin de prévenir la détérioration de la pâte [17]). L'étape de cuisson ayant lieu par la suite se fait à basse pression [10, 14, 15].

L'incorporation d'un circuit de récupération et de régénération des produits chimiques est propre au procédé Kraft. La liqueur noire est récupérée puis concentrée grâce à un évaporateur multi-effets, puis est envoyée dans une chaudière afin d'y être brûlée; un salin inorganique (appelé « liqueur verte ») composé de carbonate de soude (Na_2CO_3) et de Na_2S se forme puis est caustifié à la chaux vive (CaO) pour convertir le Na_2CO_3 en NaOH et régénérer la liqueur blanche [10, 14, 15]. Cette régénération des produits chimiques fait du procédé Kraft l'un des procédés de mise en pâte les plus propres.

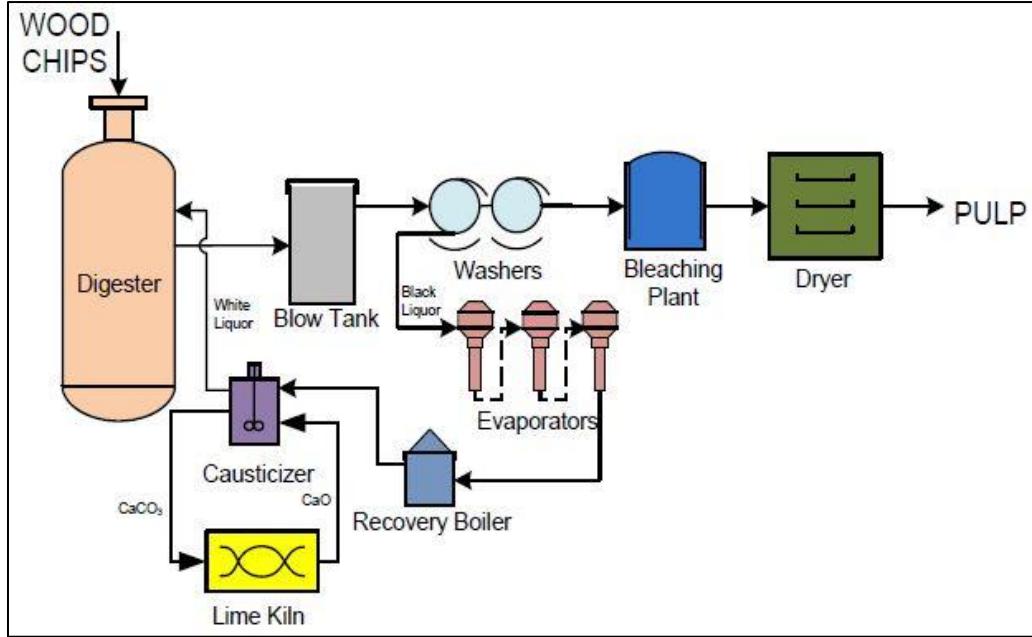


Figure 2 : Schéma simplifié du procédé de mise en pâte Kraft [17]

2.1.4 Pâte dissoute

Le procédé de pâte dissoute permet d'obtenir une pâte de haute pureté (sa concentration en cellulose est supérieure à 96% contre 72 à 79% pour le procédé Kraft) [18]. Pour se faire, une opération de préhydrolyse préalable à l'étape de délignification a lieu afin d'extraire une partie des hémicelluloses. Cette étape peut être effectuée dans le même réacteur que celui dans lequel se passe la délignification (pour un procédé batch), ou dans un réacteur séparé (pour un procédé continu). De la vapeur ou de l'eau chaude à 150-180°C sont ici nécessaires, mais il est possible d'opérer à 110-120°C en utilisant de l'acide dilué comme catalyseur [18].

Le procédé de pâte dissoute, bien qu'ayant un rendement plus faible que le procédé Kraft, permet d'obtenir un produit final à un prix de vente supérieur, ce qui le rend attractif lorsque le prix du bois est bas et que la demande en pâte dissoute est présente [17].

2.1.5 Procédé thermo-mécanique

Le procédé thermo-mécanique (TMP) est le procédé de mise en pâte mécanique permettant d'obtenir la meilleure qualité de pâte en plus d'être le plus répandu d'entre eux à l'heure actuelle.

Ce procédé est composé de quatre étapes, tel qu'indiqué dans la Figure 3 :

- les copeaux de bois subissent tout d'abord un traitement à la vapeur afin de les rendre plus tendres,
- deux étapes de raffinage ont ensuite lieu : les copeaux sont broyés à des températures inférieures à 140°C (au-delà de cette température, la lignine se ramollit fortement), ce qui provoque la formation d'un gâteau de fibres,
- le gâteau formé est dissout dans de l'eau en étant mélangé vigoureusement entre 71 et 93°C,
- La pâte résultant de la dissolution du gâteau est séchée.

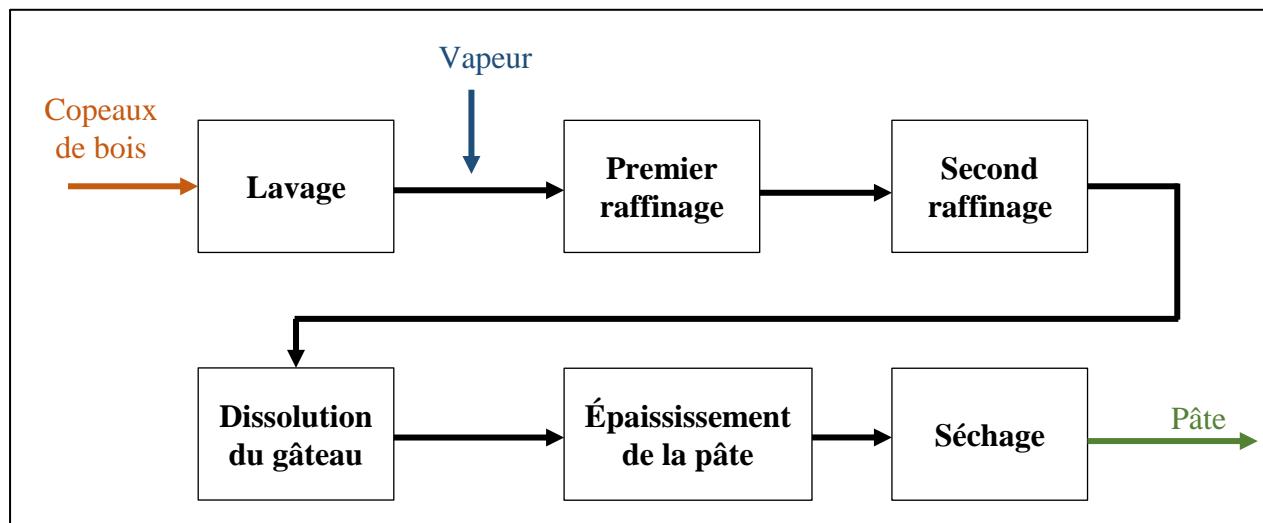


Figure 3 : Schéma du procédé de mise en Pâte TMP [10]

2.2 Bioraffinage forestier

L'utilisation de ressources fossiles par l'homme pour subvenir à ses besoins est en opposition avec les principes du développement durable. Outre le déclin des ressources naturelles, ce modèle de consommation, conjugué à l'augmentation de la population mondiale, à l'intensification de l'industrie et à l'urbanisation, a des impacts négatifs sur l'environnement et sur l'être humain. Le passage à un modèle de consommation basé sur les ressources renouvelables, qui ont un impact moindre sur l'environnement et l'être humain, est donc primordial. D'autre part, l'industrie canadienne des pâtes et papiers étant un secteur en transition, le bioraffinage forestier représente une opportunité d'augmenter sa compétitivité et ses revenus en élargissant son portefeuille de produits. Dans un contexte de développement de la bioraffinerie forestière au Canada, le potentiel en termes de ressources est considérable : la superficie en forêts du pays est de 397.2 millions d'hectares, soit 41% de sa surface et 10% de la surface en forêt dans le monde [19].

Le concept de bioraffinerie est similaire à celui de la raffinerie de ressources fossiles, la nuance étant que la matière première traitée est de la biomasse. Par ailleurs, le *U.S. Department of Energy* (D.O.E.) définit le bioraffinage comme étant « un concept global permettant au moyen de procédés spécifiques la conversion de la biomasse en de nombreux produits de haute valeur ajoutée. » [20]. Les bioraffineries se déclinent sous plusieurs formes selon le type de matière première utilisée, le procédé employé et les produits générés. L'Agence Internationale de l'Énergie (IEA) a établi une classification des différents systèmes de bioraffinerie en fonction du type de plateforme et de la matière première utilisés, des produits générés et des procédés de conversion¹ [21] :

- Plateforme : sucres (pentoses (C5) et hexoses (C6)), huiles, gaz (biogaz ou gaz de synthèse), hydrogène, jus organiques, liquides pyrolytiques, lignine, électricité et chaleur,

¹ Le diagramme synthétisant la classification des différents types de bioraffineries est représenté dans l'Annexe A

- Produits : ils peuvent être classifiés en deux catégories : produits énergétiques (chaleur, électricité, biocarburants) et produits non-énergétiques (composés chimiques, biomatériaux),
- Matière première : cultures dédiées (majoritairement de la biomasse agricole, comme le maïs ou la betterave, mais aussi des ressources d'origine forestière et algale) ou résidus (tels que la paille de blé, les résidus forestiers ou les tiges de maïs, qui ont peu de valeur ajoutée),
- Type de procédé : chimique, thermochimique ou biochimique.

La biomasse lignocellulosique renferme trois composants principaux : la cellulose (constituée de longues chaînes de glucose reliées par des liaisons glucosidiques β -1.4 [22]), les hémicelluloses (constituées de différents types de sucres (pentoses (C5) : xylose, arabinose; hexoses (C6) : mannose, galactose, glucose) [22]) et la lignine qui protège le corps de la plante des attaques microbiennes et du stress oxydatif [22]). La répartition de ces composants varie selon le type de biomasse : par exemple, la biomasse agricole contient plus d'hémicelluloses alors qu'une plus forte proportion de cellulose est présente dans la biomasse forestière (de plus au-delà des différences de composition présentée dans le Tableau 1, le bois mou contient plus de pentoses que le bois dur, qui contient plus d'hexoses [23]).

Tableau 1 : Variation de la composition de la biomasse lignocellulosique selon le type d'espèce [23]

Type de biomasse	Cellulose (% mass.)	Hémicelluloses (% mass.)	Lignine (% mass.)
Bois dur	40-55	24-40	18-25
Bois mou	45-50	25-35	25-35
Herbes	25-40	35-50	10-30
Paille de blé	30	50	15

Le développement des bioraffineries comporte plusieurs contraintes qui lui sont intrinsèques [24] :

- dans la mesure où les produits générés sont nouveaux sur le marché, une phase de recherche et développement conséquente est nécessaire avant leur phase de commercialisation,
- les bioraffineries sont construites à l'échelle pilote ou démonstration afin de réduire les risques techniques, ce qui peut mener à de longs délais avant la pleine phase de commercialisation, et donc représenter un désavantage face à un développement rapide de l'unités de bioraffinage concurrentes.

De plus, il est nécessaire de développer un portefeuille de produits diversifié pour les bioraffineries afin de leur garantir une certaine sécurité en cas d'aléas économiques : pour cela, l'inclusion de produits de commodité et de spécialité est à considérer [25].

2.3 Sélection de produits issus des sucres

2.3.1 Sélections de produits effectuées par le *U.S. Department of Energy*

La demande en produits chimiques biosourcés de la part des consommateurs et des industries connaît une importante augmentation ces dernières années : le taux de croissance annuel de leur marché est de 18% pour la période 2005-2025 (passant alors de 21,2 à 540 milliards de dollars US par an [26]), alors que celui de l'industrie chimique globale n'est que de 3% pour cette même période. De nouvelles applications peuvent être trouvées à de tels produits chimiques, mais leur vocation première est de substituer par une molécule identique ou par une molécule aux fonctionnalités similaires (dite molécule *drop-in*) leur équivalent issu des ressources fossiles [27]. Dans la mesure où 440 millions de tonnes de pétrole sont dédiées à la synthèse de produits chimiques (ce qui représente 10% de son volume extrait en 2012 [28, 29]), la taille du marché des produits chimiques biosourcés pouvant potentiellement remplacer des dérivés fossiles est considérable.

La publication en 2004 du rapport traitant des produits dérivés des sucres et des gaz de synthèse par le D.O.E. met en lumière une première sélection de douze produits chimiques prometteurs (détaillée dans le

Tableau 2). Les critères de discrimination ayant alors permis leur sélection étaient les suivants [30] :

- la présence de plusieurs fonctionnalités appropriées à une conversion en divers produits dérivés,
- la possibilité d'être produits à la fois à partir de biomasse lignocellulosique et d'amidon,
- le fait d'être des monomères présentant un à six atomes de carbone,
- le fait de ne pas être des aromatiques dérivés de la lignine,
- la taille des marchés qu'ils représentent (ils ne doivent pas être des produits aux marchés trop nichés ni des produits de commodité représentant des volumes de marché excessivement importants),
- les barrières techniques pour la conversion en produits intermédiaires ne doivent pas être trop importantes.

Les critères de discrimination ont été mis à jour afin de se rapprocher de la réalité industrielle en 2010 [31], puis en 2016 [32], menant alors aux sélections de produits synthétisées dans le Tableau 2². De manière générale, ils peuvent être regroupés dans les catégories suivantes³ :

- Matière première,
- Nature du produit chimique,
- Usage,
- Technologie de production,
- Prix et marchés,
- Équivalent pétrochimique,
- Financement de la recherche.

² L'ensemble des sélections de produits est détaillé en Annexe C.

³ L'ensemble des différents critères de sélection est présenté en Annexe B.

Tableau 2 : Produits biosourcés dérivés des sucres sélectionnés par le D.O.E.

Produits, sélection 2004 [30]	Produits, sélection 2010 [31]	Produits, sélection 2016 [32]
1,4 diacides (succinique, fumarique, malique)	Acide succinique	Acide succinique
Acide 2,5 furanedicarboxylique	Furaniques	-
Acide 3-hydroxypropanoïque (3-HPA)	Acide/ acrylique 3-hydroxypropanoïque	-
Acide aspartique	-	-
Acide glucarique	-	-
Acide glutamique	-	-
Acide itaconique	-	-
Acide lévulinique	Acide lévulinique	-
3-hydroxybutyrolactone (3-HBO)	-	-
Glycérol	Glycérol et dérivés	Glycérol
Sorbitol	Sorbitol	-
Xylitol/Arabitol	Xylitol	-
-	Biohydrocarbures	-
-	Acide lactique	Acide lactique
-	Éthanol	-
-	-	1,3 - Butadiène
-	-	1,4 - Butanediol
-	-	Lactate d'éthyle
-	-	Alcools gras
-	-	Furfural
-	-	Isoprène
-	-	1,3 - Propanediol
-	-	Propylène Glycol
-	-	p - xylène

Parmi ces produits sélectionnés, tous n'ont pas fait l'objet de la même attention de la part des industriels : certains d'entre eux sont désormais produits à l'échelle commerciale alors que d'autres n'ont fait l'objet que de peu d'intérêt, ne serait qu'à l'échelle académique. Cet écart de

maturité technologique impacte sur le prix auquel les produits biobasés sont proposés, et donc sur la taille de leur part de marché face à celle de leurs équivalents pétrochimiques.

2.3.2 Autres sélections de produits

Un article publié en 2007 par Towers & al. [33] a mis l'emphase sur l'acide polylactique, l'acide citrique, le propylène glycol, le sorbitol, le formaldéhyde et le 1,4-butanediol comme produits d'intérêts pour la production en bioraffinerie forestière en se basant sur la disponibilité de la matière première, la facilité à produire de nouveaux produits dans des installations existantes et sur l'existence ou l'émergence de technologies de production.

D'autres opportunités sont apparues également dans le domaine des bioplastiques : en effet les monomères destinés à la fabrication de plastiques biosourcés ont connu une émergence remarquable ces dernières années. La croissance de leur marché mondial sur la période 2013-2018 est de 400%, passant de 1 600 000 tonnes par an à 6 700 000 tonnes par an [34]. Le polyéthylène et le polyéthylène téréphthalate domineront le marché alors que l'acide polylactique connaîtra le plus fort taux de croissance [35].

Le n-butanol et l'isobutanol se taillent une part de plus en plus importante sur le marché des biocarburants : le premier représente un marché de 3 000 000 tonnes par an [36] alors que le second représente un marché de 500 000 tonnes par an [36]. Les principaux acteurs dédiés à la production de ces produits sont Gevo, Butamax et Cobalt [37].

Enfin, une étude menée par Daleet & al. [38] a permis d'identifier les caractéristiques clés propres à une bioéconomie mature, ce qui peut s'avérer utile en vue d'effectuer une nouvelle sélection de produits :

- capacité de production et rendement : des rendements de production hauts et des procédés efficaces sont nécessaires. Plus la capacité de production augmente, plus cela permet de se rapprocher d'un compromis optimal entre le coût de vente des produits et le retour sur investissement,
- faisabilité de l'intégration : l'intégration de la bioraffinerie dans un procédé doit s'avérer facile,

- saturation du marché : la demande pour les produits issus de la bioraffinerie n'est pas la même selon la région du monde. Par conséquent, une production trop importante par rapport à la taille du marché en provoquera la saturation et en fera baisser le prix,
- approvisionnement en matière première : un approvisionnement fiable est nécessaire pour les bioraffineries,
- diffusion de la technologie : le développement et le déploiement rapide des procédés et technologies de conversion de la biomasse influe sur leurs coûts de production,
- Produits de substitution : la disponibilité de produits de substitution pour le marché-cible pourrait faire concurrence aux bioproduits et pourrait poser des difficultés à leur commercialisation.

Il est à noter également que dans la plupart des cas le produit biobasé sera plus cher que son équivalent pétrochimique, ce qui est dû au manque d'optimisation de leurs chaînes de valeur et de transformation. Cependant, une enquête publiée par le ministère français de l'environnement, de l'énergie et de la mer a permis de montrer que les consommateurs sont prêts à payer de 14 à 44% plus cher un produit « vert » dépendamment de leur niveau de conscience verte et de leur niveau de revenu [39]. Néanmoins, une zone grise subsiste à savoir si les compagnies intermédiaires entre les bioraffineries et les utilisateurs finaux sont prêtes à payer plus pour obtenir des produits biobasés (et ensuite répercuter le prix payé sur le prix de vente de leurs produits) ou si elles souhaitent les acheter au même prix que leurs équivalents pétrochimiques et augmenter leur marge de profit en les vendant à un prix supérieur que sont prêts à payer les consommateurs.

2.4 Production du n-butanol

2.4.1 Généralités

Le n-butanol (butanol) est une molécule de formule C_4H_9OH . Son marché global est de 3 000 000 tonnes par an, dont près de 20% est d'origine biosourcée, tel qu'indiqué dans le

Tableau 3. Les compagnies les plus importantes pour sa production à partir de ressources fossiles sont BASF, Oxea et The Dow Chemical Company [40], alors que les plus importantes

pour son obtention par fermentation son Butamax Advanced Biofuels, Cobalt Technologies et Gevo [37].

Tableau 3 : Marché annuel et prix du butanol [36]

	Prix (US\$/t) (2013)	Demande (t/an) (2013)
Marché biobasé	1 890	590 000
Marché global	1 250 – 1 550	3 000 000

Le butanol permet l'obtention d'une gamme de produits dérivés permettant de cibler une variété de marchés [37, 41] :

- les solvants (pour les encres, revêtements de surface, résine, peinture, etc.),
- les monomères (permettant l'obtention de polymères à usage de revêtement, liant ou adhésif),
- les agents plastifiants (servant comme emballage alimentaire et dans l'industrie de la santé).

En plus de ces usages, le butanol possède un potentiel prometteur de substitution aux carburants conventionnels. En effet, tel que mentionné dans le Tableau 4, il présente une meilleure densité énergétique que l'éthanol, tout en étant moins corrosif (ce qui est dû à l'eau qui y est absorbée) [42], ce qui permet de le mélanger en plus grandes quantités avec le carburant (l'agence de protection de l'environnement américaine autorise depuis 2012 son mélange à 12.5 à 15.4% volumiques contre 10 à 15% volumiques pour l'éthanol [42]; de plus, il est possible de le mélanger jusqu'à 85% volumique dans des moteurs à essence non modifiés [43]).

Tableau 4 : Comparatif des caractéristiques de carburants [44, 45]

	n-Butanol	Éthanol	Carburant
Densité énergétique (MJ/l)	26.9	21.4	30.0 - 33.0
Pouvoir calorifique inférieur (MJ/kg)	33.2	26.8	41.0 - 44.0
Indice d'Octane Moteur	84	90	80 - 88
Température d'ébullition (°C)	117.7	78.0	27.0 – 225.0
Solubilité dans l'eau à 20°C (% massique)	7.7	-	-
Concentration de limite d'inflammabilité	1.4	3.3	1.4

inférieure, vol.%			
Point éclair (°C)	37	13	- 43
Température d'auto-ignition (°C)	340	363	250 - 300

Cependant, comme il l'a été mentionné dans le

Tableau 3, son prix supérieur à son équivalent pétrochimique en empêche le développement à son plein potentiel de marché.

2.4.2 Production à partir des sucres

La maturité de la production du butanol biobasé par fermentation à partir du procédé Acétone-Butanol-Éthanol (ABE) a été évalué à une *Technolgy Readiness Level* (TRL)⁴ égale à 8-9, ce qui correspond à une production à pleine échelle commerciale [36]. Le procédé ABE a été développé pour la première fois au Royaume-Uni en 1912 et son application à échelle commerciale a connu son essor à travers le monde au cours des deux guerres mondiales (l'acétone était alors dédiée à la fabrication de munitions et le butanol à celle de laques à peinture). Il a cependant perdu de l'intérêt en Europe et aux États-Unis dans les années 50 car les produits en étant issus n'étaient plus compétitifs face à leurs équivalents pétrochimiques. Néanmoins, des sites de production sont restés actifs en Chine, en Russie et en Afrique du Sud jusqu'au début des années 80 [46-48].

Le butanol, l'acétone et l'éthanol sont formés naturellement par un certain nombre de *Clostridia* : en effet, les variétés *C. acetobutylicum*, *C. beijerinckii*, *C. saccharobutylicum* et *C. sacchahroperbutylacetonicum* sont des souches primaires pour la production de solvants [49]. À échelle commerciale (pour laquelle le butanol est le solvant privilégié car il est celui ayant le plus haut prix sur le marché), les titres en solvant vont jusque 20 g/l, et sont obtenus à partir de concentrations en substrat allant de 55 à 60 g/l. Les rendements en solvants sont alors de l'ordre de 0.35g/g de sucre [47], avec un ratio molaire butanol : solvants d'environ 0.6, et un ratio A : B : E de l'ordre de 3 : 6 : 1 [46]. La fermentation en batch est complète au bout de 2 à 6 jours

⁴ L'échelle des TRL est décrite en Annexe D

dépendamment des conditions opératoires et du type de substrat utilisé. La concentration totale en solvants varie de 12 à 20 g/l, et les différents produits peuvent être séparés par distillation [50].

La fermentation ABE peut avoir lieu en réacteur batch, fed-batch, ou continu. La fermentation batch permet des opérations simples et réduit le risque de contamination [50]. La fermentation fed-batch est privilégiée pour l'application industrielle car elle permet une plus grande concentration en produits désirés ainsi qu'une meilleure productivité [51]. La fermentation continue permet de réduire le temps de préparation et la phase de latence lors de la croissance des cellules, ce qui permet une meilleure productivité en comparaison des deux autres types de fermentation [50, 52]. Cependant, le phénomène de lavage, propre à ce mode de fonctionnement, impacte sur sa productivité. Il peut néanmoins être résolu grâce à une culture à haute densité cellulaire dans un bioréacteur à biofilm [53], à cellulaires membranaire [54] ou à lit fixe [55]. D'un point de vue économique, les fermentations fed-batch et continue semblent infaisables à cause de la toxicité des solvants (en particulier celle du butanol) envers les cellules et de la nature biphasique de la fermentation acétone-butanol [50]. Des études ont été menées pour essayer de les rendre plus rentables, comme le couplage de la fermentation fed-batch avec le procédé de récupération *in-situ* (c'est-à-dire ayant lieu dans le réacteur de fermentation) [56, 57] et la fermentation continue multi-étagée [58].

Des sources d'azote complexes sont nécessaires à la bonne croissance des cellules et à la bonne production de solvants, mais les besoins en matière de nutriments des *Clostridia* sont plutôt simples [59]. Le pH du milieu est également très important pour la fermentation. En effet, la phase acidogène de la formation du butanol (au cours de laquelle se forment de l'acide acétique et de l'acide butyrique) fait diminuer le pH. Celui-ci, bien que devant atteindre une valeur critique afin de faire démarrer la phase solvantogène (au cours de laquelle les acides préalablement formés sont réassimilés afin de permettre la formation d'acétone et de butanol) [60], ne doit pas être inférieur à 4.5, sinon sans quoi la phase solvantogène sera brève et improductive.

La fermentation ABE avec la variété *Clostridia* présente un certain nombre d'inconvénients [51, 61-63] :

- les coûts importants des substrats de fermentation font augmenter les coûts opératoires,

- le substrat est inhibé à partir d'une concentration de 5 à 10 g/l en butanol [37],
- les faibles rendements en butanol font augmenter les coûts en matière première,
- la faible productivité volumétrique en solvants fait augmenter les coûts de capitaux et les coûts opératoires,
- les faibles titres en butanol font augmenter les coûts de récupération, ne permettent pas une importante charge en sucres, et font augmenter la quantité d'eau à utiliser,
- la récupération des solvants par distillation est très énergivore et relativement chère,
- la forte consommation en eau n'est pas soutenable pour l'environnement et fait augmenter les coûts à cause de la quantité d'effluents à traiter.

Une piste d'amélioration est le développement de nouvelles variétés de *Clostridia* pour la fermentation [64-67]. Bien que cette famille de souches soit capable d'utiliser les pentoses comme seules sources de carbone pour la production de n-butanol, leur digestion est réprimée en présence de glucose dans le milieu de fermentation (car il leur est préféré). Il est par conséquent nécessaire de développer des souches capables de digérer simultanément les hexoses et les pentoses pour la production de solvants [68]. De plus, même si l'ingénierie génétique sur les *Clostridia* s'avère difficile [52], nombre d'études ciblant la fermentation ABE avec cette famille de souches à partir de sucres purs⁵ et de biomasse lignocellulosique ont été parues (les études ciblant spécifiquement le bois sont détaillées dans le

Tableau 6). Les souches ayant démontré les meilleurs résultats sont des variétés de *C. acetobutylicum* et *C. beijerinckii*, tel que détaillé dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Variétés de *Clostridia* donnant les meilleures concentrations en butanol [64]

Variétés de souche	Titres en butanol (g/L)	Réf.
--------------------	-------------------------	------

⁵ Les résultats sont détaillés en Annexe E

<i>C. acetobutylicum</i> ATCC 824	16.7	[69]
<i>C. acetobutylicum</i> ATCC 824	17.6	[70]
<i>C. beijerinckii</i> NCIMB 8052	15.8-19.6	[71]
<i>C. acetobutylicum</i>	14.4	[72]

Tableau 6 : Études ciblant la production de butanol à partir d'hydrolysat de bois

Types de bois	Conditions opératoires	Variantes de souche	n-butanol			Réf.
			Conc. (g/l)	Prod. (g/l/h)	Rend. (g/g)	
Tremble	-	<i>C. acetobutylicum</i>	9.0	-	0.26	[73]
	Anaérobique, batch	<i>C. acetobutylicum</i> P 262	15.1	0.63	0.34	[74]
Pin	-, batch	<i>C. acetobutylicum</i> NCIB 2951	5.7	-	0.17	[75]
	Anaérobique, batch	<i>C. acetobutylicum</i> P 262	11.16	0.47	0.36	[74]
Épicéa	Anaérobique, batch	<i>C. acetobutylicum</i> DSM 792	8.79 (ABE)	0.09 (ABE)	0.20 (ABE)	[76]
	Anaérobique, continu	<i>C. acetobutylicum</i> DSM 792	~ 7.5 (ABE)	4.86 (ABE)	0.27 (ABE)	
Érable	Anaérobique, batch	<i>C. acetobutylicum</i> ATCC 824	6.93	0.10	0.14	[77]
Chêne	-, batch	<i>C. acetobutylicum</i> NRCC 13948	8.87	0.09	0.28	[78]
	-, batch		7.77	0.05	0.16	
Hydrolysat de bois (principalement bois durs)	-, batch	<i>C. beijerinckii</i> CC101	10.59	0.15	0.32	[79]
	Anaérobique, batch (avec strippage au gaz)		9.38	0.13	0.29	
Peuplier	Anaérobique, batch	<i>C. saccharobutylicum</i> BAA 117	6.98	0.07	0.14	[80]
	Anaérobique, batch	<i>C. saccharobutylicum</i> BAA 117	4.88	0.04	0.10	
	Anaérobique, batch	<i>C. saccharobutylicum</i> BAA 117	7.28	0.08	0.15	
Tremble/Érable	Anaérobique, batch	<i>C. acetobutylicum</i> ATCC 824	3.95	0.03	0.07	[81]
			6.40 (ABE)	0.04 (ABE)	0.11 (ABE)	
			4.25 (ABE)	0.03 (ABE)	0.07 (ABE)	

D'autres pistes d'amélioration de la fermentation ABE ont été envisagées, comme le développement de technologies de récupération des solvants opérant en même temps que la fermentation (afin de diminuer la toxicité du butanol envers les microorganismes) [82-88] ou la

diversification des stratégies de fermentation (afin d'augmenter la densité cellulaire [54], le titre, le rendement et la productivité en butanol [82]).

2.4.3 Production à partir de dérivés fossiles

Les deux procédés principaux permettant à l'heure actuelle d'obtenir le butanol à partir de dérivés de ressources fossiles sont l'oxosynthèse et le procédé Reppe, décrit dans la Figure 4 [40, 50, 89].

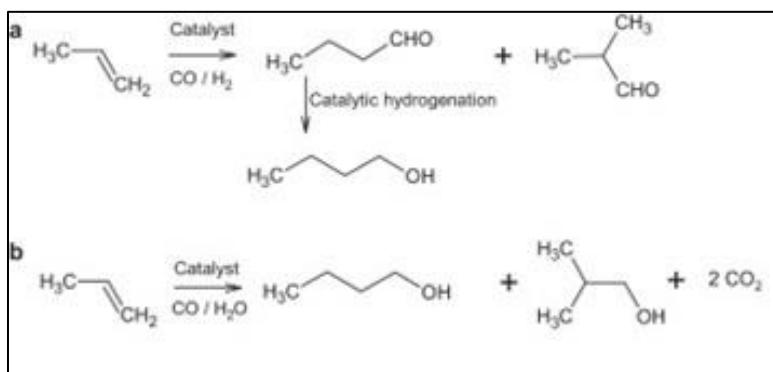


Figure 4 : Voies d'obtention du n-butanol à partir du propylène [90]

a) Oxosynthèse, b) Procédé Reppe.

L'oxosynthèse⁶, possédant une capacité de procédé pouvant aller jusqu'à 300 000 tonnes de produit par an [91], est également le procédé le plus répandu pour la production de butanol [92]. La première étape de ce procédé est une hydroformylation du propylène (réaction avec un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène [91]), afin de former un mélange d'isomères d'aldéhydes (n-butyraldéhyde et isobutyraldéhyde [93]), qui subissent par la suite une hydrogénéation [40]. Jusqu'au début des années 70, les conditions opératoires typiques étaient aux alentours de 100 à 180°C et 20 à 30.10^6 Pa avec l'utilisation de cobalt comme catalyseur, menant à une distribution des produits de l'ordre de 75% pour le n-butanol et 25% pour l'isobutanol [92]. Depuis lors, le développement de nouveaux procédés basés sur des conditions opératoires plus

⁶ Les principaux procédés d'oxosynthèse du propylène sont synthétisés en Annexe F.

douces (20 à 30.10^6 Pa) et sur l'usage de catalyseur à base de Rhodium a permis d'obtenir des distributions de produits plus favorables au n-butanol : 92% contre 8% pour l'isobutanol [94], ou 95% contre 5% pour ce dernier [95]. Le procédé Ruhrchemie, quant à lui, préconise l'usage de catalyseurs à base de nickel pour l'hydroformylation et de cuivre pour l'hydrogénéation [96].

Le procédé Reppe consiste à mettre en contact du propylène avec du monoxyde de carbone et de l'eau (opération dite de « carbonylation du propylène ») [92, 97] dans des conditions opératoires plus douces que celles de l'oxo-synthèse (de l'ordre de 0.5 à 2.10^6 Pa pour la pression et 100°C pour la température), permettant alors la formation directe d'alcools. Le ratio théorique n-butanol : iso-butanol est de 0.86 : 0.14, et une quantité de catalyseur (ici du nickel carbonyle [92] ou des sels d'ammonium tertiaire d'hybrides de fer carbonyle polynucléaire [97]) en concentration supérieures à 10% massiques est nécessaire à son obtention. Cependant, bien qu'opérant à des conditions plus douces que l'oxosynthèse tout en permettant un meilleur ratio n-butanol : isobutanol, le procédé Reppe a eu peu de succès à échelle commerciale à cause de ses coûts plus élevés [98].

D'autres procédés sont également possibles pour l'obtention de butanol à partir de ressources fossiles (hydrogénéation catalytique du monoxyde de carbone [92], hydrogénéation de crotonaldéhydes [50]) mais étant moins économiquement avantageuses à l'échelle commerciale que l'oxosynthèse, elles ont été abandonnées à partir des années 50.

2.4.4 Séparation et purification

La concentration en butanol n'étant pas assez élevée dans la bière de fermentation, la distillation traditionnelle est trop énergivore et donc infaisable d'un point de vue économique, car les coûts d'opération engendrés sont trop importants [99]. Plusieurs techniques de fermentation et de séparation, *in situ* ou *ex situ* à la fermentation, ont donc été développées pour diminuer les coûts de séparation du butanol⁷ [42, 61, 99-102]. Elles sont bien développées à l'échelle laboratoire, mais ne sont pas encore viables pour la récupération du butanol à l'échelle industrielle [103]. L'avantage des technologies *in situ* est la simplicité de récupération des

⁷ Un tableau comparatif des résultats obtenus à l'aide de ces techniques est en Annexe G

produits les économies d'énergie qu'elles permettent, et ce malgré l'endommagement possible des cellules et le phénomène d'encrassement présent (qui est évitable avec une étape de filtration préalable, ce qui nécessite un investissement supplémentaire). À l'inverse, les technologies *ex situ* sont plus biocompatibles car elles ont lieu dans des colonnes ou des chambres séparées du milieu de fermentation [103].

Le *strippage* au gaz est un procédé simple et économique consistant à envoyer les gaz générés lors de la fermentation ABE vers le bioréacteur grâce à un diffuseur, ce qui provoque la formation de bulles. Les gaz formés en question consistent en un mélange d'hydrogène et de dioxyde de carbone [56, 104, 105], bien que l'usage d'azote seul soit possible, menant alors à de meilleurs résultats [99]. L'éclatement de ces bulles au cours de la fermentation fait vibrer le liquide aux alentours, ce qui permet d'éliminer le solvant du milieu de fermentation [106], qui est par la suite condensé puis séparé du condenseur, à la suite de quoi le gaz porteur est mis en recirculation dans le bioréacteur pour « capturer » plus de solvant [107]. Les facteurs ayant le plus d'influence sur la performance de ce procédé sont le taux de recyclage du gaz porteur et la quantité d'agent anti-moussant ajouté au milieu de fermentation [107]. Des essais de fermentation ABE comportant une opération de *strippage* au gaz *in situ* ont permis de surmonter le phénomène d'inhibition [56], d'augmenter le rendement en butanol [82] et d'opérer la fermentation avec des concentrations plus élevées en sucres tout en réduisant le phénomène d'inhibition et la consommation de sucres [105].

Le *strippage* au gaz présente plusieurs avantages en comparaison des autres techniques d'extraction, ce qui rend son application à l'échelle commerciale pour la production de biobutanol intéressante [99, 108] :

- l'inhibition au butanol est réduite sans affecter la culture [109],
- les nutriments et les intermédiaires de réaction sont éliminés,
- l'usage d'agents d'extraction et de technologie membranaire est évité.

Cette technique de séparation du butanol est considérée pour l'heure comme la plus efficace et la plus économique des techniques de récupération *in situ* [51].

L'adsorption est composée de deux étapes : le butanol est d'abord adsorbé par des agents d'adsorption (résines, charbon actif, bonopore, polyvinylpyridine [110]) dans la bière de

fermentation, puis est récupéré à l'aide d'un traitement thermique doux [106] au cours duquel les propriétés intrinsèques à la résine d'adsorption ne sont pas altérées [86]. De tous les matériaux possibles pour cette étape la silicalite (qui est une forme de silice présentant des propriétés hydrophobes) est le plus utilisé car elle présente des avantages conséquents :

- une plus haute concentration en butanol est permise,
- la désorption complète du butanol du mélange ABE est possible,
- la silicalite peut être régénérée par traitement à la chaleur.

Enfin, le procédé d'adsorption-désorption est le moins énergivore parmi les différentes techniques de séparation du butanol [110] : il nécessite 1948 kcal par kilogramme de butanol produit (contre 5789 kcal par kilogramme pour la distillation à la vapeur, 5220 kcal par kilogramme pour le *strippage* au gaz, 3295 kcal par kilogramme pour la pervaporation).

L'extraction liquide-liquide consiste à mettre en mélange un agent d'extraction (dit « solvant ») organique insoluble dans l'eau dans le milieu de fermentation [106]. Le butanol étant plus soluble dans la phase du solvant que dans celle du milieu de fermentation, il s'y concentre; les deux phases restantes n'étant pas miscibles l'une avec l'autre, elles peuvent donc être séparées après que l'extraction du butanol soit complète. L'eau, les substrats et les nutriments ne sont donc pas supprimés du milieu de fermentation lors de la phase d'extraction [106]. Cependant, un paradoxe est présent : les agents d'extraction ayant des coefficients de distribution favorisant l'extraction sont toxiques pour le milieu de fermentation (lorsqu'il est opéré en mode continu), et réciproquement [109]. Par conséquent, il est nécessaire d'identifier des couples d'agents proposant des compromis intéressant, et d'en optimiser les mélanges afin de trouver un équilibre entre un coefficient de distribution intéressant et un niveau de toxicité tolérable. Enfin, bien que considérée comme une technique importante pour la récupération du butanol, l'extraction liquide-liquide présente des désavantages non-négligeables [106] :

- les agents d'extraction sont toxiques pour les cellules,
- une partie du solvant est perdue durant d'extraction,
- une émulsion apparaît,
- les cellules microbiennes s'accumulent dans l'agent et à l'interphase avec le milieu de fermentation.

L'osmose inverse est une technique basée sur l'utilisation de membranes. Une étape d'ultra filtration est préalablement nécessaire afin d'éliminer les organismes végétatifs en suspension. Un assèchement de la bière de fermentation est par la suite effectué en rejetant les solvants tout en permettant à l'eau de passer à travers la membrane. Les produits sont ainsi concentrés, ce qui permet de réduire drastiquement le volume de liquide à distiller [106].

La pervaporation a lieu *in situ* et consiste à appliquer un gradient de concentration et de pression pour permettre à un composant préférentiel de traverser une membrane, ce qui permet l'élimination sélective des composés volatiles présents dans le milieu de fermentation [55]. Le vide est appliqué du côté imprégné, tout en étant couplé à un effet de condensation immédiate. L'usage de la biomasse à de plus hautes concentrations ainsi qu'une consommation du glucose plus importante sont alors permis [83]. Cette technique est particulièrement bien adaptée pour la séparation de composants mineurs dans un mélange liquide, pour laquelle une haute sélectivité à travers la membrane est donc essentielle.

2.5 Production de l'acide succinique

2.5.1 Généralités

L'acide succinique (AS) est un acide organique de formule C₄H₆O₄. Son marché global est de 97 600 tonnes par an, dont un peu plus de la moitié est d'origine biosourcée, tel qu'indiqué dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Marché annuel et prix de l'acide succinique :

	Prix (US\$/t) (2013) [36]	Demande (t/an) (2013) [111]
Marché biobasé	2 940	51 000
Marché global	2 500	97 600

La demande en AS provient de quatre marchés majeurs [112] :

- les produits d'entretiens : surfactants, détergents, extendeurs et agents moussants,
- les chélateurs d'ions (utilisés dans la galvanoplastie pour empêcher la corrosion des métaux),
- le marché de l'agroalimentaire (utilisation comme acidulants, agents aromatiques et agents antimicrobiens),
- la production de produits pharmaceutiques : acides aminés et antibiotiques.

En plus de ces usages, l'AS biobasé peut également servir à remplacer son équivalent dérivé de matières fossiles, ou peut avoir un rôle de produit *drop-in*, c'est-à-dire substituer l'anhydride maléique (An.Mal.), le 1,4-BDO et l'acide adipique (AA) pour certaines applications [113]; cependant, comme mentionné dans le Tableau 7, son prix supérieur à son équivalent pétrochimique en empêche le développement à son plein potentiel de marché. Cependant, une amélioration en la matière est sous-entendue par une étude de marché menée par GrandViewResearch : en 2020, la marché global de l'AS est projeté à 685 700 tonnes par an, dont 593 400 tonnes d'origine biosourcée [111].

2.5.2 Production à partir des sucres

La maturité de la production de l'AS biobasé par fermentation a été évalué à une TRL égale à 9, ce qui correspond à une production à pleine échelle commerciale [32]. Sa synthèse peut être effectuée par fermentation de sucres ou d'acides aminés (comme l'acide fumarique [114]) permettant d'obtenir l'AS sous formes de sels appelés succinate. En théorie, 1 mole d'AS peut être obtenue à partir de 0.5 mole de glucose, 0.6 mole de xylose ou 1 mole de glycérol [115].

Les différents types de bactéries permettant une telle synthèse sont [116-121] :

- les bactéries productrices de propionate (*Propionibacterium* species),
- les bactéries gastro-intestinales « typiques » (*Escherichia coli*, *Pectinatus* sp., *Bacteroides* sp.),
- les bactéries extraites du rumen (*Ruminococcus flavefaciens*, *Actinobacillus succinogenes*, *Bacteroides amylophilus*, *Prevotella ruminicola*, *Succinimonas*

amylolytica, *Succinivibrio dextrinisolvens*, *Wolinella succinogenes* et *Cytophaga succinicans*),

- certaines bactéries appartenant à la variété *Lactobacillus* [122].

Plusieurs études mettent en évidence différentes souches comme étant les plus prometteuses pour la production d'AS : une des premières études en la matière, menée par Zeikus & al. [112], mentionne les souches d'*E.coli* mutantes, d'*Anaerobiospirillum succiniciproducens* et d'*A.succinogenes* mutantes comme étant les plus prometteuses car ayant les plus hauts rendements en succinate. Cependant, comme mentionné dans le Tableau 8, outre leur rendement en succinate, ces bactéries se distinguent par leur mode de fonctionnement (anaérobiose possible ou non) et par l'impact de la concentration en succinate sur leur croissance.

Tableau 8 : Différence physiologiques entre les souches bactériennes à haut rendement en succinate [112]

Souche	Anaérobiose	Rendement en succinate (g/l)	Tolérance aux sels de succinate (Na : 96 g/l, Mg : 130 g/l)
<i>E. coli</i> mutante	Facultative	45	Aucune
<i>A. succiniciproducens</i>	Obligatoire	65	Aucune
<i>A. succinogenes</i> mutantes	Facultative	110	Croissance

Cependant d'autres études⁸ plus récentes menées par Song & al. [123], Pateraki & al. [115] et Akhtar & al. [124] mentionnent les souches sauvages d'*Actinobacillus succinogenes*, *Basfia succiniciproducens* et *Mannheimia succiniciproducens* comme étant les plus prometteuses pour la production d'AS car elles peuvent consommer différentes sources de carbone, elles permettent un haut rendement en fermentation et elles peuvent fonctionner en anaérobiose.

L'AS biobasé est produit à l'échelle industrielle par différentes compagnies dont les sites de production se situent en Europe et en Amérique du Nord. Comme détaillé dans le Tableau 10, le marché est dominé par BioAmber, le sucre est le matériau de départ le plus utilisé, et la

⁸ Les comparatifs menés par ces différentes études sont synthétisées en Annexe H.

bactérie *E. Coli* est la souche la plus répandue pour la production à cette échelle. Les coûts liés au procédé d'obtention d'AS biobasé dépendent fortement :

- de la matière première sélectionnée,
- des étapes de prétraitement nécessaires pour fournir un milieu de fermentation riche en nutriments,
- des étapes de séparation et de purification.

Plusieurs expérimentations ont été menées sur des hydrolysats de bois bruts en batch, en milieux anaérobiques et aérobiques, avec différentes souches microbiennes. Comme mentionné dans le Tableau 9, la souche d'*A. succiniciproducens* mène au meilleur rendement en AS, celle de *M. succiniciproducens* à la meilleure productivité et celle d'*E. coli* à la meilleure concentration en AS [124].

Tableau 9 : Concentration, productivité et rendement en acide succinique à partir d'hydrolysat de bois pour différentes sources microbiennes [124]

Types de bois	Modes opératoires	Souches microbiennes	Acide succinique			Réf.
			Conc. (g/l)	Prod. (g/l/h)	Rend. (g/g)	
Chêne	Anaérobique, batch	<i>A. succiniciproducens</i> ATCC 29305	24	0.74	0.88	[125]
Chêne	Anaérobique, batch	<i>M. succiniciproducens</i> MBEL 55E	11.7	1.17	0.88	[126]
Épicéa traité à l'acide dilué	Aérobique, batch	<i>E. coli</i> AFP 184	42.2	0.78	0.72	[127]

Tableau 10 : Compagnies productrices d'AS [115]

	Capacité (t/an)	Année de démarrage	Matière première	Fermentation/ Micro-organisme	Technique d'isolation de l'AS	Localisation du site de production	Réf.
BioAmber	3 000 (Démo)	2010	Glucose de blé	<i>E. coli</i>	Électrodialyse	Pomacle, France	[128, 129]
BioAmber, Mitsui	30 000	2015	Glucose de maïs	<i>Candida krusei</i> , dans un milieu de culture à faible pH	Séparation directe	Sarnia, ON, Canada	[128, 130, 131]
BioAmber, Mitsui	70 000 – 200 000	Deux usines à construire	-	-	-	Amérique du Nord	[128]
Reverdia	10 000	2012	Amidon/ Sucres	<i>S.cerevisiae</i> , dans un milieu de culture à faible pH	Séparation directe	Cassano Spinola, Italie	[128, 130]
Myriant, ThyssenKrupp	1 000	2013	Glucose	<i>E. coli</i>	Précipitation à l'ammoniac	Leuna, Allemagne	[128]
Myriant	14 000	2013	Glucose de maïs	<i>E. coli</i>	Précipitation à l'ammoniac	Lake Providence, LA, États-Unis	[128-130]
Succinity	10 000	2013	Glycérol/ Sucres	<i>B. succiniciproducens</i>	Neutralisation avec de l'hydroxyde de magnésium suivi d'un recyclage	Montmelo, Espagne	[128, 130]

2.5.3 Production à partir de dérivés fossiles

Plusieurs voies technologiques menant à l'obtention d'AS à partir de dérivé de ressources fossiles sont possibles :

- l'hydrogénéation catalytique d'anhydride maléique (AnM), d'acide maléique ou d'acide fumarique [132, 133],
- l'oxydation du 1,4-butanediol (1,4-BDO) [132],
- l'obtention comme coproduit de la synthèse de l'AA [133],
- l'oxydation de paraffine [134] (technique présentant un rendement faible et menant à un produit de pureté moindre).

L'hydrogénéation catalytique à partir d'AnM est la méthode de production d'AS la plus répandue à l'échelle industrielle [133, 135]. Plusieurs voies technologiques sont possibles pour provoquer la réaction d'hydrogénéation : l'AnM peut être mis directement en contact avec de l'hydrogène [136-141] à des gammes de température et pression de l'ordre de 120 à 180°C et 500 à 4 000 kPa en présence d'un catalyseur comme le nickel, le nickel de Raney, le palladium ou des complexes à base de palladium [135]. Une autre technique développée à échelle moindre, consiste à faire subir une électro-réduction à l'AnM [142, 143].

2.5.4 Séparation et purification

Bien qu'étant utilisé sous forme d'acide libre, il est obtenu sous forme de cristaux, que ce soit par fermentation [123] ou par voie pétrochimique [137, 139, 140]. L'obtention d'un AS extrêmement pur (de l'ordre de 99.5% [144]) étant requis, les coûts de séparation de l'AS et de sa purification comptent pour environ 60% des coûts de production totaux [145, 146]. Cet aspect du procédé est divisé en deux étapes consistant en une purification de la bière de fermentation suivie d'une étape d'isolation et de concentration de l'AS [147].

L'étape de purification du milieu de fermentation consiste en une centrifugation (ou d'une microfiltration) suivie d'une ultrafiltration afin de retirer les cellules et les protéines de la bière de fermentation puis de les remettre en circulation dans le bioréacteur [148]. Par la suite, trois

possibilités s'offrent pour l'étape d'isolation et de concentration de l'AS : l'électrodialyse, la précipitation et l'extraction réactive.

L'électrodialyse est un procédé au cours duquel les composés ionisés sont séparés de leurs pendants non-ionisés grâce à une membrane échangeuse d'ions [123]. Bien que ce procédé soit répandu dans l'industrie agro-alimentaire [149], son application pour la production d'AS n'a été effectuée qu'à l'échelle laboratoire. Dans ce cas de figure, deux étapes d'électrodialyse sont mises en place. Alors que la première reste conventionnelle, la seconde permet la dissociation de l'eau, et donc l'élimination de sels cationiques, ce qui permet l'obtention d'un courant d'acide très pur (l'ensemble des protéines et sels sont éliminés, et la concentration en AS passe de 51.5 à 79.6%) [144]. Par la suite, les acides aminés, cationiques et anioniques résiduels sont éliminés grâce à des résines échangeuse de cations et d'anions intégrées dans le procédé. Cependant, l'électrodialyse comporte plusieurs désavantages :

- la consommation énergétique et les coûts en matériaux sont élevés [147],
- la sélectivité en AS est faible [147],
- la présence d'ions binaires dans le milieu de fermentation est neutralisée par ajout d'hydroxyde de calcium ou de magnésium, rendant impossible sa manipulation par électrodialyse membranaire, et donc son acidification et sa purification [112],
- des problèmes d'encrassage sont présents [150].

La précipitation consiste en l'ajout d'hydroxyde de calcium pour provoquer la précipitation des sels de succinate [151]. Cette technique est éprouvée à l'échelle industrielle pour la production d'acide lactique et d'acide citrique [152, 153], mais n'est disponible qu'à l'échelle laboratoire pour la production d'AS [151, 154, 155]. Le succinate de calcium alors formé est récupéré par filtration puis converti en AS par ajout d'acide sulfurique (dont l'excès est traités par charbon actif ou par techniques à échange d'ions [147]); une étape d'évaporation permet par la suite de le concentrer et de le cristalliser. Cette technique a peu de chances d'être développée pour la production à grande échelle d'AS biobasé à cause de désavantages majeurs ne la rendant pas viable :

- cristallisation de l'AS difficile [156],

- rendements en AS faible [156],
- consommation importante en hydroxyde de calcium et en acide sulfurique [151, 155],
- génération d'importantes quantités de sulfate de calcium non utilisable commercialement.

Une autre technique de précipitation, utilisant cette fois-ci de l'ammoniac, a été développée à l'échelle laboratoire, menant à un rendement en AS de 93.3% [157, 158]. Cependant, bien que cette technique permette une génération moindre en effluents en comparaison de son homologue basée sur l'ajout d'hydroxyde de calcium, elle ne permet pas une sélectivité acceptable de l'AS lors de la précipitation [158].

L'extraction réactive est considérée comme efficace et peu coûteuse en comparaison des deux techniques d'extraction précédemment nommées [159, 160]. Elle consiste à ajouter un agent d'extraction à base d'amine (typiquement une amine tertiaire hydrophobe, telle que le tri-n-octylamine [161]) au milieu de fermentation. Plus récemment, un procédé de purification consistant en plusieurs étapes d'extraction réactive, de distillation sous vide et de cristallisation a été développé, menant à un AS pur à 99.76% et à un taux de récupération de 73.09% de l'AS contenu dans la bière de fermentation. L'extraction réactive est considérée comme un premier pas efficace vers l'extraction d'acides carboxyliques à partir de solutions aqueuses [162]. En effet, en plus de permettre l'extraction intégrée d'acides carboxyliques durant la fermentation [148] elle rend possible le recyclage des amines. Par conséquent, l'optimisation de ce procédé lui confère un potentiel intéressant pour la purification à grande échelle d'AS biobasé.

La distillation sous vide est également mentionnée comme technique de purification de l'AS, mais elle est propre à la voie d'obtention pétrochimique, tout comme la distillation sous vide [136, 138].

2.6 Revue critique

La littérature disponible ne mentionne pas de sélection récente de produits chimiques propre aux dérivés des hémicelluloses issues du bois. Par conséquent, une nouvelle sélection en la matière s'avère nécessaire.

De plus, alors que plusieurs pistes semblent intéressantes pour le développement de bioraffineries forestières dans le contexte canadien, la diversité des cas de figures (type d'usine, espèces d'arbres, quantités de bois disponibles, situation géographique de l'usine, marchés potentiels locaux et régionaux pour les produits, manque de connaissances sur la chaîne de transformation des produits chimiques à partir du bois) ne permet pas d'émettre une solution générique unique pour l'ensemble d'entre eux. Par conséquent, il est nécessaire de développer un outil permettant à chaque usine de trouver la solution la plus adéquate à sa situation.

Bien que les bioraffineries intégrées aux usines de pâte à papier soient prometteuses pour leur développement à court et moyen terme, il peut être intéressant de considérer les performances d'une bioraffinerie forestière autonome seule en fonction du type de produit chimique généré (produit de commodité ou de spécialité) et de la quantité de bois disponible (par exemple, dans le cas d'une machine à papier mise hors service à cause de la baisse de la production de pâte, l'excédent de bois originellement destiné à sa production peut être destiné à produire un portefeuille de produits chimiques).

Enfin, aucune sélection n'aborde la question des impacts environnementaux des produits chimiques biosourcés. Dans la mesure où nombre d'entre eux sont destinés à substituer des dérivés pétrochimiques et que, dans un contexte de bioéconomie en développement, une taxe carbone entrera en vigueur en 2018 au Canada pour les provinces n'ayant pas légiféré en la matière (à raison d'un prix de départ de 10\$ la tonne, incrémenté de 10\$ par an jusqu'en 2022 [163]), il peut être intéressant, au-delà des impacts environnementaux évités, de voir quels sont les revenus additionnels potentiels qui peuvent être considérés par les compagnies chimiques.

CHAPITRE 3 OBJECTIFS ET MÉTHODOLOGIE

3.1 Objectifs

3.1.1 Objectif principal

L'objectif principal de ce projet de maîtrise est de développer une méthodologie de sélection de produits chimiques dérivés des hémicelluloses issues du bois.

3.1.2 Objectifs secondaires

Les objectifs secondaires de ce projet de maîtrise, permettant d'atteindre d'objectif principal, sont les suivants :

1. Établir une liste de critères mesurables propre aux produits chimiques ciblés en vue d'en effectuer une sélection destinée à être produite à partir des hémicelluloses issues du bois.
2. Effectuer une sélection de produits spécifiques à la production à partir des hémicelluloses issues du bois.
3. Comparer deux des produits issus de la sélection sur les aspects suivants :
 - Économique (rentabilité et compétitivité économique face à leurs équivalents issus de la pétrochimie),
 - Environnemental (évaluation de la consommation d'énergie non renouvelable et de la quantité de gaz à effet de serre émises).

3.2 Méthodologie

La méthodologie adoptée pour la réalisation de ce projet s'aligne sur les objectifs secondaires :

1. La liste des critères est établie en se basant aux sélections déjà effectuées par le D.O.E., sur de la littérature additionnelle, et sur des communications personnelles fournies par le partenaire de recherche FPInnovations.
2. La sélection des produits se fait en se basant sur une liste de produits de départ établie à partir de la littérature. Par la suite, cette liste est assujettie aux critères de sélection précédemment établis afin de mener à une sélection finale.
3. Le développement de simulations à l'aide du logiciel AspenPlus permet d'évaluer les coûts de capitaux (CAPEX), les coûts d'opérations (OPEX) et la consommation énergétique associée à la production des produits-cibles. Pour chaque produit, deux simulations de procédés sont menées : l'une basée sur l'utilisation du bois, l'autre sur celle d'un dérivé pétrochimique, ce qui permet alors d'obtenir le prix «à la sortie de l'usine» de chaque produit, puis de mener les études économiques. Par la suite, l'évaluation des émissions de gaz à effets de serre (GES) et de la consommation en énergie non-renouvelable est menée à l'aide d'approximations effectuées à partir de la base de données Ecoinvent du logiciel SimaPro.

3.3 Hypothèses

Les hypothèses considérées pour la réalisation de ce projet s'alignent également sur les objectifs secondaires :

1. Les critères de sélection des produits dérivés des hémicelluloses issues de la biomasse forestière ne nécessitent pas un ordre d'application particulier. L'ordre dans lequel ils sont établis dans cette étude est totalement arbitraire.
2. La liste de produits chimiques de départ n'est constituée que de monomères dits « plateformes ».
3. Le développement des simulations est effectué à partir de travaux académiques et de brevets. Les sources sont mentionnées en conséquence dans les chapitres dédiés.
4. Dans la mesure où aucune subvention incitant au développement du bioraffinage n'existe au Canada, celles-ci n'ont pas été prises en compte.

5. L'évaluation des impacts environnementaux ne cible que les étapes d'extraction des matières premières, de leur transport et de leur transformation dans le procédé de raffinage.

CHAPITRE 4 MISE AU POINT DE L'OUTIL DE SÉLECTION DES PRODUITS

4.1 Revue des critères appliqués par le D.O.E. pour la sélection de produits chimiques dans le cas de la biomasse forestière

La première étape de ce projet a été de faire une revue des critères établis par le D.O.E. lors des différentes sélections de produit. La conservation (et l'adaptation) des critères les plus pertinents suivi de leur regroupement par catégories⁹ se sont avérés nécessaires en vue de développer la méthodologie de sélection spécifique aux produits chimiques dérivés des hémicelluloses issues du bois. Garder en mémoire le contexte du projet tout au long de cette sélection de critères est essentiel en vue d'être le plus pertinent possible : la reconversion de l'industrie canadienne des pâtes et papiers, qui ne peut pas se permettre d'autres sources de pertes d'argent en plus de la diminution des revenus à laquelle elle est confrontée, comporte certains impératifs qui lui sont spécifiques :

- les produits biobasés doivent comporter un avantage concurrentiel face à leurs équivalents pétrochimiques, ce qui limiterait alors la concurrence de la part de ces derniers,
- les pistes permettant une rentabilité à court, voire très court terme sont à privilégier,
- la bioraffinerie doit pouvoir être opérée par la main d'œuvre déjà présente sur le site de l'usine.

Un travail de discussion des différents critères choisis par le D.O.E. s'est donc avéré nécessaire afin de choisir ceux étant le plus en phase avec un projet de bioraffinage développé dans le contexte précédemment nommé.

⁹ Le regroupement des critères par catégories est présenté en Annexe B

4.1.1 Discussion des critères choisis par le D.O.E. pour les différentes sélections de produits

Les critères mis en place par le D.O.E. en 2004 sont discutés dans le Tableau 11 :

Tableau 11 : Discussion des critères choisis par le D.O.E. en 2004 [30]

Critère	Discussion	Pertinent
Présence de plusieurs fonctionnalités appropriées à une conversion en divers produits dérivés	La capacité du produit chimique issu de la bioraffinerie à pouvoir être converti en un large portefeuille de produits dérivés est importante dans la mesure où la future bioraffinerie forestière aura une situation géographique qui lui sera propre, avec des marchés locaux et régionaux intrinsèque. Par conséquent, avoir une gamme de produits pouvant proposer une large gamme de fonctionnalités en aval de la chaîne de transformation est important afin de permettre une certaine flexibilité d'adaptation à ces marchés.	Oui
Production possible à partir de biomasse lignocellulosique et d'amidon	La seule biomasse considérée dans le cas de la bioraffinerie forestière est le bois. La considération des possibilités de conversion à partir d'amidon n'est donc pas pertinente, tout comme l'est le développement de nouveaux produits à partir de ressources alimentaires.	Non
Monomères présentant un à six atomes de carbone	Certains produits chimiques ayant plus de six molécules de carbone, comme l'acide téraphthalique ($C_8H_6O_4$), présentent un potentiel de marché intéressant à court-moyen terme. L'imposition d'un nombre maximal d'atomes de carbone comme critère de discrimination est donc aberrante à l'heure actuelle.	Non
Ne pas être une aromatique dérivée de la lignine	Dans la mesure où le projet s'oriente d'emblée sur les dérivés des hemicelluloses (car permettant une plus vaste gamme de produits chimiques plateformes que la lignine), ce critère est superflu.	Non
Taille des marchés représentés : produits trop nichés et produits de commodité représentant des volumes de marché trop importants évités	Un produit trop niché, bien qu'ayant un prix de vente élevé, risque de saturer rapidement un marché trop petit, et donc de provoquer une chute de ce même prix. À l'inverse, l'introduction d'un produit biobasé dans un marché au volume trop important nécessiterait une politique de prix de vente plus bas que la moyenne (alors que le prix des produits de commodité est intrinsèquement peu élevé).	Oui
Importance des barrières techniques pour la conversion en produits intermédiaires	L'emphase du projet étant mise sur les molécules plateformes afin de permettre à la bioraffinerie de pouvoir être opérée par la main d'œuvre des usines de pâtes, ce critère devient superflu.	Non

Les critères mis en place par le D.O.E. en 2010 sont discutés dans le Tableau 12 :

Tableau 12 : Discussion des critères choisis par le D.O.E. en 2010 [31]

Critère	Discussion	Pertinent
Production à échelle commerciale à partir de matière renouvelable bien établie	Bien que le développement des bioraffinerie débute à l'échelle pilote ou démonstration, il est important que la production à échelle commerciale soit bien établie afin d'assurer un passage relativement rapide vers la pleine échelle commerciale et de ne pas stagner à des niveaux de développement inférieurs.	Oui
Technologie de production applicable à des produits chimiques produits en grandes quantités	Ce critère permet de cibler des produits destinés à des marchés de commodité et donc de garantir une demande suffisamment importante pour garantir le fonctionnement de la bioraffinerie à moyen-long terme.	Oui
Composant utilisable comme produit plateforme au sein-même de la bioraffinerie	L'utilisation d'un des produits chimique au sein-même de la bioraffinerie ou de l'usine de pâte voisine (ou réceptrice) s'inscrit dans une stratégie de réduction des coûts opératoires dans l'industrie papetière en créant un marché à l'échelle locale. Cependant, cette stratégie n'est payante qu'à court terme (qui plus est dans une industrie faisant face à une baisse d'activité) et l'existence d'une demande extérieure pérenne à moyen-long terme est nécessaire afin de pouvoir vendre l'excédent de produit.	Non
Produit a reçu suffisamment d'attention dans la littérature.	Ce critère permet d'établir une liste de produits de départ et d'éliminer ceux ayant reçu trop peu d'attention, qui sont donc trop nichés pour pouvoir être attractifs.	Oui
Technologie de production permet de produire d'autres produits chimiques	Les équipements permettant d'obtenir les produits biobasés sont des procédés chimiques, biochimiques ou thermochimiques. Bien que chacun d'entre eux permet l'obtention de coproduits, la production de ces derniers n'est pas déterminante lors de la sélection des produits. Cependant, si le prix de vente de ces coproduits permet de diminuer celui du produit principal, ce critère peut se montrer intéressant lors du choix de la technologie de procédé.	Non
Augmentation de l'échelle de production vers une échelle pilote, démonstration ou commerciale en voie d'être effectuée	Le développement des bioraffinerie se faisant à l'échelle pilote ou démonstration, la disponibilité à court terme de technologies de production à ces niveaux de développement est importante car le développement rapide de la bioraffinerie à l'échelle commerciale est souhaité.	Oui
Produit chimique disponible à l'échelle commerciale mais produit à petite échelle	Dans la mesure où le développement des bioraffineries se fait à l'échelle pilote ou démonstration, les petites capacités de production sont la norme. Le ciblage de marchés raisonnablement importants est donc nécessaire afin d'obtenir des parts de marchés limitées mais solides.	Oui
Permet le remplacement direct de dérivés pétrochimiques existants	Il est plus facile de pénétrer un marché déjà existant (en outre, celui des produits issus de la pétrochimie) que de chercher à créer une nouvelle demande (avec des produits biobasés permettant de nouveaux usages mais n'ayant pas d'équivalent issus de la pétrochimie).	Oui

Les critères mis en place par le D.O.E. en 2016 sont discutés dans le Tableau 13 :

Tableau 13 : Discussion des critères choisis par le D.O.E. en 2016 [32]

Critère	Discussion	Pertinent
Flexibilité de la matière première	La seule biomasse considérée dans le cas de la bioraffinerie forestière est le bois. Sa composition selon l'espèce récoltée est la seule variable pouvant être considérée.	Non
TRL supérieure à 6 (Échelle pilote)	Les bioraffineries sont développées à l'échelle pilote ou démonstration. La disponibilité à court terme de la technologie de conversion est donc impérative dans un contexte d'une industrie en reconversion.	Oui
Taille du marché et prix suffisamment hauts	Raisons identiques à celles du critère « Taille du marché ni trop petite ni trop volumineuse » de la sélection effectuée par le D.O.E. en 2004.	Oui
Marché bien établi et mature	Un marché bien établi et mature garantit la solidité des parts de marché obtenues, et permet donc d'éliminer les incertitudes à court terme liées aux futurs revenus et donc de garantir la rentabilité rapide de la bioraffinerie.	Oui
Potentiel d'intégration dans la chaîne de conversion des hydrocarbures	Raisons identiques à celles du critère « Permet le remplacement direct de dérivés pétrochimiques existants » de la sélection effectuée par le D.O.E. en 2010.	Oui
Pas de compétition avec des dérivés du gaz naturel	Le gaz naturel étant trois fois moins cher que le pétrole pour une même unité d'énergie (au 1 ^{er} septembre 2016 le prix du gaz est de 2.91 US\$/MMBtu (indice Henry Hub [164]) et celui du pétrole est de 9.06 US\$/MMBtu (indice Brent [165])), la compétition avec ses dérivés est trop difficile car leur prix de vente est trop bas.	Oui
Avantage donné aux produits chimiques pouvant être produits à moindre coûts à partir de la biomasse par-rapport à son équivalent pétrochimique	Ce critère permettrait de donner un avantage concurrentiel aux produits issus de la sélection face aux dérivés de la pétrochimie.	Oui
Support (passé ou présent) de la part du D.O.E. pour la recherche et développement dédiée au produit-cible	Ce critère est propre à cette sélection du D.O.E. Dans le contexte de l'industrie canadienne des pâtes et papier, les compagnies concernées sont des entités privées, ce qui ne garantit pas d'obtenir des subventions publiques. De plus, il est plus judicieux de considérer un <i>worst case scenario</i> ne comportant pas de subventions afin de ne pas faire de projections trop optimistes menant à des résultats économiques décevants et donc à la conception d'une bioraffinerie non soutenable sur le plan économique.	Non

4.1.2 Classification des critères retenus et première ébauche de méthodologie

La catégorisation des 14 critères retenus sur les 22 émis par le D.O.E. lors de ses trois sélections de produits est nécessaire afin de pouvoir éliminer les doublons en la matière, de cibler les paramètres clés apparaissant dans les sélections de produits et de leur conférer une valeur mesurable afin d'émettre un choix objectif. Trois catégories de critères (détaillées dans le Tableau 14) ont pu être déterminées suite à la discussion et à la sélection des critères effectuées au chapitre 4.1.1 : « Avancement technologique », « Critères de marché » et « Compétition avec les dérivés pétrochimiques ».

Tableau 14 : Classification des critères du D.O.E. retenus pour le développement d'une nouvelle méthodologie

AVANCEMENT TECHNOLOGIQUE	
Critères D.O.E.	Année de sélection
Production à échelle commerciale à partir de matière renouvelable bien établie	2004
Production à échelle commerciale à partir de matière renouvelable bien établie	2010
Technologie de production applicable à des produits chimiques produits en grandes quantités	2010
Augmentation de l'échelle de production vers une échelle pilote, démonstration ou commerciale en voie d'être effectuée	2010
Produit chimique disponible à l'échelle commerciale mais produit à petite échelle	2010
TRL supérieure à 6 (Échelle pilote)	2016
MARCHÉS	
Critères D.O.E.	Année de sélection
Taille des marchés représentés : produits trop nichés et produits de commodité représentant des volumes de marché trop importants évités	2004
Taille du marché et prix suffisamment hauts	2016
Marché bien établi et mature	2016
SUBSTITUTION DE DÉRIVÉS PÉTROCHIMIQUES	
Critères D.O.E.	Année de sélection
Permet le remplacement direct de dérivés pétrochimiques existants	2010
Potentiel d'intégration dans la chaîne de conversion d'hydrocarbures	2016
Pas de compétition avec des dérivés du gaz naturel	2016
Avantage donné aux produits chimiques pouvant être produits à moindre coûts à partir de la biomasse par-rapport à leurs équivalents pétrochimiques	2016

Bien que la mise en place de ces catégories permette de mettre en évidence une première série de critères clés à appliquer lors du développement de la méthodologie de sélection, tous ne peuvent être mesurés, ce qui n'en permet pas une analyse objective. En effet, bien que l'avancement technique minimum jugé comme acceptable soit de 6 (lors de la sélection effectuée en 2016 par le D.O.E.), aucune valeur ne permet d'évaluer un marché de taille raisonnable, avec un prix de vente des produits suffisamment haut. De même, aucun critère ne permet de déterminer concrètement si un produit biobasé fait concurrence à un dérivé du gaz naturel ou non. De plus, tel que mentionné dans la Figure 5, il n'existe aucun critère permettant d'effectuer une méthodologie de sélection propre aux produits chimiques dans le contexte du développement des bioraffineries forestières en vue de la reconversion de l'industrie canadienne des pâtes et papiers. Il est par conséquent nécessaire d'améliorer cette première ébauche de méthodologie basée sur les critères développés par le D.O.E., tant en permettant aux critères existants d'être quantifiés qu'en apportant des critères complémentaires propres au contexte du projet.

4.2 Mise en place de critères additionnels

4.2.1 Compléments aux critères du D.O.E.

4.2.1.1 Compétition avec les dérivés du gaz naturel

Dans la mesure où il est plus facile de pénétrer un marché déjà existant (en outre, celui des produits chimiques) que de créer une nouvelle demande, il est impératif d'établir un critère solide traduisant la capacité des produits biobasés à ne pas entrer en compétitions avec les dérivés du gaz naturels (ce qui, dans ce cas nécessiterait leur vente à un prix très bas, et donc ne garantirait pas la soutenabilité économique des futures bioraffineries).

L'émergence des gaz de schistes a permis d'obtenir de l'éthane à faible prix, ce qui a poussé de nombreuses compagnies chimiques à convertir leurs unités de craquage de naphta en unité de craquage d'éthane. Ce procédé permettant de produire de l'éthylène à un coût moindre (à cause de la simplicité du procédé et le faible prix de l'éthane), s'est répandu relativement rapidement (aux États-Unis, le rapport naphta : éthane pour les opérations de craquage était de 0.3 : 0.7 en 2005 et est passé à 0.12 : 0.88 en 2012 [166]), ce qui a eu un impact négatif sur la

production d'éthylène, de propylène et de monoéthylène glycol d'origine biosourcée tout en proposant de nouvelles opportunités aux compagnies chimiques pour la production biobasée de molécules comportant quatre atomes de carbone ou plus [167]. Par conséquent, l'élimination des molécules ayant moins de quatre atomes de carbone permet de saisir les opportunités les plus intéressantes en vue d'éviter la compétition avec les dérivés du gaz naturel.

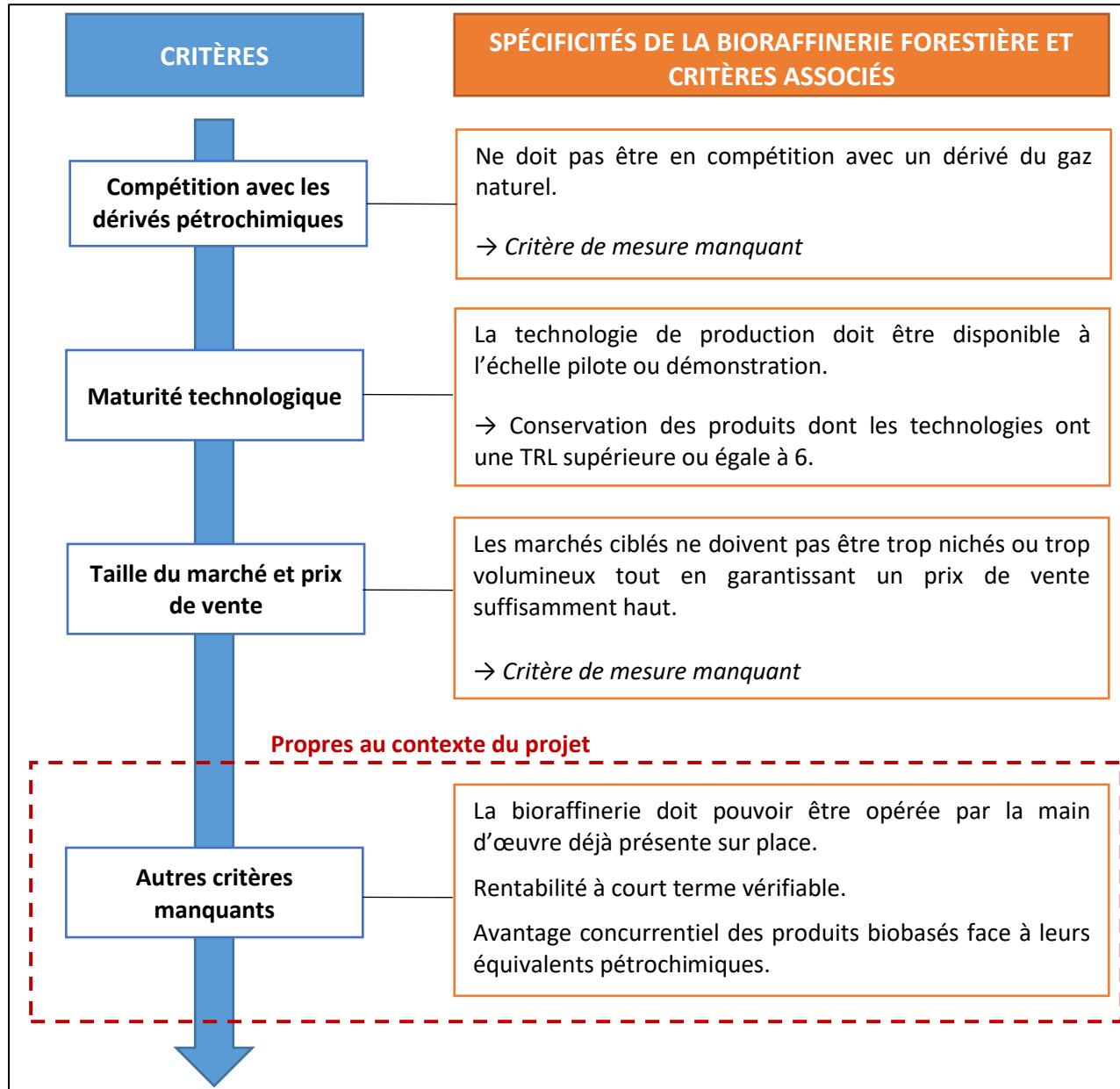


Figure 5 : Première ébauche de la nouvelle méthodologie de sélection des produits

4.2.1.2 Critères de marchés

Les différents critères émis par le D.O.E. au sujet du marché et du prix ne mentionnent qu'un ciblage de marché ni trop niché, ni trop volumineux, sans pour autant fournir des ordres de grandeurs acceptables, ce qui peut mener à un jugement en la matière subjectif. Une gamme de marché et de prix attractifs pour la bioraffinerie forestière (représentée sur la Figure 6), a été identifiée :

- la taille du marché doit être comprise entre 100 000 et 1 000 000 de tonnes par an,
- le prix du produit doit être compris entre 1 000 et 5 000 dollars américains par tonne.

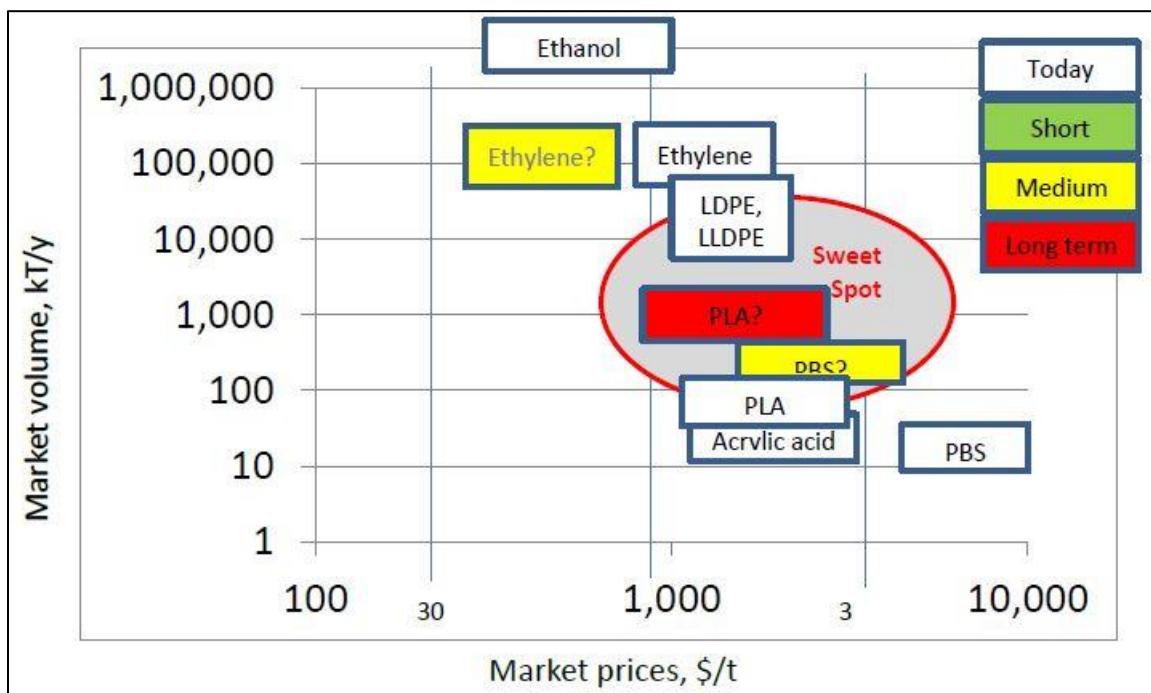


Figure 6 : Gammes de tailles de marché et de prix à cibler pour la production de produits biobasés à partir de la biomasse forestière [168]

Cependant, il a été entendu avec le partenaire industriel de réduire la limite supérieure de taille de marché à 1 000 000 de tonnes par an afin d'obtenir des parts de marchés limitées mais

solide et d'éviter que de multiples usines de pâtes produisent le même produit, ce qui provoquerait une potentielle saturation du marché, une hausse du prix du bois, et une compétition entre les usines (la compétition entre acteurs utilisant les mêmes ressources dans un contexte de bioéconomie en développement est à éviter afin de leur être profitable à tous).

4.2.2 Nouveaux critères propres au contexte du projet

4.2.2.1 Bioraffinerie opérable par la main d'œuvre locale

Suite à une discussion avec FPInnovations, il fut choisi de ne baser la sélection qu'à partir d'une liste de monomère dits « plateforme », c'est-à-dire permettant une vaste gamme de produits dérivés, afin de considérer un large panel de compagnies chimiques clientes en vue de leur transformation future en produits de spécialités. De plus, dans la mesure où la bioraffinerie doit être opérée par la main d'œuvre déjà présente dans l'usine de pâte réceptrice ou avoisinante, une certaine simplicité en matière d'opération de procédé s'impose. Par conséquent, un critère d'obtention des produits chimiques directement à partir des sucres (c'est-à-dire en une seule étape) a été établi afin de privilégier la simplicité du procédé de la bioraffinerie (ce qui permet également de limiter les coûts d'équipement et donc de CAPEX).

4.2.2.2 Rentabilité à court terme vérifiable

Dans un contexte de conversion de l'industrie des pâtes et papiers, il est nécessaire d'être rentable rapidement. Dans le cadre de la bioraffinerie, après discussion avec différents acteurs du milieu, il fut arbitrairement choisi un temps de retour sur investissement de 3 ans. Néanmoins, le risque d'investissement du projet, qui est relativement moyen (car permettant l'introduction d'un nouveau produit sur un marché existant) autorise un temps de retour maximal théorique compris entre 16 et 24 ans [169].

De même, en accord avec le niveau de risque lié à l'investissement du projet, la valeur du taux de retour acceptable a été fixée à 16% [169].

Enfin, un critère déterminant le prix de vente maximal des produits biosourcés est nécessaire afin de garantir leur compétitivité sur cet aspect. Ainsi, il fut établi que le prix du produit biobasé doit être inférieur ou égal à celui de son équivalent pétrochimique.

4.2.2.3 Avantage concurrentiel des produits biobasés

Il est nécessaire de conférer un avantage compétitif aux produits biobasés afin de mieux faire face à leurs contreparties pétrochimiques sur le marché. Ainsi, bien qu'ils doivent remplir les mêmes fonctions, cela peut ne pas suffire pour convaincre les compagnies chimiques à faire un choix en leur faveur, notamment en raison d'un prix pouvant être plus élevé. Le critère d'impact environnemental n'a été abordé par le D.O.E. dans aucune de ses sélections. À l'heure de l'instauration d'une taxe carbone par le Canada dans le cadre des accords de Paris [163], déterminer les émissions de GES évitées grâce à la version biosourcée d'un produit chimique est nécessaire pour les raisons suivantes :

- d'une part, dans la mesure où l'empreinte carbone est certainement le critère d'analyse environnementale le mieux connu du grand public, cela pourrait les populariser et par conséquent faire augmenter leur croissance sur le marché,
- d'autre part, le fait d'éviter des émissions en GES pourrait permettre aux compagnies d'engranger des profits supplémentaires grâce aux crédits carbone, ce qui faciliterait la transition vers les biobasés. Cet avantage, en plus de la stabilité du prix de la biomasse en comparaison de celui du pétrole, représente un avantage supplémentaire des produits chimiques biosourcés face à leurs équivalents issus de la pétrochimie.

Par conséquent, il est nécessaire que l'empreinte carbone d'un produit chimique biobasé soit inférieure à celle d'un produit chimique dérivé du pétrole pour qu'il soit judicieux de le produire dans un bioraffinerie forestière.

4.3 Synthèse de la méthodologie de sélection

Suite à la discussion et catégorisation des critères émis par le D.O.E., à leur compléction avec des valeurs quantifiables, et à l'apport de critères-clés propres au contexte de reconversion de l'industrie canadienne des pâtes et papiers, la version finale de la méthodologie, synthétisée dans la Figure 7 a pu être émise. Outre la situation des marchés (que ce soit celui des matières fossiles ou celui des produits chimiques) et l'avancement des différentes technologies de conversion, la méthodologie prend désormais en compte la conversion en une étape des sucres en produit (signifiant alors que la bioraffinerie peut être opérée par la main d'œuvre déjà présente sur place) ainsi que les résultats en matière de rentabilité économique et d'empreinte carbone (qui sont propres à la situation de chaque bioraffinerie).

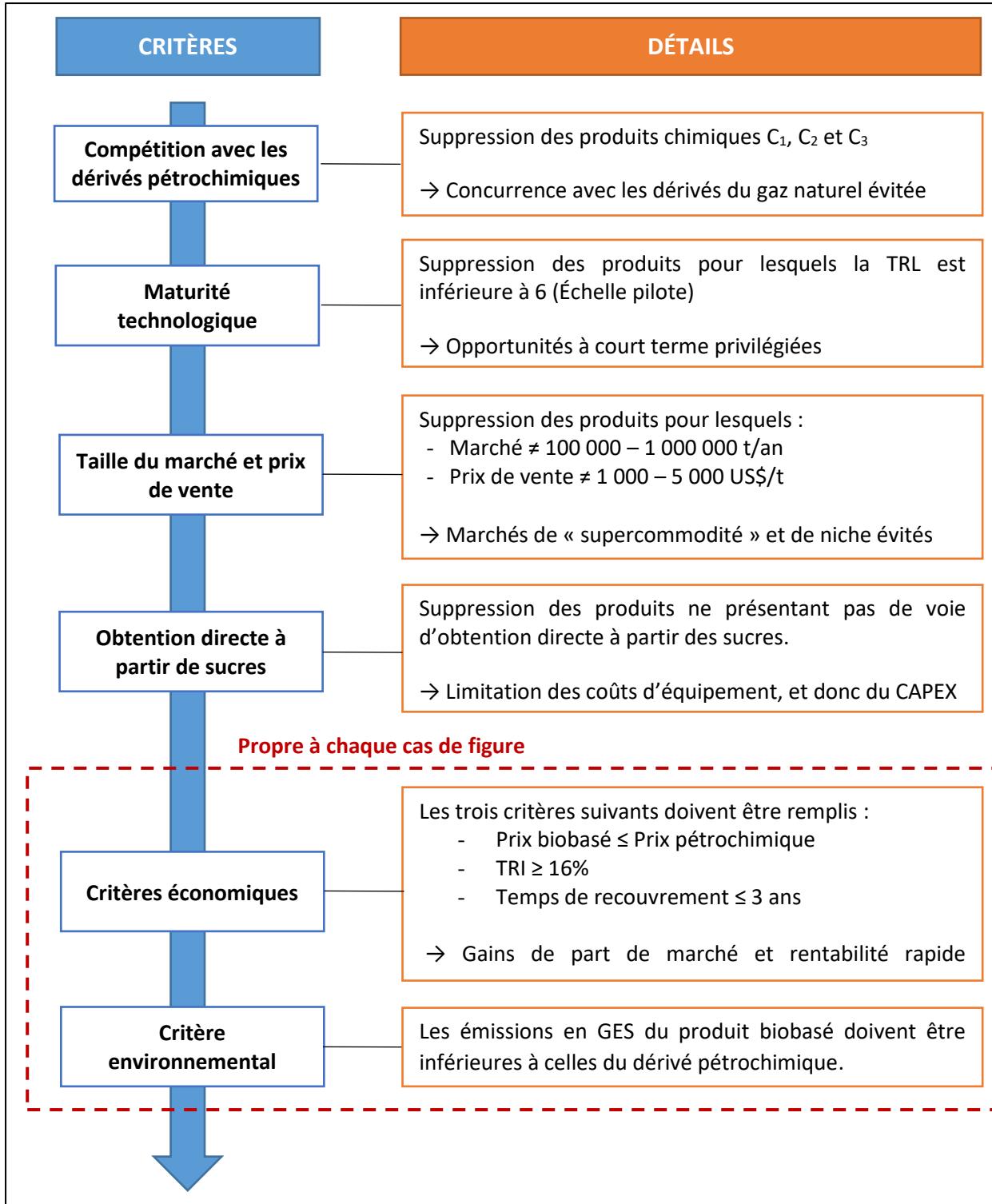


Figure 7 : Synthèse de la nouvelle méthodologie de sélection des produits chimiques

4.4 Nouvelle sélection de produits chimiques

Une liste de départ de 52 produits¹⁰ issue de la synthèse de différentes sources de la littérature a été émise. Tel qu'indiqué dans le chapitre 3.3, seuls les monomères dits « plateforme » (c'est-à-dire permettant une vaste gamme de produits dérivés) ont été considérés, ce qui offre de la flexibilité en termes de futures applications possibles, et donc des marchés pouvant être ciblés. Cette liste a été graduellement réduite (en suivant le processus décrit dans la Figure 7) en appliquant les critères détaillés dans le chapitre 4.2 pour mener à la sélection exposée dans le Tableau 15 :

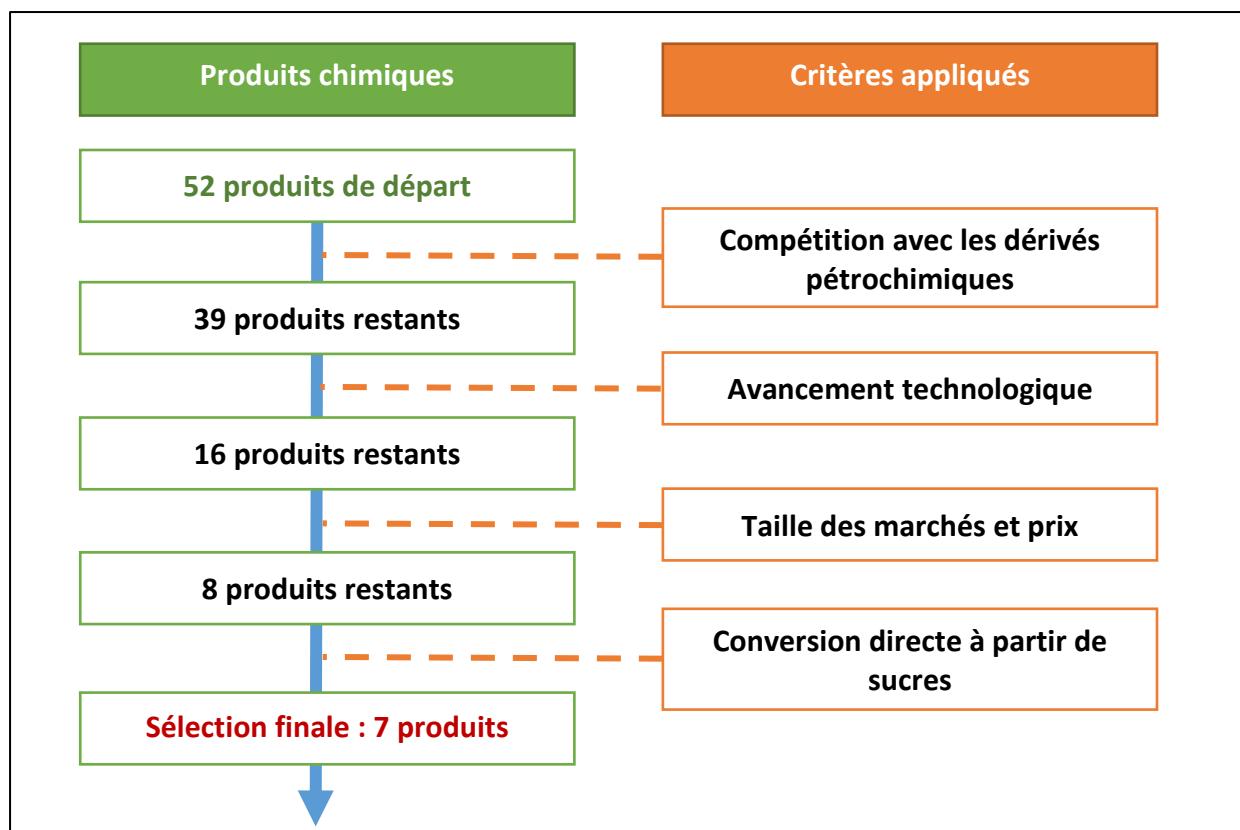


Figure 8: Processus suivi pour la sélection de produits chimiques dérivés des hémicelluloses issues du bois

¹⁰ Cette liste de produit est disponible en Annexe I

Tableau 15 : Sélection finale de produits chimiques dérivés des hémicelluloses issues du bois

Produits chimiques	Formule	TRL	Prix (US\$/t)	Marché (t/an)
1.4-butanediol	C ₄ H ₁₀ O ₂	8	> 3 000 (Bio) 1 800 – 3 200 (Global)	3 000 (Bio) 2 500 000 (Global)
n-butanol	C ₄ H ₁₀ O	8-9	1 890 (Bio) 1 250 – 1 550 (Global)	590 000 (Bio) 3 000 000 (Global)
Isobutanol	C ₄ H ₁₀ O	8	1 721 (Bio) 1 409 (Global)	105 000 (Bio) 500 000 (Global)
Acide succinique	C ₄ H ₆ O ₄	9	1 721 (Bio) 1 721 (Global)	105 000 (Bio) 500 000 (Global)
Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	9	1 000 – 1 450 (Bio) 1 000 – 1 450 (Global)	300 000 – 700 000 (Bio) 300 000 – 700 000 (Global)
Isoprène	C ₅ H ₈	6	> 2 000 (Bio) 2 000 (Global)	20 (Bio) 850 000 (Global)
Xylitol/ Arabitol	C ₅ H ₁₂ O ₅	8-9	3 900 (Bio) 3 900 (Global)	160 000 (Bio) 160 000 (Global)

Le 1.4-butanediol et l’isoprène représentent deux exceptions au niveau de la sélection. En effet, bien que la taille des marchés de leurs versions biosourcées soit trop petite pour qu’ils soient retenus dans la sélection, celles de leurs marchés globaux (englobant les produits biobasés et ceux dérivés du pétrole) est suffisamment importante pour qu’ils soient finalement retenus (une augmentation de la part biobasée du marché par rapport au marché global est alors considérée comme possible dans le cas présent).

Enfin, il est à noter que tous ces produits, à l’exception de l’isoprène, contiennent un ou plusieurs atomes d’oxygène, et que tous, à l’exception du furfural, sont obtenus par voie biochimique. Sachant que la fermentation est une opération en une étape permettant de générer des molécules oxygénées et que d’autre part les compagnies chimiques investissent dans des équipement permettant de désoxygénérer le pétrole lors des opérations de raffinage pour ensuite le ré-oxygénérer, il peut être affirmé que les procédés de fermentation fournissent un avantage concurrentiel supplémentaire aux bioraffineries par-rapport aux raffineries conventionnelles en leur permettant de produire directement des molécules contenant des atomes d’oxygène (voire même d’azote dans certains cas de figures) à moindre coût.

CHAPITRE 5 CAS D'ÉTUDES : PRODUCTION D'ACIDE SUCCINIQUE ET DE N-BUTANOL

5.1 Mise en contexte

Les deux cas d'études pour ce projet sont la production de n-butanol et d'acide succinique à partir des sucres issus de bois traités par procédé bio-TMP. Ces deux produits ont été sélectionnés afin de comparer la faisabilité économique de la production d'un produit de commodité face à un produit plus niché à partir de 300 tonnes de bois sec par jour. Cette quantité correspond à une situation pour laquelle une usine TMP ferme une de ses machines (l'autre machine continuant d'opérer normalement à la production de pâte thermomécanique), ce qui nécessite le détournement du bois n'entrant plus dans la chaîne de transformation de la pâte vers une autre chaîne de valorisation [9]. Par conséquent, dans la mesure où l'entièreté du bois est convertie, une nouvelle bioraffinerie est construite à côté de l'usine TMP, mais une intégration énergétique entre les deux est considérée afin d'optimiser la consommation énergétique.

Le but de ces cas d'étude est de déterminer le prix à la sortie de l'usine, la rentabilité économique et l'empreinte carbone découlant de la production du n-butanol et de l'acide succinique pour leurs productions à partir de dérivés pétrochimiques et de bois. Deux cas de figure se présentent au sujet des capacités de production :

- dans le cas du n-butanol, la capacité de production par voie pétrochimique sera supérieure à celle par voie biobasée afin d'être le plus proche de la réalité (car dans la mesure où c'est un produit de commodité, une échelle de production plus importante est attendue pour la première voie d'obtention susmentionnée),
- dans le cas de l'acide succinique, la capacité de production par voie pétrochimique est supposée identique à la capacité de production à partir du bois car c'est un produit plus niché.

5.2 Prétraitement de la biomasse

L'opération de prétraitement du bois est supposée identique dans le cas de la production d'AS et de butanol. L'espèce de bois considérée est du tremble ayant subi un prétraitement mécanique suivi d'un traitement doux à l'acide car les données utilisées pour cette partie de l'étude sont tirées de celle effectuée par Mao sur le développement d'une nouvelle technologie de prétraitement TMP qui a été effectuée avec cette espèce de bois [170]. Ainsi, tel que détaillé dans le Tableau 16, la part de glucane disponible (assimilé à la cellulose dans la simulation) est augmentée tout en modifiant peu la part des autres composants du bois.

Tableau 16 : Composition de la biomasse en alimentation du procédé [170]

	Tremble prétraité (% biomasse sèche)	Tremble prétraité (tonne/ jour)
Glucane	54.7 %	164.1
Xylane	14.4 %	43.1
Lignine	23.1 %	69.3
Autres sucres	2.9 %	8.7
Extractibles	0.4 %	1.1
Inconnu	4.5 %	13.7
Total	100 %	300

Cette biomasse subit une opération de saccharification consistant en une hydrolyse enzymatique menée à 50°C modélisée par un réacteur stoechiométrique « *RStoic* » sous Aspen Plus¹¹, tel qu'indiqué dans la Figure 10 et la Figure 12 (les enzymes sont simulées par le module *Zymo* proposé par le logiciel). Suite à cette opération les résidus solides et les enzymes sont filtrés par une opération de centrifugation, simulée par un séparateur « *SEP* » [171]. La composition du flux résultant de cette étape de prétraitement est donnée dans le Tableau 17.

¹¹ Les réactions se déroulant au cours de l'hydrolyse enzymatique sont détaillée en Annexe J

Tableau 17 : Composition du flux de monosaccharides, sur une base de 300 ODT/jour de tremble en entrée du procédé

Composant	Débit (t/jour)
Glucose	99.3
Xylose	3.1
Eau	2 880.0
Acide acétique	3.5

5.3 Production de n-butanol

5.3.1 Production à partir du bois

Le procédé choisi pour la production de n-butanol par fermentation est le procédé ABE en utilisant la souche *C. Beijerinckii* C101 mentionnée dans l'étude menée par Lu & al. [79] car elle a la particularité de produire plus de butanol que ses congénères. Le bioréacteur opérant en anaérobiose à 35°C, 1 atm (101 325 Pa), il est nécessaire de refroidir le courant de sucres issus du prétraitement à cette température car leur température est de 50°C. D'autres coproduits sont générés en plus de l'acétone, le butanol et l'éthanol¹², tel que détaillés dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Composition de la bière de fermentation en sortie de réacteur

Produits	Débits (t/an)
Glucose	3 510
Xylose	6 800
Eau	1 010 000
Acétone	5 290
Acide acétique	1 390
Butanol	7 500
Éthanol	242
Acide butyrique	272
Hydrogène	665
Dioxyde de carbone	20 600

¹² Les réactions ayant lieu au cours de la fermentation ABE sont détaillées en Annexe J

L'émission de gaz lors de la fermentation ABE, en plus de garder le milieu de fermentation anaérobique, permet de considérer le stripage au gaz au cours de la fermentation, tel que décrit dans la Figure 9, qui est modélisé par une étape de distillation.

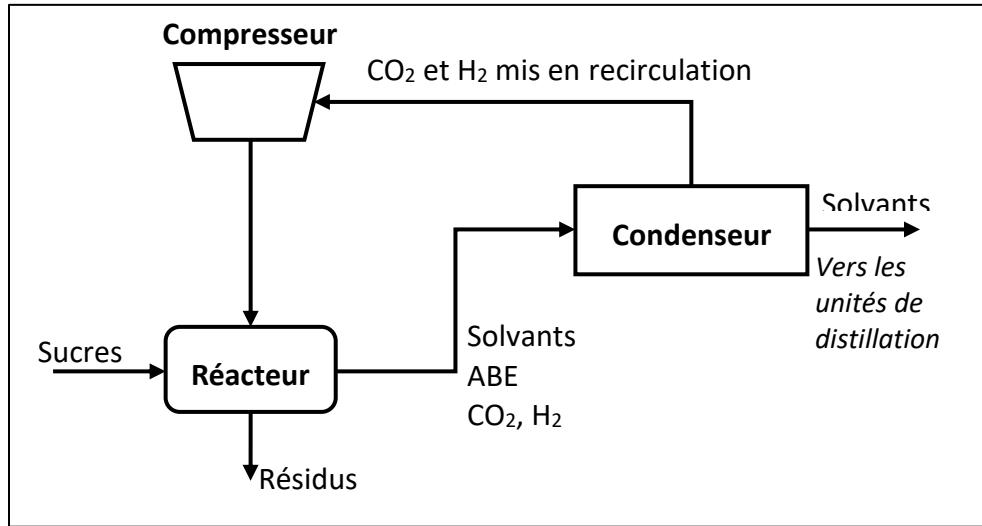


Figure 9 : Schéma de conception du stripage au gaz prévu sous Aspen Plus

Préalablement à l'étape de distillation, une étape de filtration par centrifugation et une étape de condensation sont modélisées afin d'éliminer les résidus de fermentation et les gaz qui y sont produits.

Le centrifugeur est simulé par un séparateur¹³ « SEP », est conçu de manière à ne laisser passer que les produits non solides de la fermentation. Le condenseur est simulé par un distillateur flash « FLASH » opérant à 20°C, 1 atm (101 325 Pa), ce qui permet d'éliminer les gaz issus de la fermentation, à savoir le dioxyde de carbone et l'hydrogène. Le choix de fixer le compromis de température d'opération du condenseur à la température ambiante est dû au fait que plus celle-ci est basse, moins il y a de pertes en acétone et butanol (éliminés collatéralement avec les gaz de fermentation), mais moins il y a de dioxyde de carbone éliminé.

¹³ Les facteurs de séparation sont détaillés en Annexe J

Les colonnes de distillation ont toutes les trois été modélisées par des colonnes « *DSTWU* », pour lesquelles le modèle de conception suit la méthode Winn-Underwood-Gillian, ce qui permet de déterminer le taux de reflux minimal (en fonction de la pression dans la colonne) et le nombre d'étages de la colonne (ce qui est utile lors des calculs de CAPEX) en fixant le composant « léger » (le plus volatile) et le composant « lourd » (le deuxième plus volatile) subissant la distillation, la pression d'opération en tête et en bas de colonne (pour des raisons de simplicité la pression est considérée comme uniforme dans l'ensemble de la colonne) et le taux de reflux, tels que détaillé dans le Tableau 19. Par ailleurs, le taux de reflux choisi pour chaque colonne est de 1.35 fois le taux de reflux minimal (la valeur du taux de reflux optimal étant de 1.2 à 1.5 fois celle du taux de reflux minimal, c'est la valeur moyenne qui fut choisie). Sachant que la température d'ébullition de l'acétone est de 56.0°C, que celle de l'éthanol est de 78.4°C et que celle du butanol est de 117.7°C, la distillation de ces composants est effectuée dans cet ordre respectif, en considérant l'acide butyrique comme produit en bas de colonne « ultime », sa température d'ébullition étant de 163.5°C.

Tableau 19 : Détails des caractéristiques de chaque colonne de distillation

Caractéristiques	Colonne « Acétone »	Colonne « Éthanol »	Colonne « Butanol »
Caractéristiques fixés			
Pression (Pa)	20 300	10 100	101 300
Taux de reflux minimal	27.9	4.76	0.20
Composant léger (taux de récupération)	Acétone (0.99)	Éthanol (0.99)	Butanol (0.99)
Composant lourd (taux de récupération)	Éthanol (0.01)	Butanol (0.01)	Acide butyrique (0.01)
Caractéristiques déduits			
Taux de reflux	36.7	6.43	0.27
Nombre d'étages	19	4	15

Tableau 20 : Composition des produits en sortie du procédé ABE

	Courant « Acétone »	Courant « Éthanol »	Courant « Butanol »
Acétone pur (t/an)	5 050	60	Traces
Butanol pur (t/an)	n/a	60	7 170
Éthanol pur (t/an)	Traces	242	Traces
Eau (t/an)	n/a	141 000	Traces
Hydrogène (t/an)	Traces	n/a	n/a
Dioxide de carbone (t/an)	514	n/a	n/a

Acide butyrique (t/an)	n/a	n/a	Traces
Taux de pureté	90.76 %	0.17 %	~ 100 %

Les quantités de produits en sortie de procédé sont de 5 050 tonnes par an pour l'acétone, 242 tonnes par an pour l'éthanol et 7 200 tonnes par an pour le butanol, ce qui est modeste à l'échelle industrielle. Le butanol en sortie du procédé, tel qu'indiqué dans le Tableau 20, est pur à plus de 99% (ce qui répond aux standards de pureté pour le butanol commercial [92]); la part en dioxyde de carbone contenue dans le courant d'acétone en réduit la pureté (une nouvelle condensation devrait permettre de l'éliminer) et l'eau constitue la majeure partie du courant d'éthanol en sortie de la deuxième colonne de distillation (ceci est certainement dû au fait que l'eau et l'éthanol forment un azéotrope à 78.1°C, par conséquent une distillation azéotropique sera nécessaire afin de purifier l'éthanol). De même, un décanteur a dû être simulé avant la distillation de l'éthanol (les facteurs de séparation¹⁴ ont été calculé d'après une étude menée par Kraemer & al. [172]), sans quoi la majeure partie du butanol était entraînée en tête de colonne avec les autres composés (cela était certainement dû au fait que le n-butanol et l'eau forment un azéotrope à 92.4°C).

Enfin, l'intégration énergétique de la bioraffinerie a été effectuée en considérant une usine de pâte TMP. Ainsi, grâce au logiciel Aspen Energy Analyzer V8.4, il a été déterminé que la bioraffinerie seule a un besoin minimal en chauffage de 89.7 MW (avec un potentiel de maximal de récupération interne d'énergie de 80.6 MW), qui passe à 138 MW (avec un potentiel de maximal de récupération interne d'énergie de 222 MW) pour l'ensemble de la bioraffinerie et de l'usine TMP lorsque celles-ci sont voisines¹⁵ (la bioraffinerie est alors considérée comme intégrée à l'usine de pâte). La quantité d'énergie finalement récupérée étant de 195 MW (avec une surface d'échange de chaleur de 37 600 m²), ce qui est supérieur aux besoins de la bioraffinerie seule, et permet alors de considérer que l'ensemble des besoins de la bioraffinerie seule est couvert.

¹⁴ Les facteurs de séparation sont détaillés en Annexe J

¹⁵ Les courants de l'usine TMP seule sont détaillés dans l'Annexe M

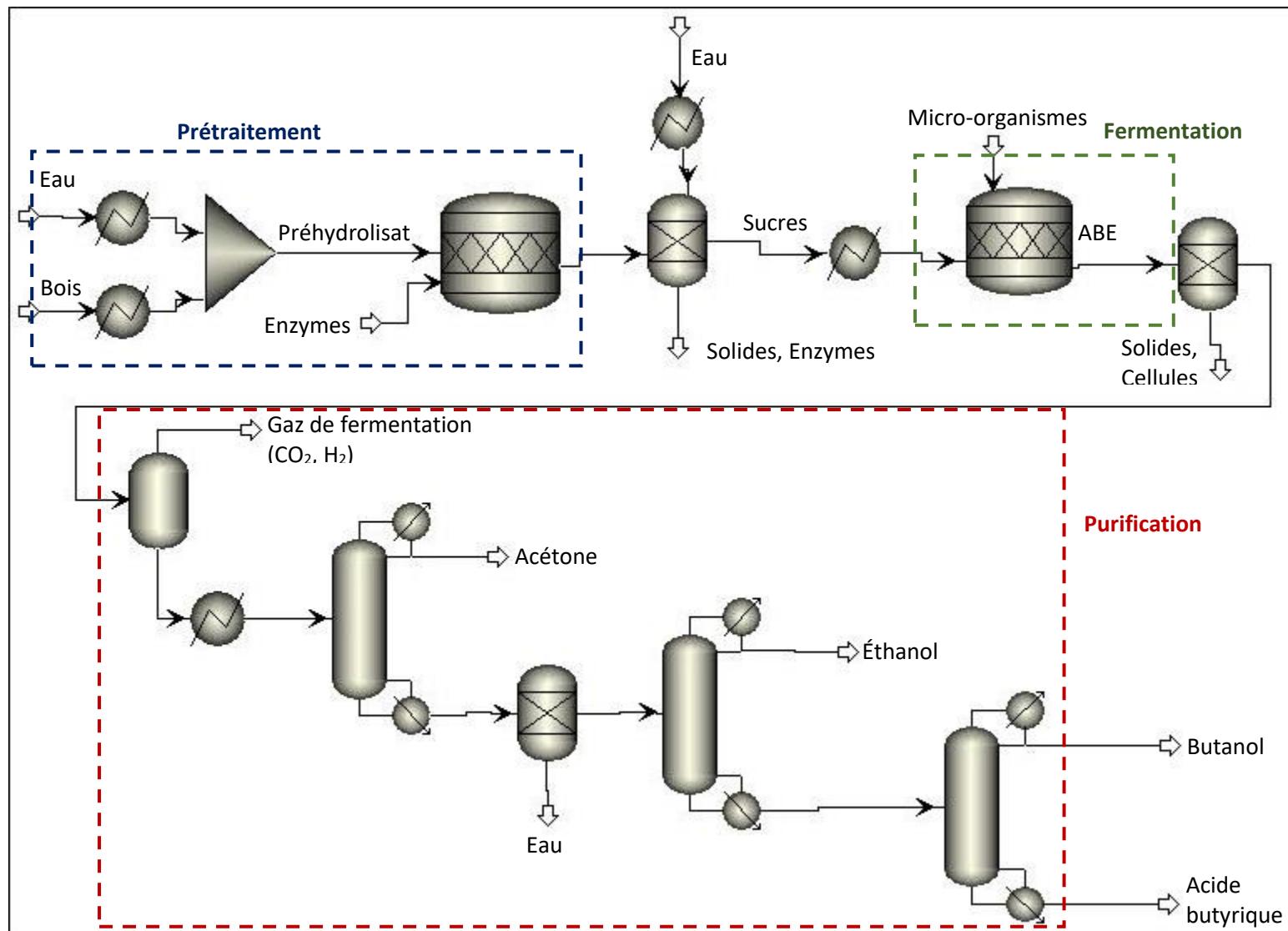


Figure 10 : Production de n-butanol par voie biobasée

5.3.2 Production à partir de dérivés fossiles

Le procédé retenu pour la production de butanol par voie pétrochimie est l'oxosynthèse car c'est le procédé le plus répandu, comme mentionné dans le chapitre 2.4.3. Afin d'être le plus proche de la réalité industrielle, l'échelle de production considérée est de 150 000 tonnes par an de butanol.

La première étape de ce procédé, décrit dans la Figure 11, est l'oxosynthèse (modélisée par un réacteur *RSTOIC* dans Aspen Plus), dont la simulation est basée sur le procédé BASF (brevet US3830846 [173]). Le propylène entre à 107°C, le mélange de monoxyde de carbone (CO) et d'hydrogène (H₂) entre à 149°C avec un ratio massique CO : H₂ de 0.93 : 0.07. Le réacteur opère à 160°C, 13.8 bar (138 000 Pa) en présence de nickel (dont la consommation estimée est de 17 500 kg/jour) comme catalyseur. Suite à cette opération¹⁶, du butanol, de l'isobutanol, du n-butyradéhyde, de l'iso-butyraldéhyde et du méthanol sont obtenus (le bilan matière est donné dans le Tableau 21).

La deuxième étape de ce procédé consiste en une hydrogénéation (modélisée par un réacteur *RSTOIC* dans Aspen Plus), dont la simulation est basée sur le procédé Ruhrchemie (brevet US3501537 [96]). Les produits issus de l'oxosynthèse pénètrent à 160°C dans le réacteur et entrent en mélange avec de l'hydrogène (considéré en excès à 20%) entrant à 244°C. Le réacteur opère à 245°C, 345 bar (3 450 000 Pa) en présence de chromite de cuivre (à raison de 5.44 kg/jour) comme catalyseur. Suite à cette opération¹⁷, du butanol, de l'isobutanol et de l'acide butyrique sont produits (le bilan matière est donné dans le Tableau 21).

¹⁶ Les réactions sont données en Annexe J

¹⁷ Les réactions sont données en Annexe J

Tableau 21 : Bilans matières pour l'oxosynthèse et l'hydrogénéation

	Oxosynthèse		Hydrogénéation	
	Entrée (t/j)	Sortie (t/j)	Entrée (t/j)	Sortie (t/j)
Propylène	316.5	1.5	1.5	1.5
Monoxyde de carbone	248.3	16.4	16.4	16.4
Hydrogène	18.7	0.4	18.6	3.5
n-butyraldéhyde	n/a	422.0	422.0	n/a
iso-butyraldéhyde	n/a	117.9	117.9	n/a
n-butanol	n/a	n/a	n/a	433.7
iso-butanol	n/a	n/a	n/a	121.1
Méthanol	n/a	25.4	25.4	25.4

Suite aux opérations précédemment décrites, une étape d'évaporation (modélisée par un séparateur flash « *FLASH* » dans Aspen Plus) a lieu à 30°C afin d'éliminer le nickel (remis en circulation vers le réacteur), l'hydrogène, le monoxyde de carbone et le propylène résiduels, qui sont alors remis en circulation vers le procédé.

Suite à cette étape, deux opérations de distillation sont mises en place. Sachant que la température d'ébullition du méthanol est de 64.7°C, que celle de l'isobutanol est de 108°C et que celle du butanol est de 117.7°C, la distillation de ces composants est effectuée dans cet ordre respectif, en considérant le butanol comme produit en bas de colonne « ultime », sa température d'ébullition étant la plus basse des trois. Les détails caractéristiques des colonnes de distillation sont décrits dans le Tableau 22 et la composition des courants en sortie de procédé est détaillée dans le Tableau 23.

Tableau 22 : Détails des caractéristiques de chaque colonne de distillation

Caractéristiques	Colonne « Méthanol »	Colonne « Isobutanol »
Pression (atm)	10 100	10 100
Taux de reflux minimal	0.58	8.94
Composant léger (taux de récupération)	Méthanol (0.99)	Isoutanol (0.99)
Composant lourd (taux de récupération)	Isoutanol (0.01)	Butanol (0.01)
Taux de reflux	0.76	12.1
Nombre d'étages	9	47

Tableau 23 : Composition des produits en sortie du procédé d'oxosynthèse

	Courant « Méthanol »	Courant « Isobutanol »	Courant « Butanol »
Méthanol pur (t/an)	8 316.0	90.7	Traces
Isobutanol pur (t/an)	423.4	41 277.6	423.4
Butanol pur (t/an)	n/a	1 512.0	149 748.5
Monoxyde de carbone (t/an)	30.2	n/a	n/a
Hydrogène (t/an)	Traces	n/a	n/a
Propylène (t/an)	90.7	Traces	Traces
Taux de pureté	93.9 %	96.3 %	99.7 %

Le butanol en sortie du procédé, tel qu'indiqué dans le Tableau 23, est pur à plus de 99% (ce qui répond aux standards de pureté pour le butanol commercial [92]); les deux autres produits sont également de pureté supérieure (plus de 93% pour le méthanol, plus de 96% pour l'isobutanol). La présence de propylène et d'isobutanol dans le courant de méthanol peut être éliminée par une opération de condensation et de distillation supplémentaire (l'acheminement vers le condenseur déjà présent dans le procédé peut être considéré) et une distillation supplémentaire pourrait permettre de purifier davantage le courant d'isobutanol.

Enfin, la mise en place d'échangeurs de chaleur a été considérée (les réactions ayant lieu étant très exothermiques, la chaleur dégagée peut être valorisée pour chauffer les courants de matière en entrée du procédé ainsi que les colonnes de distillation. Grâce à Aspen Energy Analyzer V8.4, il a été déterminé que la raffinerie seule a un besoin minimal en chauffage de 0.06 MW (avec un potentiel de maximal de récupération interne d'énergie de 36.1 MW). La quantité d'énergie récupérée est de 0.76 MW (avec une surface d'échange de chaleur de 14 700 m²), ce qui est supérieur aux besoins de la raffinerie. Il peut donc être considéré que l'ensemble des besoins en chaleur est couvert.

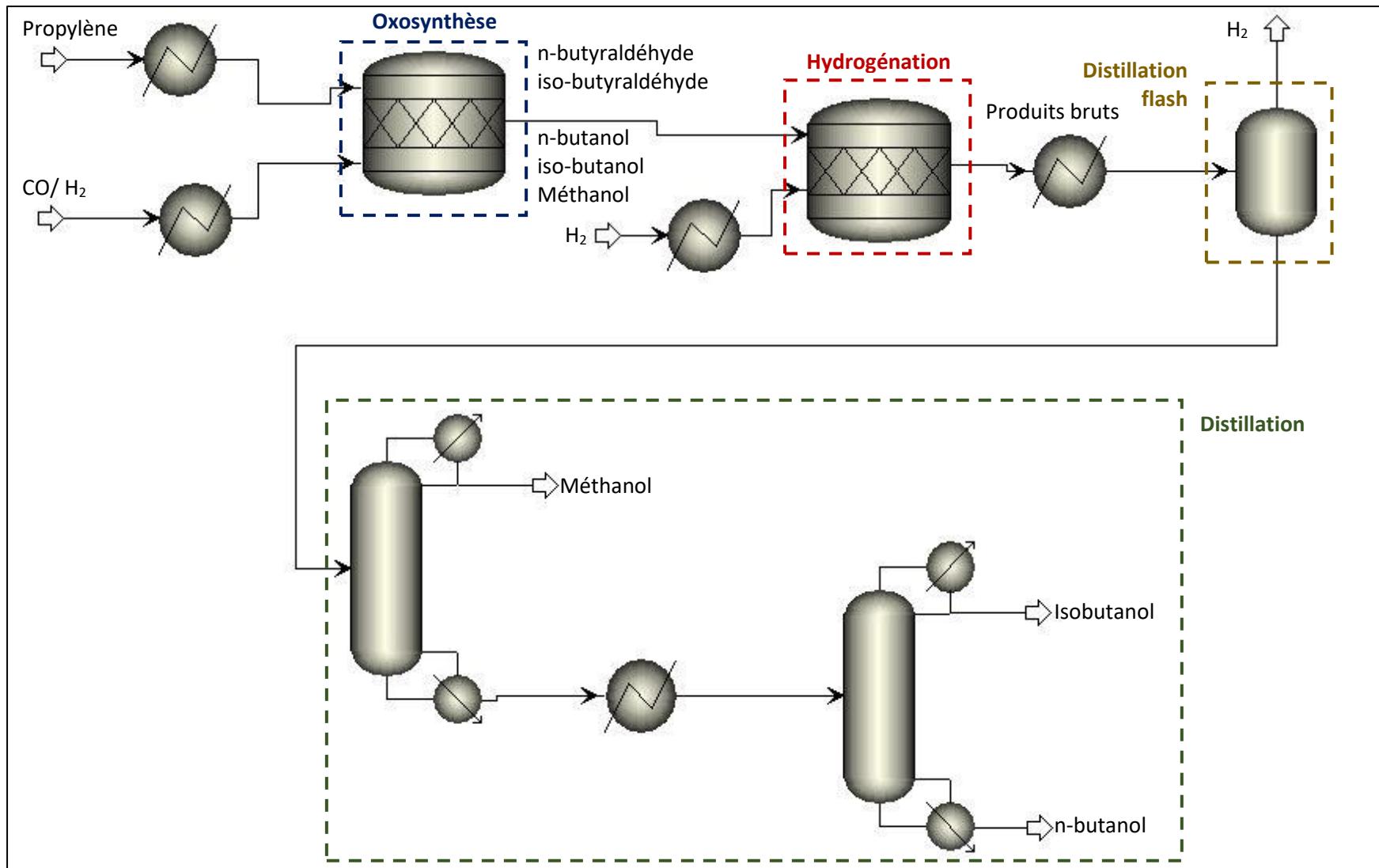


Figure 11 : Production de n-butanol par voie pétrochimique

5.3.3 Critères techno-économiques

Suite à la simulation des procédés de production du butanol, les valeurs de leurs CAPEX et OPEX (indiquées dans le Tableau 24) respectifs ont pu être calculées¹⁸. Le prix de vente du produit biosourcé s'aligne sur celui du dérivé pétrochimique, qui a lui-même été fixé de manière à obtenir un TRI minimum de 10% et un temps de retour sur investissement maximum de 9 ans et 6 mois (ces valeurs correspondent à des projets en génie chimique pour lesquels le risque associé est bas [169]). Il est à noter que les prix des coproduits obtenus sont restés fixes au cours de l'estimation du prix du butanol (1 837 CA\$/tonne pour l'acétone [36] et 1 069 CA\$/tonne pour l'éthanol [36] dans le cas du butanol biosourcé; 1 288 CA\$/tonne pour l'isobutanol [174] et 429 CA\$/tonne pour le méthanol [175] dans le cas du butanol pétrochimique).

Tableau 24 : Cas de base pour l'étude économique de la production du butanol¹⁹

	n-butanol pétrochimique	n-butanol biobasé
CAPEX (CA\$)	20 500 000 \$	102 000 000 \$
OPEX (CA\$)	222 000 000 \$/ an	16 000 000 \$/ an
Prix de vente (CA\$)	1 129 \$/tonne	
TRI	10.7 %	n/a
Temps de recouvrement	8 ans 8 mois	196 ans 1 mois

Il est à noter que l'OPEX du butanol pétrochimique est particulièrement haute, ce qui est du à la part du propylène, qui est d'environ 113M CA\$, soit environ 51% du total de l'OPEX. Néanmoins, le prix de vente du butanol biosourcé aligné sur celui de son équivalent pétrochimique (1 129 CA\$ par tonne) n'est pas suffisant pour garantir la rentabilité de la bioraffinerie forestière (le temps de retour sur investissement calculé pour cette situation est de 196 ans et 1 mois, ce qui est complètement déraisonnable) . Deux alternatives, détaillées dans le Tableau 25, se présentent alors : l'augmentation du prix du butanol sans modifier la capacité de la

¹⁸ Les calculs sont détaillés en Annexe K

¹⁹ La formule de calcul du TRI est détaillée en Annexe K

bioraffinerie et l'augmentation de la capacité de la bioraffinerie sans modifier le prix du butanol (le prix des co-produits reste inchangé).

Tableau 25 : Alternatives considérées pour la production du butanol biosourcé

	n-butanol biobasé, nouveau prix	n-butanol biobasé, nouvelle capacité
CAPEX (CA\$)	102 000 000 \$	711 000 000 \$
OPEX (CA\$)	16 800 000 \$/ an	117 000 000 \$/ an
Prix de vente (CA\$)	8 246 \$/ tonne	1 129 \$/ tonne
Capacité butanol (Capacité ABE)	7 170 tonnes/ an (12 500 tonnes/ an)	183 000 tonnes/ an (318 000 tonnes/ an)
TRI	34.4 %	34.4 %
Temps de recouvrement	3 ans 0 mois	3 ans 0 mois

Les deux alternatives évoquées semblent infaisables dans la situation précise du cas d'étude. Dans le cas de l'instauration d'un nouveau prix, la valeur du butanol biosourcé étant 7.3 fois plus importante que celle de son équivalent pétrochimique (8 246 CA\$/tonne contre 1 129 CA\$/tonne), la compétition s'avère impossible sur ce point. Dans le cas de l'augmentation de la capacité du procédé ABE dans le but de conserver un prix de 1 129 CA\$/tonne, la nouvelle capacité en butanol est de 183 000 tonnes par an, ce qui nécessite une quantité de bois sec s'élevant à 2 090 tonnes par jour, soit 733 000 tonnes par an (sept fois la capacité initiale du cas d'étude), ce qui n'est pas possible dans le cadre de la présente étude. Néanmoins, dans la mesure où environ 2 000 tonnes de bois sec sont employées chaque jour dans les usines Kraft, la question de leur conversion totale en bioraffinerie produisant de façon compétitive du butanol peut être considérée. D'autre part, dans le cadre de la fermeture de machines à papier thermomécanique, la centralisation des flux de bois inutilisés vers une unique bioraffinerie ayant une échelle de production de 183 000 tonnes de butanol par an s'avère nécessaire. À titre de comparaison, bien qu'étant densifiés, 1 000 000 tonnes de granules de bois ont transité par le port de Rotterdam en 2012, ce qui représente plus de 2 800 tonnes par jour [176]. Il peut donc être judicieux de considérer le développement d'un point de collecte centrale du bois dans une zone portuaire au Canada pour pouvoir espérer développer une bioraffinerie produisant du butanol dérivé des hémicelluloses issues du bois (les villes de Thunder Bay, en Ontario, ainsi que celles de Québec et Trois-Rivières, au Québec, semblent prédisposées grâce à leur proximité géographique avec le

fleuve Saint-Laurent et avec la ressource forestières). Enfin, bien que cette capacité de production pour une unique bioraffinerie n'ait encore été réalisée, plusieurs compagnies ont réussi à atteindre une échelle de production importante en la matière : la compagnie Gevo possède une bioraffinerie à Luverne, MN ayant une capacité annuelle de bio-isobutanol de 15 millions de gallons, soit environ 47 500 000 tonnes par an [177]. Par conséquent, le développement d'une grappe industrielle comportant plusieurs bioraffineries ayant une capacité similaire à cette dernière pourrait permettre la production rentable de butanol biobasé.

5.3.4 Impact environnemental

La démonstration de l'impact environnemental moindre des produits dérivés du bois par rapport à leurs équivalents issus de la pétrochimie pourrait leur servir en tant qu'avantage concurrentiel, et donc faciliter leur commercialisation auprès des compagnies du secteur chimique. Les émissions de gaz à effets de serre et la consommation d'énergie non-renouvelable sont les deux critères d'impact qui ont été choisis pour les cas d'étude car ils reviennent régulièrement dans les études en la matière ciblant les produits biosourcés [178-181] et car ils sont les plus facilement compréhensibles par le grand public. Tel que mentionné dans le chapitre 3.3, seules les émissions issues de l'extraction de la matière première, de leur transport et de leur transformation sont considérées. Enfin, cette étude d'impact a été effectuée avec une approche conséquentielle, c'est-à-dire que l'étude d'impact du butanol biobasé prend en compte les émissions liées à la production de butanol

5.3.4.1 Impact environnemental du butanol d'origine fossile

La localisation considérée de la raffinerie est Garyville, en Louisiane. Ce choix a été effectué car la troisième plus grande raffinerie des États-Unis se situe dans cette ville et car le terminal de distribution Henry Hub se situe à proximité (tel que mentionné dans le Tableau 26) [182], ce qui lui confère un rôle majeur à l'échelle de l'Amérique du Nord. Il a été également émis comme hypothèse que les ressources fossiles proviennent directement de ce même terminal de distribution via à un transport en pipeline et que les minéraux, dans la mesure où plusieurs sources d'approvisionnement sont possibles, proviennent du fournisseur le plus proche de la

raffinerie via un transport en camion (Sudbury, ON [183] pour le nickel et Morenci, AZ [184] pour le chromite de cuivre (qui a été assimilé à du cuivre pour cette étude).

D'après la simulation effectuée, le procédé n'a besoin d'aucune énergie thermique externe (la chaleur émise au cours des réactions étant récupérée, il est auto-suffisant en la matière), et il est supposé qu'aucune énergie électrique n'est consommée (car elle est déterminée comme nulle au cours de la simulation sur Aspen Plus), bien que cela n'est pas le cas dans la réalité.

Tableau 26 : Caractéristiques géographiques de la matière première pour la production de butanol d'origine fossile

Matière première	Quantités journalières	Lieu de production	Distance jusqu'à la raffinerie	Moyen de transport considéré
Propylène	317 t	Erath, LO	202 km	Pipeline
Syngaz	267 t	Erath, LO	202 km	Pipeline
Nickel	17.5 t	Sudbury, ON	2 505 km	Camion
Hydrogène	18.2 t	Erath, LO	202 km	Pipeline
Chromite de cuivre	0.01 t	Morenci, AZ	2 074 km	Camion

Sachant que de l'isobutanol et du méthanol sont également générés au cours de l'oxosynthèse, l'imputation massique des impacts environnementaux est effectuée²⁰ : ils sont ainsi pondérés en fonction de la quantité de chaque produit généré par rapport à la quantité totale de produit issu du procédé, tel que décrit dans le Tableau 27 (la consommation en énergie non-renouvelable correspond à la quantité d'énergies fossiles (voire nucléaire) nécessaires à la production des différents produits).

Tableau 27 : Répartition massique des impacts environnementaux du butanol pétrochimique

Produits	Quantités générées	Émissions en GES	Consommation en énergie non-renouvelable
n-butanol	428 t/jour	854 000 kg _{eqCO2}	33 300 000 MJ
Isobutanol	118 t/jour	235 000 kg _{eqCO2}	9 190 000 MJ
Méthanol	23.8 t/jour	47 400 kg _{eqCO2}	1 860 000 MJ
Total	570 t/jour	1 140 000 kg _{eqCO2}	44 400 000 MJ

²⁰ Les calculs sont détaillés en Annexe L

Les quantités de GES émises et d'énergie non renouvelable consommées par kilogramme de butanol produit sont alors de 2.00 kg_{eqCO₂}/kg et 77.8 MJ/kg respectivement (cette valeur est particulièrement élevée à cause des opérations de production du propylène et du syngaz, comptant respectivement pour 74.8 MJ et 63.1 MJ par kilogramme produit)

5.3.4.2 Impact environnemental du butanol d'origine biosourcée

La localisation considérée de la bioraffinerie est La Tuque, au Québec. Ce choix a été effectué car la ville était un important site de production de pâte à papier et est en train de développer un projet de bioraffinerie forestière, ce qui correspond pleinement au contexte du projet [185]. Plusieurs hypothèses sont posées au sujet de la provenance des matières premières : la collecte du bois est effectuée à 100 km de l'usine avant d'être transportée en camion, les enzymes et les micro-organismes proviennent de la même usine Novozymes située à Franklinton, NC aux États-Unis [186] (1 606 km sont supposément effectués en camion jusque La Tuque), tel que décrit dans le Tableau 28.

Tableau 28 : Caractéristiques géographiques de la matière première pour la production de butanol biosourcé

Matière première	Quantités journalières	Lieu de production	Distance jusqu'à la bioraffinerie	Moyen de transport considéré
Bois	300 t	La Tuque, QC	100 km	Camion
Enzymes	6 t	Franklinton, NC	1 606 km	Camion
Micro-organismes	22 kg	Franklinton, NC	1 606 km	Camion

De même que pour son équivalent pétrochimique, le procédé n'a besoin ni d'énergie thermique extérieure (l'usage d'électricité est également négligée). Les seules émissions de CO₂ émises sont celles liées à la fermentation ABE et s'élèvent à 14 300 kg_{eqCO₂} par jour. Sachant que de l'acétone et de l'éthanol sont également générés au cours de la fermentation ABE, une

imputation massique²¹ des impacts environnementaux est effectuée, tel que décrit dans le Tableau 29.

Les quantités « brutes » (prenant en compte la seule chaîne de transformation de la fermentation ABE) de GES émises et d'énergie non renouvelable consommées par kilogramme de butanol s'élevant respectivement à 0.57 kg_{eqCO2}/kg et 2.83 MJ/kg, il est nécessaire de soustraire les émissions évitées (déterminées dans le chapitre 5.3.4.1 et correspondant aux émissions liées à la chaîne de transformation du butanol d'origine fossile) afin d'en déterminer les émissions nettes, qui s'élèvent à -1.44 kg_{eqCO2} et -75.2 MJ par kilogramme de butanol produit, tel que détaillé dans le Tableau 30..

Tableau 29 : Répartition massique des impacts environnementaux « bruts » du butanol biosourcé

Produits	Quantités générées	Émissions en GES	Consommation en énergie non-renouvelable
Acétone	14.4 t/jour	8 190 kg _{eqCO2}	40 900 MJ
Butanol	20.5 t/jour	11 600 kg _{eqCO2}	58 000 MJ
Éthanol	0.69 t/jour	392 kg _{eqCO2}	1 960 MJ
Total	35.6 t/jour	20 182 kg _{eqCO2}	100 860 MJ

Tableau 30 : Calcul des impacts environnementaux nets pour la production de butanol biosourcé

	Émissions en GES	Consommation en énergie non-renouvelable
Impacts environnementaux bruts	0.57 kg _{eqCO2} /kg	2.83 MJ/kg
Impacts environnementaux évités	2.00 kg _{eqCO2} /kg	77.8 MJ/kg
Impacts environnementaux nets	-1.43 kg _{eqCO2} /kg	-74.96 MJ/kg

Ces émissions évitées pourraient alors permettre à la bioraffinerie de vendre des crédits compensatoires de carbone à d'autres compagnies, ce qui pourrait représenter une source de revenus supplémentaires. En se basant sur un prix de départ s'élevant à 10\$ la tonne de carbone, sachant que la bioraffinerie permet de produire 7 170 tonnes de butanol par an, la vente de droits d'émission représenterait alors un potentiel de gains annuels additionnels s'élevant à 103 k\$

²¹ Les calculs sont détaillés en Annexe L

répartis entre les différents acheteurs potentiels de butanol biosourcé, ce qui lui confère un avantage face à son équivalent pétrochimique.

5.4 Production d'acide succinique

5.4.1 Production à partir du bois

Le développement de la simulation de la production d'acide succinique est basé sur les travaux effectués par Lee [171]. Le bioréacteur²², dans lequel est introduit une souche de *A. succiniciproducens*, opère en anaérobiose à 37°C, 1 atm (101 325 Pa), selon les conditions exposées dans le brevet US5573931 [187]. De la même manière que pour le cas de la production de butanol à partir d'hémicelluloses, le refroidissement du courant de sucres issus du prétraitement est nécessaire. De plus, l'ajout de NaOH suivi du contrôle de sa concentration à 10 g/L, dans le réacteur est nécessaire afin d'en contrôler le pH. La composition de la bière de fermentation est détaillée dans le Tableau 31.

Tableau 31 : Composition du milieu de fermentation en sortie de réacteur

Produits	Débits (t/an)
Glucose	9 590
Xylose	6 830
Eau	2 070 000
Anhydride succinique	38 100
Hydroxyde de sodium	Traces
Acide acétique	1330
Dioxyde de carbone	4 990

Une étape de filtration et une étape de condensation préalables à la cristallisation sont nécessaires afin d'éliminer respectivement les résidus de fermentation et les gaz qui y sont produits, tel que schématisé dans la Figure 12. Le centrifugeur est simulé par un séparateur²³

²² Les réactions ayant lieu dans le bioréacteur sont détaillés en Annexe J

²³ Les facteurs de séparation sont détaillés en Annexe J

« *SEP* », et est conçu de manière à ne laisser passer que les produits non solides issus de la fermentation en vue d'être purifiés. Le condenseur est simulé par un distillateur flash « *FLASH* » opérant à 102°C, 1 atm (101 325 Pa), ce qui permet d'éliminer l'eau contenue dans la bière de fermentation.

La purification de l'AS par cristallisation directe a été retenue car c'est la technique en la matière la plus répandue dans l'industrie. Cette opération est modélisée par un cristallisateur « *Crystallizer* » opérant à 4°C et auquel de l'acide chlorhydrique (HCl) est ajouté pour obtenir un pH de 2, ce qui permet de faire passer la solubilité de l'AS à 3%, et donc faciliter sa cristallisation [171]. Par la suite, l'AS subit une opération de séchage en étant mis en contact avec de l'air à 40°C.

Tableau 32 : Composition des produits en sortie du procédé de production d'AS

	Courant « AS cristallisé »
AS cristallisé (t/an)	36 000
Taux de pureté	100 %

La capacité du procédé simulé s'élève à 36 000 tonnes d'AS par an, ce qui est du même ordre de grandeur que celle de l'usine Mitsui/ BioAmber de Sarnia, qui est de 30 000 tonnes par an [115]. L'AS en sortie du procédé, tel qu'indiqué dans le Tableau 32, est pur à 100% (ce qui répond aux standards de pureté pour l'AS commercial [135]).

Enfin, l'intégration énergétique de la bioraffinerie a été considérée en considérant une usine de pâte TMP. Ainsi, grâce au logiciel Aspen Energy Analyzer V8.4, il a été déterminé que la bioraffinerie seule a un besoin minimal en chauffage de 62.9 MW (avec un potentiel de maximal de récupération interne d'énergie de 11.3 MW), passant à 105.6 MW (avec un potentiel de maximal de récupération interne d'énergie de 165 MW) pour l'ensemble incluant la bioraffinerie et l'usine TMP²⁴. La quantité d'énergie finalement récupérée est de 74 MW (avec une surface d'échange de chaleur de 1 900 m²), ce qui est supérieur aux besoins de la

²⁴ Les courants de l'usine TMP seule sont détaillés dans l'Annexe M

bioraffinerie seule; l'ensemble des besoins de la bioraffinerie seule sont alors considérés comme couverts.

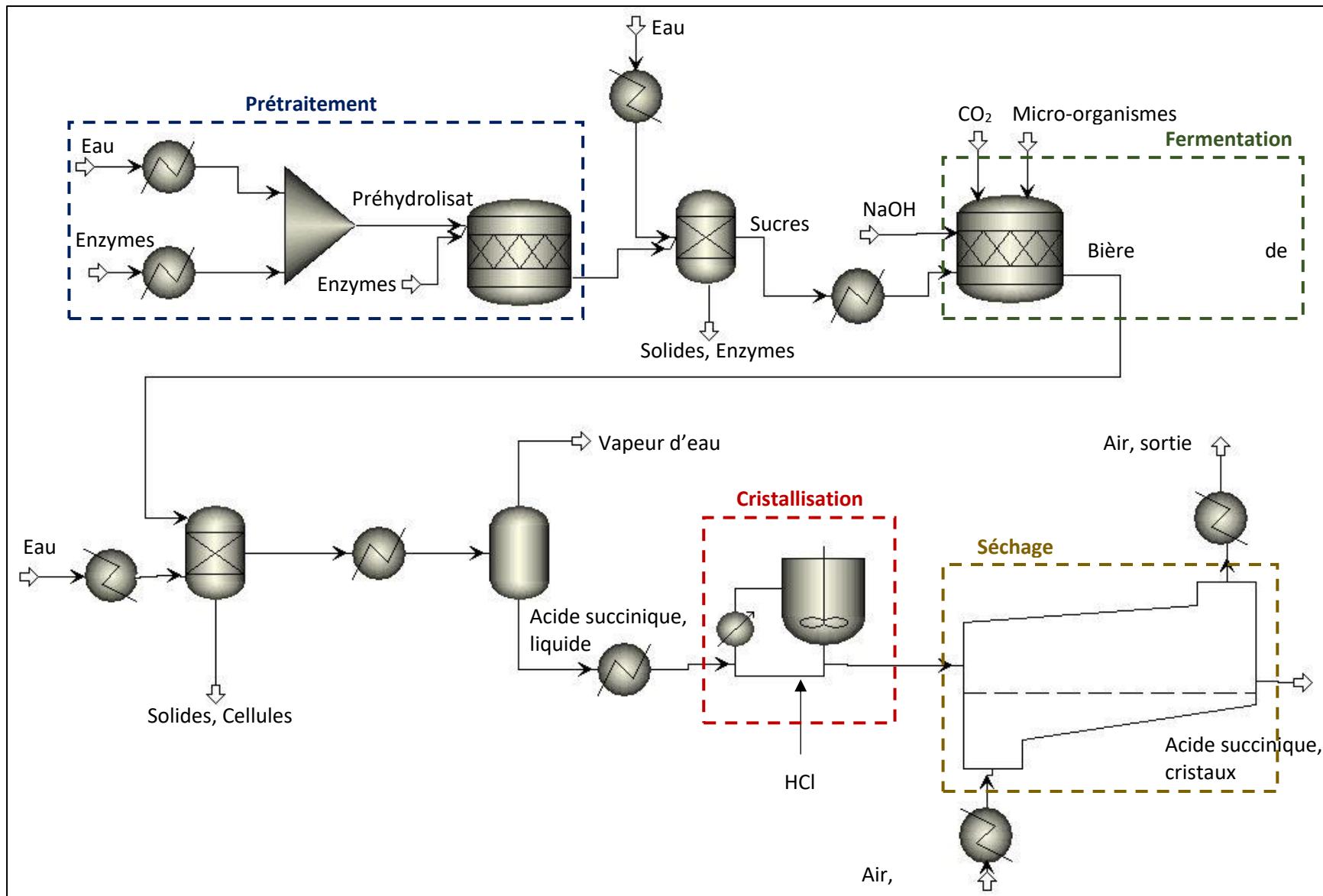


Figure 12 : Production d' AS par voie biobasée, d'après [171]

5.4.2 Production à partir de dérivés fossiles

Le procédé retenu pour la production d'AS par voie pétrochimique est l'hydrogénéation d'anhydride maléique car c'est le procédé le plus répandu en la matière, comme mentionné dans le chapitre 2.5.3. Le marché de l'AS étant relativement modeste en comparaison de celui du butanol à l'échelle mondiale, l'échelle de production considérée est de 35 000 tonnes par an.

La première étape de ce procédé, décrit dans la Figure 13, est l'hydrogénéation²⁵ de l'anhydride maléique (modélisée par un réacteur *RSTOIC* dans Aspen Plus), dont la simulation est basée sur le procédé Bayer (brevet US5952514 [138]). L'anhydride maléique entre à 80°C, le H₂ entre à 51 bars (5 100 000 Pa). Le réacteur opère à 120°C, 175 bars (17 500 000 Pa) en présence de nickel (dont la consommation est estimée à 173 kg/jour) comme catalyseur. Le bilan matière sur le réacteur d'hydrogénéation est détaillé dans le Tableau 33.

Tableau 33 : Bilans matières pour l'hydrogénéation

	Hydrogénéation	
	Entrée (t/j)	Sortie (t/j)
Anhydride maléique	83.3	121
Hydrogène	48.8	46.8
Anhydride succinique	0	84.7

Suite aux opérations précédemment décrites, une étape de purification consistant en une opération de séparation du nickel (modélisée par un séparateur « *SEP* » dans Aspen Plus) suivie d'une opération d'évaporation (modélisée par un séparateur flash « *FLASH* ») a lieu à 35°C, 100 atm (10 100 000 Pa) afin d'éliminer respectivement le nickel et l'hydrogène, qui sont remis en circulation vers le procédé.

Une opération de distillation a ensuite lieu afin d'éliminer l'anhydride maléique résiduel, qui est considéré comme l'élément « léger » de la colonne de distillation car il a une température

²⁵ Les réactions ayant lieu dans le réacteur d'hydrogénéation sont données en Annexe J

d'ébullition plus basse que celle de l'anhydride succinique (202°C pour le premier composant contre 261°C pour le second). Les caractéristiques de la colonne de distillation sont détaillées dans le Tableau 34.

Tableau 34 : Détails des caractéristiques de la colonne de distillation

Caractéristiques	Colonne « Acide succinique »
Pression (atm)	0.3
Taux de reflux minimal	3.86
Composant léger (taux de récupération)	Anhydride maléique (0.99)
Composant lourd (taux de récupération)	Anhydride succinique (0.01)
Taux de reflux	5.21
Nombre d'étages	8

Le produit en sortie de la colonne étant de l'anhydride succinique, une étape d'hydratation²⁶ fait suite à l'étape de distillation : de l'eau entre à 50°C en quantités équimolaires dans le réacteur (modélisée par un réacteur *RSTOIC* dans Aspen Plus) opérant à 50°C, 1 atm (101 325 Pa) afin de former l'AS. Le bilan matière pour cette étape du procédé est détaillé dans le Tableau 35.

Tableau 35 : Bilans matières pour l'hydratation

	Hydratation	
	Entrée (t/j)	Sortie (t/j)
Anhydride succinique	121	0
Anhydride maléique	Traces	Traces
Acide succinique	0	98.9
Eau	15.2	8.27×10^{-2}
Hydrogène	Traces	0

²⁶ Les réactions ayant lieu dans le réacteur d'hydratation sont données en Annexe J

Suite à cette étape, l'AS subit une étape de cristallisation et une autre de séchage qui sont similaires à celles décrites dans le chapitre 5.4.1, permettant alors d'obtenir le produit final, dont la composition est détaillée dans le Tableau 36 (sa pureté étant de 100%, il répond alors aux standards en la matière imposés à l'AS commercial [135]).

Tableau 36 : Composition des produits en sortie du procédé

	Courant « AS cristallisé »
AS cristallisé (t/an)	36 000
Taux de pureté	100 %

Enfin, la mise en place d'échangeurs de chaleur a été considérée (les réactions ayant lieu étant très exothermiques, la chaleur dégagée peut être valorisée pour chauffer les courants de matière en entrée du procédé ainsi que les colonnes de distillation. Grâce à Aspen Energy Analyzer V8.4, il a été déterminé que la raffinerie seule a un besoin minimal en chauffage de 0.50 MW (avec un potentiel de maximal de récupération interne d'énergie de 1.77 MW). La quantité d'énergie récupérée étant de 0.76 MW (avec une surface d'échange de chaleur de 524 m²), ce qui est supérieur aux besoins de la raffinerie seule, l'ensemble de ses besoins en chaleur sont considérés comme couverts.

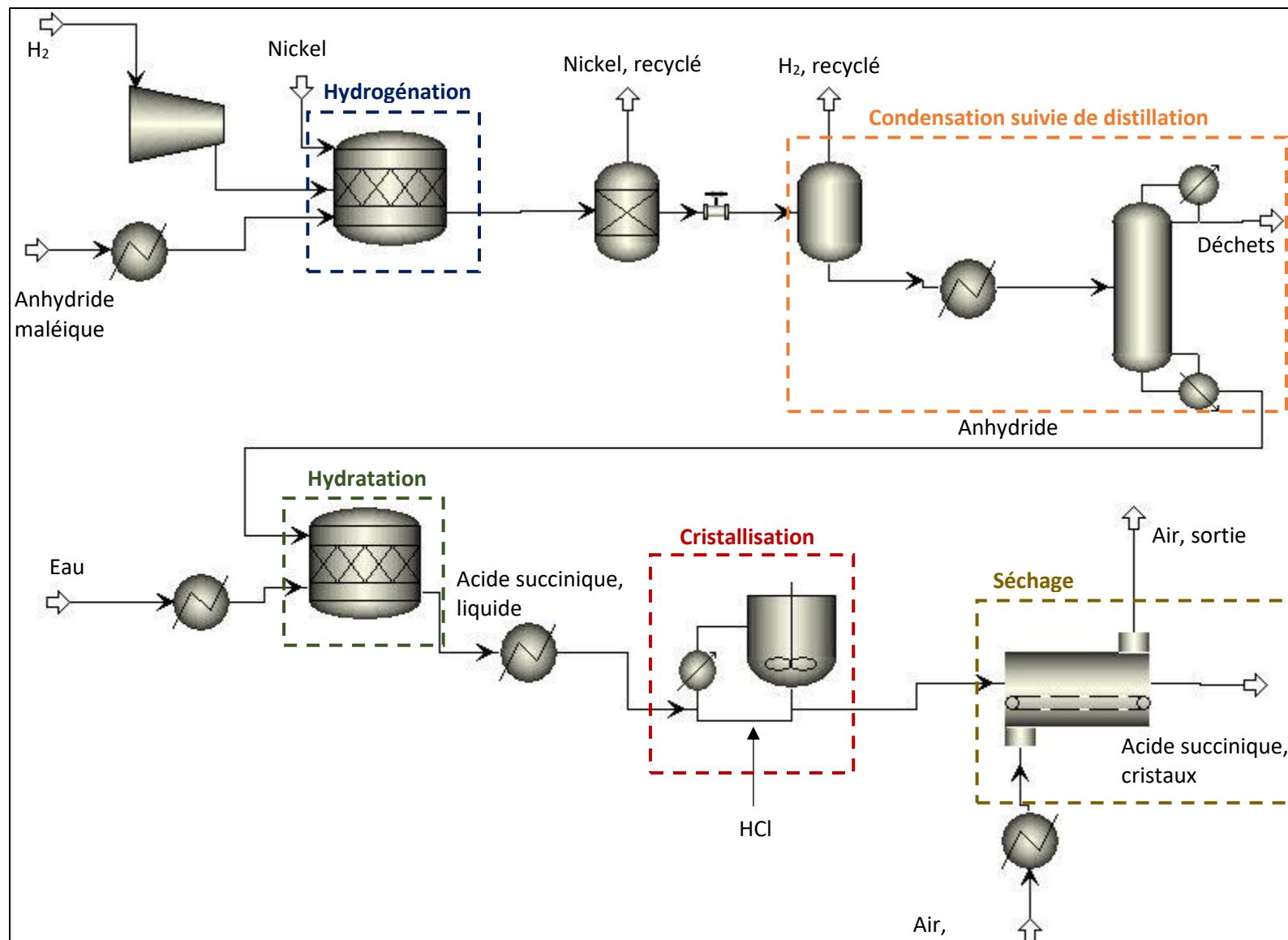


Figure 13 : Production d'AS par voie pétrochimique

5.4.3 Critères techno-économiques

Suite à la simulation des procédés de production du butanol, les valeurs de leurs CAPEX et OPEX (indiquées dans le Tableau 37) respectifs ont pu être calculées²⁷, et les considérations d'acceptabilité des critères économiques sont les mêmes que pour le cas du butanol.

Tableau 37 : Cas de base pour l'étude économique de la production de l'AS²⁸

	AS pétrochimique	AS biobasé
CAPEX	19 200 000 CA\$	122 000 000 CA\$
OPEX	87 600 000 CA\$/ an	17 800 00 CA\$/ an
Prix de vente	2 534 CA\$/ tonne	
TRI	10.2 %	41.1 %
Temps de recouvrement	8 ans 12 mois	2 ans 7 mois

De même que dans le cas du butanol, la production d'AS par voie pétrochimique nécessite un OPEX largement supérieur au CAPEX. Cette situation est due à l'achat d'anhydride maléique, qui représente 60.9 M\$, soit 69.5% des coûts opératoires.

De plus, l'alignement du prix de l'AS biosourcé sur celui de son équivalent fossile permet une rentabilité de la bioraffinerie particulièrement haute ainsi qu'un temps de retour sur investissement inférieur à trois ans. Dans un contexte de compétition avec l'industrie pétrolière, il peut donc être intéressant de diminuer le prix de l'AS biosourcé. Deux limites de prix ont été envisagées ici : l'une permet d'atteindre un TRI de 16%, l'autre permet un temps de retour sur investissement de trois ans, tel que détaillé dans le Tableau 38.

²⁷ Les calculs sont détaillés en Annexe K

²⁸ La formule de calcul du TRI est détaillée en Annexe K

Tableau 38 : Estimation du prix minimum possible pour la production d'AS biobasé

	AS biobasé, TRI = 16%	AS biobasé, Temps de recouvrement maximum = 3 ans
CAPEX (CA\$)	122 000 000 CA\$	122 000 000 CA\$
OPEX (CA\$)	17 800 000 CA\$/ an	17 800 000 CA\$/ an
Prix de vente (CA\$)	1 381 \$/ tonne	2 218 \$/ tonne
TRI	16.0 %	34.5 %
Temps de recouvrement	6 ans 4 mois	3 ans 0 mois

La diminution du prix de vente de l'AS biosourcé à 1 381 \$/tonne en vue d'atteindre un TRI de 16% ne permet pas d'obtenir un temps de recouvrement répondant aux critères préalablement fixés; d'autre part, la diminution du prix de vente de l'AS biosourcé à 2 218 \$/tonne en vue d'atteindre un temps de recouvrement de trois ans permet également d'obtenir un TRI satisfaisant. Cette nouvelle possibilité de pratique de prix représente un rabais de 12.5% par rapport au prix de l'AS d'origine fossile, ce qui devrait faciliter la pénétration de marché de son équivalent biobasé.

5.4.4 Consommation énergétique et émissions en gaz à effet de serre

L'évaluation des émissions en GES de la consommation en énergie non-renouvelable liées à la chaîne de transformation de l'AS a été effectuée. Les hypothèses considérées en la matière sont identiques à celles posées dans le cas du butanol.

5.4.4.1 Impact environnemental de l'AS d'origine fossile

La raffinerie est considérée comme située à Garyville, en Louisiane pour les mêmes raisons que dans le cas du butanol (taille de la raffinerie et proximité avec le terminal de distribution Henry Hub). De même, l'hypothèse sur la provenance des matières premières est conservée. Ainsi, l'anhydride maléique et l'hydrogène proviennent supposément du Henry Hub via transport en pipeline et le nickel provient de Sudbury, en Ontario, comme indiqué dans le Tableau 39.

Tableau 39 : Caractéristiques géographiques de la matière première pour la production de l'AS d'origine fossile

Matière première	Quantité journalière	Lieu de production	Distance jusqu'à la raffinerie	Moyen de transport considéré
Anhydride maléique	87.0 t	Erath, LO	202 km	Pipeline
Hydrogène	50.7 t	Erath, LO	202 km	Pipeline
Nickel	0.17 t	Sudbury, ON	2 510 km	Camion

D'après la simulation effectuée, le procédé n'a besoin d'aucune énergie thermique externe (la chaleur émise au cours des réactions étant récupérée, il est auto-suffisant en la matière), et nécessite 173 000 kWh d'énergie électrique par jour pour fonctionner (un courant de moyen voltage issu du *grid mix* américain a été considéré ici).

Après calcul des quantités journalières de GES émise et d'énergie non renouvelable consommée, et sachant que de 100 tonnes d'acide succinique sont produites par jour²⁹, cela représente des quantités de GES émises et d'énergie non renouvelable consommées produit s'élevant respectivement à 4.14 kg_{eqCO₂}/kg et 117 MJ par kilogramme d'AS (cette dernière valeur est particulièrement élevée à cause des opérations de productions d'anhydride maléique et d'hydrogène, comptant respectivement pour 67.7 MJ et 71.4 MJ par kilogramme produit).

5.4.4.2 Impact environnemental de l'AS biosourcée

De même que pour le cas du butanol, la localisation considérée de la bioraffinerie est La Tuque, au Québec. Les hypothèses concernant la provenance des matières premières sont également identiques : la collecte du bois (acheminé en camion) est effectuée à 100 km de l'usine, les enzymes et les micro-organismes proviennent du site de production de Novozymes situé à Franklinton, NC aux États-Unis, et le NaOH provient de l'usine Dow située à Plaquemine, en Louisiane [188].

²⁹ Les calculs sont détaillés en Annexe K

Tableau 40 : Caractéristiques géographiques de la matière première pour la production de l'AS biosourcé

Matière première	Quantité journalière	Lieu de production	Distance jusqu'à la bioraffinerie	Moyen de transport considéré
Bois	300 t	La Tuque, QC	100 km	Camion
Enzymes	6 t	Franklinton, NC	1 606 km	Camion
Micro-organismes	0.022 kg	Franklinton, NC	1 606 km	Camion
NaOH	5.91 t	Plaquemine, LO	3 010 KM	Camion

De même que pour son équivalent pétrochimique, le procédé n'a besoin ni d'énergie thermique externe et il est considéré qu'il ne consomme pas d'électricité. Après calcul des quantités journalières « brutes » de GES émises et d'énergie non renouvelable consommées pour la chaîne de transformation³⁰, et sachant que la production journalière en AS biobasé est de 103 tonnes, celles-ci s'élèvent respectivement à 0.07 kg_{eqCO2} et 1.09 MJ par kilogramme de produit. Afin de suivre la logique de l'analyse conséquentielle des impacts environnementaux (qui prend en compte la consommation de produits fossiles évitée grâce à l'usage de produits biosourcés), il est nécessaire de soustraire les émissions évitées (calculées dans le chapitre 5.4.4.1) afin d'en déterminer les émissions nettes, qui s'élèvent à -4.07 kg_{eqCO2} et -116 MJ par kilogramme d'AS produit, tel que détaillé dans le Tableau 41.

Tableau 41 : Calcul des impacts environnementaux nets pour la production de l'AS biosourcé

	Émissions en GES	Consommation en énergie non-renouvelable
Impacts environnementaux bruts	0.07 kg _{eqCO2} /kg	1 MJ/kg
Impacts environnementaux évités	4.14 kg _{eqCO2} /kg	117 MJ/kg
Impacts environnementaux nets	-4.07 kg _{eqCO2} /kg	-116 MJ/kg

La vente de ces émissions évitées sous forme de crédits carbone sur une base de 10\$ la tonne de carbone, sachant que la bioraffinerie permet de produire 36 000 tonnes d'AS par an, représente un potentiel de gain annuel s'élevant à 1.47 M\$ additionnels réparti entre les acheteurs potentiels d'AS biosourcé.

³⁰ Les calculs sont détaillés en Annexe K

5.5 Études de sensibilité

Plusieurs scénarios ont été considérés afin d'évaluer l'influence d'aléas économiques sur la rentabilité et le temps de retour sur investissement de la bioraffinerie (les situations de base sont détaillées dans le Tableau 42) :

- variations du prix du bois,
- variations du prix du pétrole,
- augmentation du CAPEX et de l'OPEX,
- variations du taux de change.

Tableau 42 : Situations initiales pour les scénarios économiques

	Butanol		Acide succinique	
	Pétrochimique	Biobasé	Pétrochimique	Biobasé
CAPEX (CA\$)	20 500 000 \$	102 000 000 \$	19 200 000 \$	123 000 000 \$
OPEX (CA\$)	222 000 000 \$	19 300 000 \$	87 600 000 \$	20 400 000 \$
Prix de vente (CA\$)	1 129 \$/t		2 534 \$/t	
TRI	10.7%	n/a	10.2%	39.7%
Temps de retour	8 ans 8 mois	n/a	8 ans 12 mois	2 ans 7 mois

5.5.1 Variations du prix du bois

La situation de base pour ce cas de figure est un prix du bois s'élevant à 120 CA\$/ODT. Seul l'OPEX des bioraffineries est impacté ici.

5.5.1.1 Butanol :

Pour ce cas de figure, aucun des critères économiques n'est rempli. Des scénarios avec de nouveaux prix de ventes permettant d'inverser la tendance sont alors énoncés, tel que détaillé dans le Tableau 43. Néanmoins, ils restent trop haut en comparaison de celui du dérivé pétrochimique, ce qui impacte négativement sur sa capacité pratiquer un prix compétitif.

Tableau 43 : Variation du prix du bois - Cas du butanol

Prix du bois (CA\$/ODT)	OPEX biobasé (CA\$)	Nouveau prix de vente (CA\$/t)	TRI	Temps de retour sur investissement
97 \$	14 400 000 \$	7 909 \$	34.4%	3 ans 0 mois
103 \$	15 000 000 \$	7 997 \$	34.4%	3 ans 0 mois
109 \$	15 600 000 \$	8 085 \$	34.4%	3 ans 0 mois
115 \$	16 300 000 \$	8 173 \$	34.5%	3 ans 0 mois
120 \$	16 800 000 \$	8 246 \$	34.4%	3 ans 0 mois
126 \$	17 400 000 \$	8 334 \$	34.4%	3 ans 0 mois
132 \$	18 100 000 \$	8 422 \$	34.4%	3 ans 0 mois
138 \$	18 700 000 \$	8 510 \$	34.5%	3 ans 0 mois
144 \$	19 300 000 \$	8 598 \$	34.5%	3 ans 0 mois

5.5.1.2 AS :

Dans ce cas de figure, les critères économiques restent acceptables. Cependant, la variation du prix du pétrole et son impact sur le prix de vente du produit reste à être menée en parallèle de l'étude des variations du prix du bois afin d'identifier les zones critiques pour les critères économiques.

Tableau 44 : Variation du prix du bois - Cas de l'AS

Prix du bois (CA\$/ODT)	OPEX biobasé (CA\$)	TRI	Temps de retour sur investissement
97 \$	15 400 000 \$	42.6%	2 ans 6 mois
103 \$	16 000 000 \$	42.19%	2 ans 6 mois
109 \$	16 700 000 \$	41.82%	2 ans 6 mois
115 \$	17 300 000 \$	41.45%	2 ans 6 mois
120 \$	17 800 000 \$	41.14%	2 ans 7 mois
126 \$	18 500 000 \$	40.78%	2 ans 7 mois
132 \$	19 100 000 \$	40.41%	2 ans 7 mois
138 \$	19 700 000 \$	40.04%	2 ans 7 mois
144 \$	20 400 000 \$	39.67%	2 ans 8 mois

5.5.2 Variations du prix du pétrole

La situation de base pour ce cas de figure est un prix du baril s'élevant à 45 US\$/bbl, en parallèle de quoi le prix de l'anhydride maléique est de 2 407 CA\$/t et celui du propylène est de

1 021 CA\$/t. Les variations influent dans un premier temps sur l'OPEX de la production des produits issus de la pétrochimie, et dans un second temps sur le prix de vente des produits.

5.5.2.1 Butanol :

Dans ce cas de figure, le prix de vente du butanol maximum est trois fois plus important que le son minimum. Néanmoins, le TRI et le temps de retour sur investissement ne sont jamais satisfaisants.

Tableau 45 : Variation du prix du pétrole - Cas du butanol

Prix du pétrole (US\$/bbl)	Prix du propylène (CA\$/t)	OPEX pétrochimique (CA\$)	Nouveau prix de vente (CA\$/t)	TRI	Temps de retour sur investissement
30 \$	682 \$	184 000 000 \$	877 \$	n/a	n/a
40 \$	909 \$	209 000 000 \$	1 045 \$	n/a	n/a
50 \$	1 136 \$	234 000 000 \$	1 213 \$	n/a	n/a
60 \$	1 363 \$	260 000 000 \$	1 382 \$	n/a	n/a
70 \$	1 591 \$	285 000 000 \$	1 550 \$	n/a	n/a
80 \$	1 818 \$	310 000 000 \$	1 718 \$	-12.5%	n/a
90 \$	2 045 \$	335 000 000 \$	1 886 \$	-7.97%	n/a
100 \$	2 272 \$	360 000 000 \$	2 054 \$	-4.98%	n/a
110 \$	2 500 \$	385 000 000 \$	2 222 \$	-2.65%	n/a
120 \$	2 727 \$	411 000 000 \$	2 390 \$	-0.70%	n/a
130 \$	2 954 \$	436 000 000 \$	2 558 \$	1.02%	n/a
140 \$	3 181 \$	461 000 000 \$	2 726 \$	2.56%	n/a

5.5.2.2 AS :

Dans cette situation, les critères restent satisfaisants à l'exception de la situation pour laquelle le prix du baril est de 30 US\$.

Tableau 46 : Variation du prix du pétrole - Cas de l'AS

Prix du pétrole (US\$/bbl)	Prix de l'anhydride maléique (CA\$/t)	OPEX pétrochimique (CA\$)	Nouveau prix de vente (CA\$/t)	TRI	Temps de retour sur investissement
30 \$	1 606 \$	75 700 000 \$	2 202 \$	34.1%	3 ans 1 mois
40 \$	2 142 \$	95 000 000 \$	2 654 \$	43.7%	2 ans 5 mois
50 \$	2 677 \$	108 000 000 \$	3 106 \$	53.2%	1 an 12 mois
60 \$	3 213 \$	125 000 000 \$	3 559 \$	62.7%	1 an 8 mois
70 \$	3 748 \$	141 000 000 \$	4 011 \$	72.2%	1 an 5 mois
80 \$	4 284 \$	157 000 000 \$	4 463 \$	81.0%	1 an 3 mois
90 \$	4 819 \$	173 000 000 \$	4 916 \$	91.2%	1 an 2 mois
100 \$	5 355 \$	190 000 000 \$	5 368 \$	100.7%	1 an 1 mois
110 \$	5 890 \$	206 000 000 \$	5 820 \$	110.2%	12 mois
120 \$	6 426 \$	222 000 000 \$	6 273 \$	119.7%	11 mois
130 \$	6 961 \$	238 700 000 \$	6 725 \$	129.2%	10 mois
140 \$	7 497 \$	255 000 000 \$	7 177 \$	138.7%	9 mois

5.5.3 Variations du CAPEX et de l'OPEX

Pour ce scénario, une augmentation de 20% du CAPEX et de l'OPEX (assimilables à des imprévus majeurs) avec un incrément de 5% est considérée.

5.5.3.1 Butanol

Ce scénario n'a pas été étudié pour ce produit car les critères économiques ne sont pas remplis. Une montée du CAPEX et de l'OPEX ne pourrait être acceptable que si l'échelle de production du procédé ABE est également rehaussée, tel que mentionné au chapitre 5.3.3..

5.5.3.2 Acide succinique

- Variation du CAPEX

Pour ce scénario, les critères restent satisfaisant dans tous les cas sauf dans le cas où le CAPEX est augmenté de 20%, tel que mentionné dans le Tableau 47. Dans ce dernier cas le prix de vente de l'AS passe à 2 660 \$/t, ce qui permet d'obtenir un TRI de 34.3% et un temps de retour sur investissement de 3 ans 0 mois.

Tableau 47 : Variation incrémentale du CAPEX - Cas de l'AS

Facteur d'incrément	CAPEX biobasé (CA\$)	TRI	Temps de retour sur investissement
1.05	331 000 000 \$	39.0%	2 ans 8 mois
1.10	322 000 000 \$	37.1%	2 ans 10 mois
1.15	314 000 000 \$	35.3%	2 ans 12 mois
1.20	305 000 000 \$	33.7%	3 ans 1 mois

- Variation de l'OPEX

Les critères économiques restent satisfaisant pour tous les scénarios : la variation de l'OPEX a relativement peu d'impact sur la rentabilité et le temps de retour sur investissement.

Tableau 48 : Variation incrémentale de l'OPEX - Cas de l'AS

Facteur d'incrément	OPEX biobasé (CA\$)	TRI	Temps de retour sur investissement
1.05	18 700 000 \$	40.6%	2 ans 7 mois
1.10	19 600 000 \$	40.1%	2 ans 7 mois
1.15	20 500 000 \$	39.6%	2 ans 8 mois
1.20	21 400 000 \$	39.1%	2 ans 8 mois

5.5.4 Variations du taux de change

Ce scénario influence à la fois sur les valeurs de CAPEX et d'OPEX pour les versions pétrochimiques et biobasées des produits chimiques. Dans la situation initiale, le taux de change pour 1 CA\$ est de 0.762 US\$ au 1^{er} août 2016.

5.5.4.1 Butanol

Pour ce scénario, de même que pour le scénario de variation du prix du bois, aucun des critères économiques n'est rempli. Par conséquent, les scénarios avec de nouveaux prix de vente permettant d'inverser la tendance sont énoncés, tel que détaillé dans le Tableau 49. Néanmoins, ils restent trop hauts en comparaison de celui du dérivé pétrochimique.

Tableau 49 : Variation du taux de change - Cas du butanol

Taux de change	CAPEX biobasé (CA\$)	OPEX biobasé (CA\$)	Nouveau prix de vente (CA\$/t)	TRI	Temps de retour sur investissement
0.65	119 000 000 \$	17 100 000 \$	9 247 \$	34.4%	3 ans 0 mois
0.75	103 000 000 \$	16 800 000 \$	8 340 \$	34.4%	3 ans 0 mois
0.85	91 900 000 \$	16 600 000 \$	7 647 \$	34.5%	3 ans 0 mois
0.95	82 700 000 \$	16 400 000 \$	7 099 \$	34.4%	3 ans 0 mois

5.5.4.2 Acide succinique

Pour ce produit, tous les scénarios répondent avec satisfaction aux critères économiques, bien que les variations de la rentabilité et de la durée de retour sur investissement soient importantes.

Tableau 50 : Variation du taux de change - Cas de l'AS

Taux de change	CAPEX biobasé (CA\$)	OPEX biobasé (CA\$)	TRI	Temps de retour sur investissement
0.65	140 000 000 \$	18 200 000 \$	35.4%	2 ans 11 mois
0.75	124 000 000 \$	17 900 000 \$	40.5%	2 ans 7 mois
0.85	111 000 000 \$	17 600 000 \$	45.5%	2 ans 4 mois
0.95	101 000 000 \$	17 400 000 \$	50.2%	2 ans 1 mois

CHAPITRE 6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Conclusions

Ce projet a permis de développer une méthodologie de sélection des produits biobasés dérivés des hémicelluloses issues du bois en reprenant une partie des critères du DOE, en les améliorant par ajout de valeurs mesurables et de critères additionnels spécifiques au contexte de reconversion de l'industrie canadienne des pâtes et papiers. Les critères de la méthodologie ont été regroupés par catégories, les deux derniers d'entre eux étant propres à chaque cas de développement de bioraffinerie :

- compétition avec les dérivés pétrochimiques (conservation des produits ayant au moins quatre atomes de carbone),
- maturité technologique (conservation des produits ayant une TRL supérieure ou égale à 6),
- taille du marché (conservation des produits ayant un marché compris entre 100 000 et 1 000 000 tonnes par an et un prix compris entre 1 000 et 5 000 US\$ par tonne),
- obtention directe à partir de sucres (conservation des produits convertibles en produits chimiques en une étape),
- critères économiques (prix du biobasé inférieur ou égal à celui du pétrochimique, TRI supérieur ou égal à 16%, temps de recouvrement maximal de 3 ans),
- critère environnemental (empreinte carbone du biobasé inférieure à celle du pétrochimique).

Suite au développement de la méthodologie de sélection, une sélection des sept produits les plus prometteurs a été effectuée :

- 1,4-butanediol,
- -n-butanol,

- isobutanol,
- acide succinique,
- furfural,
- isoprène,
- xylitol/arabitol).

Deux études de cas ciblant la production du butanol et celle de l'AS par voies pétrochimique et biosourcée ont par la suite été menées afin de déterminer leur prix en sortie d'usine et de déterminer leur rentabilité. Dans le cas du butanol, la fermentation ABE n'est pas rentable à l'échelle d'une bioraffinerie forestière non-intégrée à une usine de pâte. L'augmentation de l'échelle de production est donc nécessaire, ce qui nécessite une augmentation de la quantité de bois en entrée de la bioraffinerie, et donc le développement d'une chaîne logistique à échelle régionale ou provinciale centralisant le bois vers la bioraffinerie en question. Dans le cas de l'AS, qui est un produit plus niché mais à plus haute valeur ajoutée, la bioraffinerie développée répond positivement aux deux critères économiques imposés et la vente du produit biosourcé à un prix inférieur à celui de son équivalent fossile peut même être envisagée. Il est à noter que dans les deux cas de figure les produits issus des hémicelluloses permettent d'éviter l'émission de GES, ce qui pourrait se traduire à l'avenir en obtention de crédits carbone.

Enfin, la capacité des bioraffineries à résister aux aléas économiques a été testée en menant plusieurs analyses de sensibilité :

- variations du prix du bois,
- variations du prix du pétrole,
- augmentation du CAPEX de 20%
- augmentation de l'OPEX de 20%,
- variations du taux de change du huard face au dollar américain.

Alors qu'aucun critère économique n'est rempli pour la production du butanol, ils se montrent satisfaisants dans le cas de l'AS pour tous les scénarios, à l'exception de ceux où le prix du pétrole est de 30 US\$/bbl et où le CAPEX est augmenté de 20%. L'intégration de la bioraffinerie dans une usine de pâte existante permettrait de réduire le CAPEX, ce qui permettrait d'augmenter sa rentabilité et sa résistance aux aléas économiques.

Recommendations

Les paramètres considérés dans l'outil de sélection des produits développé dans le cadre de cette étude évolueraient avec le développement et l'implantation des technologies de bioraffinage. En effet, les valeurs attribuées aux différents critères pourraient évoluer avec le temps et les futures exigences de l'industrie; même sans cela, la progression de développements des procédés biobasés et les aléas liés aux marchés du bois et du pétrole feront certainement évoluer la sélection des produits les plus prometteurs à l'avenir. De plus, l'outil pourrait être adapté à destination des autres types de biomasse, qu'elles soient sucrières, oléagineuses ou algales, sur les bases de ce qui a été établi. D'autres critères pourraient alors être ajoutés, comme la surface de terre (agricole ou forestière) nécessaire à l'obtention de produits biosourcés en comparaison d'autres types de biomasse, la quantité de sucres disponibles par type de biomasse dans un rayon donné (afin d'évaluer la compétitivité face à d'autres filières biosourcées) ou la quantité de sucre nécessaire à la production d'un kilogramme de bioproduit (ce qui permettrait de comparer le rendement économique potentiel entre plusieurs produits envisagés).

Dans le cadre des simulations de procédés de fermentation, notamment pour la fermentation ABE, il pourrait être utile d'aller au-delà du seul critère de productivité du butanol pour la sélection de souches bactériennes. En effet, la prise en compte de leur vitesse de croissance et leur capacité de résistance à la toxicité des solvants pourrait être pertinente en la matière, notamment lors de la détermination des coûts de CAPEX et d'OPEX et de leur incidence sur la rentabilité du procédé.

La substitution de ressources fossiles par la lignine (issue des opérations de prétraitement du bois) pour alimenter la bioraffinerie en énergie thermique pourra également être considérée à l'avenir. Une telle modification dans le procédé lui permettra de réduire à la fois ses coûts

opératoires, son empreinte carbone et sa consommation en énergies fossiles non-renouvelables. De même, il pourrait être intéressant de comparer des cas de figure pour lesquels l'intégration énergétique avec une usine de pâte voisine est effectuée à d'autres pour lesquels ce n'est pas le cas. En effet, d'un point de vue économique, cette option n'est pas nécessairement la plus intéressante, notamment lorsque l'augmentation de CAPEX qu'elle engendre n'est pas rapidement compensée par des économies d'énergie conséquentes.

De plus, l'étude d'impacts environnementaux ayant un effet plus local (tels que la nitrification des sols ou les rejets d'effluents) pourrait être pertinente. De même, le développement de l'analyse de cycle de vie complète des produits issus de la bioraffinerie forestière est nécessaire en vue de combler un manque en la matière et de permettre la soutenabilité de la coupe du bois.

Enfin, dans la mesure où le prix du pétrole est volatile, et que la compétition avec ses dérivés est impossible lorsque son prix est inférieur à 50 US\$/bbl [189], la sélection effectuée lors de ce projet pourrait s'avérer obsolète. Il serait par conséquent utile d'effectuer une sélection des produits les plus intéressants en fonction de la tranche de prix du baril de pétrole (par exemple : moins de 50US\$, 50 à 80 US\$, 80 à 100\$, plus de 100\$) afin d'identifier de futures opportunités de produits et de s'assurer que les choix de produits soient les plus judicieux sachant qu'ils sont issus d'une matière première dont le prix connaît des supercycles.

BIBLIOGRAPHIE

1. CRIBIQ, *Etude Chimie Verte*. 2012.
2. Ressources naturelles Canada. *Données statistiques, Forêts*. 2016 1er septembre 2016]; Available from: <https://scf.rncan.gc.ca/profilstats/economie/ca>.
3. Marinova, M., et al., *Addressing the increased energy demand of a Kraft mill biorefinery: The hemicellulose extraction case*. Chemical engineering research and design, 2009. **87**(9): p. 1269-1275.
4. Couture, L. and R. Macdonald, *The Great US Recession and Canadian Forest Products*. 2013: Statistics Canada.
5. UNIFOR. *Economic and Financial Overview of the Eastern Canada Pulp and Paper Industry*,. in *UNIFOR wage policy conference*. 2014. Montréal.
6. Food and Agriculture Organization of the United Nations - Statistics Division. *FAOSTAT*. 2016 1er juillet 2016]; Available from: http://faostat3.fao.org/browse/F/*/E.
7. Thorp, B., *Biorefinery offers industry leaders business model for major change*. Pulp & Paper, 2005. **79**(11): p. 35-39.
8. Ajao, O., et al., *Hemicelluloses concentration and recovery using Reverse Osmosis (RO) membrane: Application to an integrated biorefinery for furfural production*, in *63rd Canadian Chemical Engineering Conference*. 2013: Fredericton, New Brunswick.
9. Christopher, L., *Integrated Forest Biorefineries*. 2012: Royal Society of Chemistry.
10. Smook, G.A., *Handbook for pulp & paper technologists*. 1992: Tappi.
11. Gouvernement du Canada. *Usines de pâte chimique (SCIAN 322112) : Établissements*. 2016 1er septembre 2016]; Available from: <https://www.ic.gc.ca/app/scr/sbms/sbb/cis/etablissements.html?code=322112&lang=fra>.
12. Gouvernement du Canada. *Usines de pâte mécanique (SCIAN 322111) : Établissements*. 2016 1er septembre 2016]; Available from: <https://www.ic.gc.ca/app/scr/sbms/sbb/cis/etablissements.html?code=322111&lang=fra>.
13. Demirbas, M.F., M. Balat, and H. Balat, *Potential contribution of biomass to the sustainable energy development*. Energy Conversion and Management, 2009. **50**(7): p. 1746-1760.
14. Gullichsen, J. and C.J. Fogelholm, *Papermaking Science and Technology: Book 6A, 6B: Chemical Pulping*. 1999: Fapet Oy.
15. Patt, R., et al., *Paper and Pulp*. 2000: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
16. Santos, R.B., et al., *Wood based lignin reactions important to the biorefinery and pulp and paper industries*. BioResources, 2013. **8**(1): p. 1456-1477.
17. Ajao, O.A., *Development of Hemicelluloses Biorefineries for Integration Into Kraft Pulp Mills*, in *Département de Génie Chimique*. 2014, École Polytechnique de Montréal.

18. Pourbafrani, M., et al., *Impacts of pre-treatment technologies and co-products on greenhouse gas emissions and energy use of lignocellulosic ethanol production*. Journal of Cleaner Production, 2014. **78**: p. 104-111.
19. Bradley, D., *IEA Bioenergy Task 40 Country Report Canada 2011*. 2012.
20. Marinova, M., *GCH8103 - Conversion de la biomasse - Prétraitement, conversion physique et chimique de la biomasse*. 2016.
21. Cherubini, F., et al., *Toward a common classification approach for biorefinery systems*. Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 2009. **3**(5): p. 534-546.
22. Pettersen, R.C., *The chemical composition of wood*. The chemistry of solid wood, 1984. **207**: p. 57-126.
23. Kumar, P., et al., *Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production*. Industrial & engineering chemistry research, 2009. **48**(8): p. 3713-3729.
24. Browne, T., et al., *Bio-energy and Bio-chemicals Synthesis Report*. 2012, Forest Products Association of Canada.
25. Rafione, T., *Développement d'une bioraffinerie forestière intégrée et verte*. 2014, École polytechnique de Montréal: Montréal, QC.
26. Williamson, M.A., *U.S. Biobased Products : Market Potential and Projections Through 2025*. 2008, [Washington, D.C.]: U.S. Dept. of Agriculture, Office of the Chief Economist, Office of Energy Policy and New Uses.
27. Dornburg, V., B.G. Hermann, and M.K. Patel, *Scenario projections for future market potentials of biobased bulk chemicals*. Environmental science & technology, 2008. **42**(7): p. 2261-2267.
28. Glass, S.J. *Sharing perspectives on the global petrochemical industry*. 2007 29 août 2012]; Available from: <http://www.touchbriefings.com/pdf/2779/Glass.pdf>.
29. British Petroleum. *BP Statistical Review of World Energy June 2012*. 2012 29 août 2012]; Available from: <http://www.bp.com/statisticalreview>.
30. Werpy, T., et al., *Top value added chemicals from biomass. Volume 1-Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas*. 2004, DTIC Document.
31. Bozell, J.J. and G.R. Petersen, *Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy's "top 10" revisited*. Green Chemistry, 2010. **12**(4): p. 539-554.
32. Biddy, M.J., C. Scarlata, and C. Kinchin, *Chemicals from Biomass: A Market Assessment of Bioproducts with Near-Term Potential*. 2016, NREL (National Renewable Energy Laboratory: Golden, CO (United States)).
33. Towers, M., et al., *Biorefinery opportunities for the Canadian pulp and paper industry*. Pulp & Paper Canada, 2007. **108**(6): p. 26-29.
34. European Bioplastics, *Bioplastics production capacities to grow by more than 400% by 2018*.

35. Lange, K.-B. *Biobased Plastics: Fostering a Sustainable and Resource-Efficient Circular Economy*. 2015 27 mars 2015]; Available from: http://www.sustainablebrands.com/news_and_views/chemistry_materials/kristy-barbara_lange/biobased_plastics_fostering_sustainable_reso.
36. Taylor, R., et al., *From the Sugar Platform to biofuels and biochemicals: Final report for the European Commission Directorate-General Energy*. 2015, E4tech/RECORD/Wageningen UR.
37. Benali, M., Y. Boumghar, and M. Benyagoub, *Le biobutanol - Propriétés, voies potentielles de sa production et portée de son marché*. 2015, Natural Resource Canada.
38. Kannangara, M., et al., *Lignin recovery by acid precipitation in a kraft mill: An energy perspective*. Journal of science and technology for forest products and processes, 2012. **2**: p. 28-32.
39. Rolland, A. and T. Tarayoun, *Qui est prêt à payer davantage pour un produit vert?* 2017, Ministère de l'Environnement, de l'Énergie et de la Mer.
40. Hahn, H.-D., et al., *Butanols*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2013, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
41. Mascal, M., *Chemicals from biobutanol: technologies and markets*. Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 2012. **6**(4): p. 483-493.
42. Tao, L., et al., *Techno-economic analysis and life-cycle assessment of cellulosic isobutanol and comparison with cellulosic ethanol and n-butanol*. Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 2014. **8**(1): p. 30-48.
43. Platform, E.B.T. *Butanol production for use as an Advanced Biofuel in Europe*. n/a 25 octobre 2016]; Available from: <http://www.biofuelstp.eu/butanol.html>.
44. Christensen, E., et al., *Renewable oxygenate blending effects on gasoline properties*. Energy & Fuels, 2011. **25**(10): p. 4723-4733.
45. He, X., et al. *The impacts of mid-level alcohol content in gasoline on SIDI engine-out and tailpipe emissions*. in *ASME 2010 Internal Combustion Engine Division Fall Technical Conference*. 2010. San Antonio, TX: American Society of Mechanical Engineers.
46. Chiao, J.S. and Z.H. Sun, *History of the acetone-butanol-ethanol fermentation industry in China: development of continuous production technology*. Journal of molecular microbiology and biotechnology, 2007. **13**(1-3): p. 12-14.
47. Jones, D.T. and S. Keis, *Origins and relationships of industrial solvent-producing clostridial strains*. FEMS microbiology reviews, 1995. **17**(3): p. 223-232.
48. Zverlov, V.V., et al., *Bacterial acetone and butanol production by industrial fermentation in the Soviet Union: use of hydrolyzed agricultural waste for biorefinery*. Applied microbiology and biotechnology, 2006. **71**(5): p. 587-597.
49. Dürre, P., *Sporulation I clostridia*., in *Handbook on clostridia*. 2005, CRC Press: Boca Raton. p. 659-699.
50. Lee, S.Y., et al., *Fermentative butanol production by clostridia*. Biotechnology and Bioengineering, 2008. **101**(2): p. 209-228.

51. Jang, Y.S., et al., *Butanol production from renewable biomass by clostridia*. Bioresource technology, 2012. **123**: p. 653-663.
52. Jang, Y.S. and S.Y. Lee, *Recent advances in biobutanol production*. Industrial Biotechnology, 2015. **11**(6): p. 316-321.
53. Qureshi, N., et al., *Biofilm reactors for industrial bioconversion processes: employing potential of enhanced reaction rates*. Microbial Cell Factories, 2005. **4**(1): p. 1.
54. Tashiro, Y., et al., *High butanol production by Clostridium saccharoperbutylacetonicum N1-4 in fed-batch culture with pH-stat continuous butyric acid and glucose feeding method*. Journal of bioscience and bioengineering, 2004. **98**(4): p. 263-268.
55. Lienhardt, J., et al., *Butanol production by Clostridium beijerinckii BA101 in an immobilized cell biofilm reactor*. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2002. **98**(1): p. 591-598.
56. Ezeji, T.C., N. Qureshi, and H.P. Blaschek, *Acetone butanol ethanol (ABE) production from concentrated substrate: reduction in substrate inhibition by fed-batch technique and product inhibition by gas stripping*. Applied microbiology and biotechnology, 2004. **63**(6): p. 653-658.
57. Ezeji, T.C., N. Qureshi, and H.P. Blaschek, *Butanol fermentation research: upstream and downstream manipulations*. The chemical record, 2004. **4**(5): p. 305-314.
58. Godin, C. and J.M. Engasser, *Two-stage continuous fermentation of Clostridium acetobutylicum: effects of pH and dilution rate*. Applied microbiology and biotechnology, 1990. **33**(3): p. 269-273.
59. Monot, F., et al., *Acetone and butanol production by Clostridium acetobutylicum in a synthetic medium*. Applied and Environmental Microbiology, 1982. **44**(6): p. 1318-1324.
60. Kim, B.H., et al., *Control of carbon and electron flow in Clostridium acetobutylicum fermentations: utilization of carbon monoxide to inhibit hydrogen production and to enhance butanol yields*. Applied and environmental microbiology, 1984. **48**(4): p. 764-770.
61. Ezeji, T.C., N. Qureshi, and H.P. Blaschek, *Bioproduction of butanol from biomass: from genes to bioreactors*. Current opinion in biotechnology, 2007. **18**(3): p. 220-227.
62. Kharkwal, S., et al., *Strain improvement and process development for biobutanol production*. Recent patents on biotechnology, 2009. **3**(3): p. 202-210.
63. Zheng, P., et al., *Succinic acid production from corn stover by simultaneous saccharification and fermentation using Actinobacillus succinogenes*. Bioresource Technology, 2010. **101**(20): p. 7889-7894.
64. Green, E.M., *Fermentative production of butanol—the industrial perspective*. Current Opinion in Biotechnology, 2011. **22**(3): p. 337-343.
65. Jang, Y.S., et al., *Butanol production from renewable biomass: rediscovery of metabolic pathways and metabolic engineering*. Biotechnology journal, 2012. **7**(2): p. 186-198.

66. Jiang, Y., et al., *Disruption of the acetoacetate decarboxylase gene in solvent-producing Clostridium acetobutylicum increases the butanol ratio*. Metabolic engineering, 2009. **11**(4): p. 284-291.
67. Lee, J.Y., et al., *Metabolic engineering of Clostridium acetobutylicum M5 for highly selective butanol production*. Biotechnology journal, 2009. **4**(10): p. 1432-1440.
68. Lee, S.H., et al., *Biomass, strain engineering, and fermentation processes for butanol production by solventogenic clostridia*. Applied Microbiology and Biotechnology, 2016. **100**(19): p. 8255-8271.
69. Harris, L.M., et al., *Characterization of recombinant strains of the Clostridium acetobutylicum butyrate kinase inactivation mutant: need for new phenomenological models for solventogenesis and butanol inhibition?* Biotechnology and bioengineering, 2000. **67**(1): p. 1-11.
70. Harris, L.M., et al., *Fermentation characterization and flux analysis of recombinant strains of Clostridium acetobutylicum with an inactivated solR gene*. Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, 2001. **27**(5): p. 322-328.
71. Annous, B.A. and H.P. Blaschek, *Isolation and characterization of Clostridium acetobutylicum mutants with enhanced amyloolytic activity*. Applied and environmental microbiology, 1991. **57**(9): p. 2544-2548.
72. Zhang, Y., Y. Yang, and J. Chen, *High-butanol ratio Clostridium acetobutylicum culturing method and its use*, in *CN1063483 C*. 1997.
73. Yu, E.K.C., L. Deschatelets, and J.N. Saddler, *The bioconversion of wood hydrolyzates to butanol and butanediol*. Biotechnology Letters, 1984. **6**(5): p. 327-332.
74. Parekh, S.R., R.S. Parekh, and M. Wayman, *Ethanol and butanol production by fermentation of enzymatically saccharified SO 2-prehydrolysed lignocellulosics*. Enzyme and Microbial Technology, 1988. **10**(11): p. 660-668.
75. Maddox, I.S. and A.E. Murray, *Production of n-butanol by fermentation of wood hydrolysate*. Biotechnology Letters, 1983. **5**(3): p. 175-178.
76. Survase, S.A., et al., *Continuous acetone–butanol–ethanol fermentation using SO2–ethanol–water spent liquor from spruce*. Bioresource Technology, 2011. **102**(23): p. 10996-11002.
77. Sun, Z. and S. Liu, *Production of n-butanol from concentrated sugar maple hemicellulosic hydrolysate by Clostridia acetobutylicum ATCC824*. Biomass and Bioenergy, 2012. **39**: p. 39-47.
78. Sasaki, C., et al., *Acetone–butanol–ethanol production by separate hydrolysis and fermentation (SHF) and simultaneous saccharification and fermentation (SSF) methods using acorns and wood chips of Quercus acutissima as a carbon source*. Industrial Crops and Products, 2014. **62**: p. 286-292.
79. Lu, C., J. Dong, and S.T. Yang, *Butanol production from wood pulping hydrolysate in an integrated fermentation–gas stripping process*. Bioresource Technology, 2013. **143**: p. 467-475.

80. Wang, Q., et al., *Butanol fermentation by Clostridium saccharobutylicum based on poplar wood*. BioResources, 2015. **10**(3): p. 5395-5406.
81. Mechmech, F., et al., *Improvement of butanol production from a hardwood hemicelluloses hydrolysate by combined sugar concentration and phenols removal*. Bioresource Technology, 2015. **192**: p. 287-295.
82. Ezeji, T.C., et al., *Continuous production of butanol from starch-based packing peanuts*, in *Biotechnology for Fuels and Chemicals*. 2003, Springer. p. 375-382.
83. Li, S.Y., R. Srivastava, and R.S. Parnas, *Study of in situ 1-butanol pervaporation from A-B-E fermentation using a PDMS composite membrane: Validity of solution-diffusion model for pervaporative A-B-E fermentation*. Biotechnology progress, 2011. **27**(1): p. 111-120.
84. Lu, C., et al., *Fed-batch fermentation for n-butanol production from cassava bagasse hydrolysate in a fibrous bed bioreactor with continuous gas stripping*. Bioresource Technology, 2012. **104**: p. 380-387.
85. Mariano, A.P., N. Qureshi, and T.C. Ezeji, *Bioproduction of butanol in bioreactors: new insights from simultaneous in situ butanol recovery to eliminate product toxicity*. Biotechnology and bioengineering, 2011. **108**(8): p. 1757-1765.
86. Nielsen, D.R. and K.J. Prather, *In situ product recovery of n-butanol using polymeric resins*. Biotechnology and bioengineering, 2009. **102**(3): p. 811-821.
87. Roffler, S.R., H.W. Blanch, and C.R. Wilke, *In situ extractive fermentation of acetone and butanol*. Biotechnology and bioengineering, 1988. **31**(2): p. 135-143.
88. Xue, C., et al., *High-titer n-butanol production by clostridium acetobutylicum JB200 in fed-batch fermentation with intermittent gas stripping*. Biotechnology and bioengineering, 2012. **109**(11): p. 2746-2756.
89. Dürre, P., *Biobutanol: An attractive biofuel*. Biotechnology Journal, 2007. **2**(12): p. 1525-1534.
90. Uyttebroek, M., W. Van Hecke, and K. Vanbroekhoven, *Sustainability metrics of 1-butanol*. Catalysis Today, 2015. **239**: p. 7-10.
91. Franke, R., D. Selent, and A. Börner, *Applied hydroformylation*. Chemical reviews, 2012. **112**(11): p. 5675-5732.
92. Hahn, H.D., et al., *Butanols*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2012.
93. Torres, G.M., et al., *Production of alcohols via hydroformylation*. Catalysis Science & Technology, 2015. **5**(1): p. 34-54.
94. Wilkinson, G., *Catalyst for hydroformylating an alkenic unsaturated compound - with carbon monoxide and hydrogen*. 1970, DE1939322 A1.
95. Kuntz, E., *Verfahren zur herstellung von aldehyden - A process for the preparation of aldehydes*. 1976, DE 2627354.
96. Johnson, S.H.J. and W.J.C. Vander, *Process for separating high-boilers of the oxo process*. 1970, US3501537A.

97. Government of India - Department of Scientific and Industrial Research, *Technology in Indian Butanol Industry*. n/a.
98. Badische Anilin & Soda-Fabric, Hydrocarbon Process, 1971. **50**(11): p. 138.
99. Qureshi, N. and H.P. Blaschek, *Recovery of butanol from fermentation broth by gas stripping*. Renewable Energy, 2001. **22**(4): p. 557-564.
100. Evans, P.J. and H.Y. Wang, *Enhancement of butanol formation by Clostridium acetobutylicum in the presence of decanol-oleyl alcohol mixed extractants*. Applied and Environmental Microbiology, 1988. **54**(7): p. 1662-1667.
101. Garcia, A., E.L. Iannotti, and J.L. Fischer, *Butanol fermentation liquor production and separation by reverse osmosis*. Biotechnology and bioengineering, 1986. **28**(6): p. 785-791.
102. Nakayama, S., et al., *Candida krusei produces ethanol without production of succinic acid; a potential advantage for ethanol recovery by pervaporation membrane separation*. FEMS yeast research, 2008. **8**(5): p. 706-714.
103. Maiti, S., et al., *A re-look at the biochemical strategies to enhance butanol production*. Biomass and Bioenergy, 2016. **94**: p. 187-200.
104. Ezeji, T.C., N. Qureshi, and H.P. Blaschek, *Production of acetone butanol (AB) from liquefied corn starch, a commercial substrate, using Clostridium beijerinckii coupled with product recovery by gas stripping*. Journal of industrial microbiology & biotechnology, 2007. **34**(12): p. 771-777.
105. Maddox, I.S., N. Qureshi, and K. Roberts-Thomson, *Production of acetone-butanol-ethanol from concentrated substrate using clostridium acetobutylicum in an integrated fermentation-product removal process*. Process Biochemistry, 1995. **30**(3): p. 209-215.
106. Zheng, Y.-N., et al., *Problems with the microbial production of butanol*. Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, 2009. **36**(9): p. 1127-1138.
107. Ezeji, T.C., et al., *Improving performance of a gas stripping-based recovery system to remove butanol from Clostridium beijerinckii fermentation*. Bioprocess and biosystems engineering, 2005. **27**(3): p. 207-214.
108. Ezeji, T.C., N. Qureshi, and H.P. Blaschek, *Production of acetone, butanol and ethanol by Clostridium beijerinckii BA101 and in situ recovery by gas stripping*. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 2003. **19**(6): p. 595-603.
109. Kumar, M. and K. Gayen, *Developments in biobutanol production: New insights*. Applied Energy, 2011. **88**(6): p. 1999-2012.
110. Qureshi, N., et al., *Energy-efficient recovery of butanol from model solutions and fermentation broth by adsorption*. Bioprocess and biosystems engineering, 2005. **27**(4): p. 215-222.
111. Grand View Research Inc. *Bio Succinic Acid Market Analysis And Segment Forecasts To 2020*. 2014 [20 novembre 2014]; Available from: <http://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/bio-succinic-aci>.

112. Zeikus, J.G., M.K. Jain, and P. Elankovan, *Biotechnology of succinic acid production and markets for derived industrial products*. Applied Microbiology and Biotechnology, 1999. **51**(5): p. 545-552.
113. Informa Economics, *A study Assessing the Opportunities and Potential of Corn-Based Products and Technologies*. 2009, The Agricultural Utilization Research Institute.
114. Wang, X., C.S. Gong, and G.T. Tsao, *Bioconversion of fumaric acid to succinic acid by recombinant *E. coli**. Applied biochemistry and biotechnology, 1998. **70**(1): p. 919-928.
115. Pateraki, C., et al., *Actinobacillus succinogenes: Advances on succinic acid production and prospects for development of integrated biorefineries*. Biochemical Engineering Journal, 2016. **112**: p. 285-303.
116. Bryant, M.P. and N. Small, *Characteristics of two new genera of anaerobic curved rods isolated from the rumen of cattle*. Journal of bacteriology, 1956. **72**(1): p. 22.
117. Bryant, M.P., et al., *Bacteroides ruminicola n. sp. and succinimonas amyloytica the new genus and species : Species of Succinic Acid-Producing Anaerobic Bacteria of the Bovine Rumen*. Journal of Bacteriology, 1958. **76**(1): p. 15-23.
118. Scheifinger, C.C. and M.J. Wolin, *Propionate formation from cellulose and soluble sugars by combined cultures of *Bacteroides succinogenes* and *Selenomonas ruminantium**. Applied microbiology, 1973. **26**(5): p. 789-795.
119. Davis, C.P., et al., *Anaerobiospirillum, a new genus of spiral-shaped bacteria*. International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 1976. **26**(4): p. 498-504.
120. Van der Werf, M., et al., *Environmental and physiological factors affecting the succinate product ratio during carbohydrate fermentation by *Actinobacillus* sp. 130Z*. Archives of Microbiology, 1997. **167**(6): p. 332-342.
121. Guettler, M.V., D. Rumler, and M.K. Jain, *Actinobacillus succinogenes sp. nov., a novel succinic-acid-producing strain from the bovine rumen*. International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 1999. **49**(1): p. 207-216.
122. Kaneuchi, C., M. Seki, and K. Komagata, *Production of succinic acid from citric acid and related acids by *Lactobacillus* strains*. Applied and environmental microbiology, 1988. **54**(12): p. 3053-3056.
123. Song, H. and S.Y. Lee, *Production of succinic acid by bacterial fermentation*. Enzyme and Microbial Technology, 2006. **39**(3): p. 352-361.
124. Akhtar, J., A. Idris, and R.A. Aziz, *Recent advances in production of succinic acid from lignocellulosic biomass*. Applied microbiology and biotechnology, 2014. **98**(3): p. 987-1000.
125. Lee, P.C., et al., *Biological conversion of wood hydrolysate to succinic acid by *Anaerobiospirillum succiniciproducens**. Biotechnology letters, 2003. **25**(2): p. 111-114.
126. Kim, D.Y., et al., *Batch and continuous fermentation of succinic acid from wood hydrolysate by *Mannheimia succiniciproducens* MBEL55E*. Enzyme and Microbial Technology, 2004. **35**(6-7): p. 648-653.

127. Hodge, D.B., et al., *Detoxification requirements for bioconversion of softwood dilute acid hydrolyzates to succinic acid*. Enzyme and Microbial Technology, 2009. **44**(5): p. 309-316.
128. Tan, J.P., et al., *Insight into Biomass as a Renewable Carbon Source for the Production of Succinic Acid and the Factors Affecting the Metabolic Flux toward Higher Succinate Yield*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014. **53**(42): p. 16123-16134.
129. Carus, M. *World-Wide Investments in Bio-based Chemicals*. 2012 [20 décembre 2014]; Available from: <http://www.bio-based.eu/policy/en>.
130. Jansen, M.L.A. and W.M. van Gulik, *Towards large scale fermentative production of succinic acid*. Current Opinion in Biotechnology, 2014. **30**: p. 190-197.
131. Bailey, M.P., *BioAmber opens world's largest succinic acid production facility*. Chemical Engineering, 2015.
132. Cornils, B. and P. Lappe, *Dicarboxylic Acids, Aliphatic*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2000, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
133. I.H.S. *Succinic Acid from Maleic Anhydride 2007 – Chemical production and investment cost*. 2007 [20 mai 2016]; Available from: <https://www.ihs.com/products/chemical-technology-pep-reviews-succinic-acid-2007.html>.
134. Polly, O.L., *Production of succinic acid*. 1950, US2533620 A.
135. Fumagalli, C., *Succinic Acid and Succinic Anhydride*, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley-Interscience, Editor. 2006: Hoboken, N.J., États-Unis.
136. Coons, K.W., *Hydrogenation of maleic anhydride*. 1940, US2198153
137. Craver, A.E., *Production of succinic acid*. 1924, US1491465.
138. Darsow, G., *Process for preparing succinic anhydride*. 1999, US5952514
139. Alton, K.M. and W.R. Richter, *Manufacture of succinic anhydride*. 1941, US2245404
140. Trunin, R.A., et al., *Method for preparing succinic acid*. 2013, US8546611
141. Bertsch, J.A. and A.H. Krause, *Purification of succinic acid*. 1934, US1945175.
142. Cummings, E.O. and J.F. Norris, *Process of making succinic acid*. 1923, US1457791.
143. Gao, Y., *Method for production of succinic acid and sulfuric acid by paired electrosynthesis*. 2013, US20130134047
144. Glassner, D.A. and R. Datta, *Process for the production and purification of succinic acid*. 1992, US5143834 A.
145. Baniel, A.M. and A.M. Eyal, *Citric acid extraction*. 1995, US5426220 A.
146. Bechthold, I., et al., *Succinic Acid: A New Platform Chemical for Biobased Polymers from Renewable Resources*. Chemical Engineering & Technology, 2008. **31**(5): p. 647-654.
147. Kurzrock, T. and D. Weuster-Botz, *Recovery of succinic acid from fermentation broth*. Biotechnology Letters, 2010. **32**(3): p. 331-339.

148. Rüffer, N., et al., *Fully integrated L-phenylalanine separation and concentration using reactive-extraction with liquid-liquid centrifuges in a fed-batch process with E. coli*. Bioprocess and Biosystems Engineering, 2004. **26**(4): p. 239-248.
149. Zang, J.A., R.J. Moshy, and R.N. Smith, *Electrodialysis in food processing*. Chemical Engineering Progress Symposium Series, 1966. **62**: p. 105-110.
150. Jaquet, A., et al., *Factors influencing the potential use of Aliquat 336 for the in situ extraction of carboxylic acids from cultures of Pseudomonas putida*. Journal of Biotechnology, 1999. **68**(2-3): p. 185-196.
151. Datta, R., et al., *Fermentation and purification process for succinic acid*. 1992, US5168055 A.
152. Kirk-Othmer, *Citric acid, vol. 6 : Hydroxycarboxylic acids*, in *Encyclopedia of chemical technology, 3rd edition*, Wiley, Editor. 1979: New York.
153. Vickroy, T.B., *Lactic acid*, in *Comprehensive Biotechnology*, H.W. Blanch, S. Drew, and D.I.C. Wang, Editors. 1985, Pergamon Press: New York. p. 761 - 776.
154. Berglund, K.A., P. Elankovan, and D.A. Glassner, *Carboxylic acid purification and crystallization process*. 1991, US5034105 A.
155. Datta, R., *Process for the production of succinic acid by anaerobic fermentation*. 1992, US5143833 A.
156. Kertes, A.S. and C.J. King, *Extraction chemistry of fermentation product carboxylic acids*. Biotechnology and Bioengineering, 1986. **28**(2): p. 269-282.
157. Berglund, K.A., S. Yedur, and D.D. Dunuwila, *Succinic acid production and purification*. 1999, US 5958744 A.
158. Yedur, S., K.A. Berglund, and D.D. Dunuwila, *Succinic acid production and purification*. 2001, US6265190 B1.
159. Huh, Y.S., et al., *Selective extraction of acetic acid from the fermentation broth produced by Mannheimia succiniciproducens*. Biotechnology letters, 2004. **26**(20): p. 1581-1584.
160. Kim, B.S., Y.K. Hong, and W.H. Hong, *Effect of salts on the extraction characteristics of succinic acid by predispersed solvent extraction*. Biotechnology and Bioprocess Engineering, 2004. **9**(3): p. 207-211.
161. Hong, Y.K., W.H. Hong, and H.N. Chang, *Selective extraction of succinic acid from binary mixture of succinic acid and acetic acid*. Biotechnology letters, 2000. **22**(10): p. 871-874.
162. Cascaval, D. and A. Galaction, *Nove tehnike ekstrakcije primenjene u procesima bioseparacije-1. reaktivna ekstrakcija*. Hemijska industrija, 2004. **58**: p. 375-386.
163. Bellavance, J.-D., *Ottawa impose une taxe carbone en 2018*, in *La Presse*. 2016.
164. Trading Economics. *Natural gas ; 1990 - 2016*. 2016 [1er octobre 2016]; Available from: <http://www.tradingeconomics.com/commodity/natural-gas>.
165. Trading Economics. *Brent crude oil ; 1970 -2016*. 2016 [1er octobre 2016]; Available from: <http://www.tradingeconomics.com/commodity/brent-crude-oil>.

166. Schut, J.H. *How Shale Gas Is Changing Propylene*. 2013 1er septembre 2014]; Available from: <https://plasticsengineeringblog.com/2013/02/20/how-shale-gas-is-changing-propylene/>.
167. Salmenkivi, K. and H. Jaaskelainen *Market outlook: Shale gas impacts bio-based chemicals*. 2013 26 juillet 2013]; Available from: <http://www.icis.com/resources/news/2013/06/07/9676331/market-outlook-shale-gas-impacts-bio-based-chemicals/>.
168. Browne, T., *Bio-chimiques et bio-énergie*, É. Polytechnique, Editor. 2014.
169. Peters, M.S., K.D. Timmerhaus, and R.E. West, *Plant design and economics for chemical engineers: Max S. Peters, Klaus D. Timmerhaus, Ronald E. West*. Vol. 5th --. 2003, Boston: McGraw-Hill.
170. Mao, C., et al. *FPInnovations' Novel Fractionation Process for Lignocellulosic Biomass*. in *The 4th Nordic Wood Biorefinery Conference 2012*. 2012. Helsinki, Finland.
171. Lee, H., *Development of Lactic and Succinic Acid Biorefinery Configurations for Integration into a Thermomechanical Pulp Mill*. 2015, École Polytechnique de Montréal.
172. Kraemer, K., et al., *Separation of butanol from acetone–butanol–ethanol fermentation by a hybrid extraction–distillation process*. Computers & Chemical Engineering, 2011. **35**(5): p. 949-963.
173. Duembech, G., et al., *Production of aldehydes and alcohols by the oxo process*. 1974, US3830846.
174. Palagacheva, Y., *Butanols*, in *ICIS Chemical Business*. 2016. p. 33.
175. Yeo, R., *Methanol*, in *ICIS Chemical Business*. 2016. p. 35.
176. Rotterdam, P.d., *Port of Rotterdam biomass hub - Trade flows, transport and storage : constraints, and challenges*, in *Workshop Biomass trade and supply in a global bio-based economy*. 2015: Sassari, Italie.
177. Sapp, M. *Gevo announces production milestones achieved at Luverne isobutanol plant*. 2017; Available from: <http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2017/01/11/gevo-announces-production-milestones-achieved-at-luverne-isobutanol-plant/>.
178. Cok, B., et al., *Succinic acid production derived from carbohydrates: An energy and greenhouse gas assessment of a platform chemical toward a bio-based economy*. Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 2014. **8**(1): p. 16-29.
179. Wu, M., et al., *Life-cycle assessment of corn-based butanol as a potential transportation fuel*. 2007, Argonne National Laboratory (ANL).
180. Hsu, D.D., et al., *Life cycle environmental impacts of selected US ethanol production and use pathways in 2022*. Environmental science & technology, 2010. **44**(13): p. 5289-5297.
181. Buchspies, B. and M. Kaltschmitt, *Life cycle assessment of bioethanol from wheat and sugar beet discussing environmental impacts of multiple concepts of co-product processing in the context of the European Renewable Energy Directive*. Biofuels, 2016. **7**(2): p. 141-153.

182. U.S. Energy Information Administration. *Top 10 U.S. refineries operable capacity*. 2016 1er octobre 2016]; Available from: http://www.eia.gov/energyexplained/index.cfm?page=oil_refining#tab4.
183. Sudbury Integrated Nickel Operations. *Sudbury Integrated Nickel Operations - About Us*. 2016 1er octobre 2016]; Available from: <http://www.sudburyino.ca/EN/Pages/default.aspx>.
184. mining-technology.com. *Morenci Copper Mine, Arizona*. 2016 1er octobre 2016]; Available from: <http://www.mining-technology.com/projects/morenci/>.
185. Ville de La Tuque. *Bioénergie La Tuque*. 2016 1er octobre 2016]; Available from: <http://www.ville.latuque.qc.ca/fr/affaires/bioenergie-la-tuque/>.
186. Novozymes. *Headquarters and production facilities*. 2016 1er octobre 2016]; Available from: <http://www.novozymes.com/en/news/image/headquarters-and-production-facilities>.
187. Guettler, M.V., M.K. Jain, and D. Rumler, *Method for making succinic acid, bacterial variants for use in the process, and methods for obtaining variants*. 1996, US5573931.
188. Khursheed, A.F., et al., *The Chlorine Industry: A Profile*. 2000.
189. Tecnon Orbichem. *What is the future for the bio-chemical industry with crude oil below \$50?* 2015 2 février 2015]; Available from: <http://greenchemicalsblog.com/2015/01/30/what-is-the-future-for-the-b>.
190. Bridgwater, A.V., R. Chinthapalli, and P.W. Smith, *Identification and market analysis of most promising added-value products to be co-produced with the fuels*. Aston University, 2010.
191. De Guzman, D. *Bio-based chemicals market gaining momentum - Novozymes*. 2012 30 avril 2014]; Available from: <http://www.icis.com/borealis/Article.asp?p=1&q=BCBDCEDDCAB>.
192. Weasta, *Determination of market potential for selected platform chemicals - Itaconic acid, Succinic acid, 2,5-Furandicarboxylic acid*. 2011.
193. Vennestrøm, P.N.R., et al., *Beyond petrochemicals: the renewable chemicals industry*. Angewandte Chemie International Edition, 2011. **50**(45): p. 10502-10509.
194. Kwak, B.-S., *Development of chiral pharmaceutical fine chemicals through technology fusion*. Chimica oggi, 2003. **21**(1-2): p. 23-26.
195. Rouhi, M.A., *Custom Chemicals*. Chemical & Engineering News Archive, 2003. **81**(7): p. 55-73.
196. Grand View Research. *Global glycerol market expected to reach \$2.52 billion by 2020*. Biodiesel magazine 2014 1er septembre 2014]; Available from: <http://www.biodieselmagazine.com/articles/152591/global-glycerol-market-expected-to-reach-2-52-billion-by-2020>.
197. Harmsen, P.F.H., M.M. Hackmann, and H.L. Bos, *Green building blocks for bio-based plastics*. Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 2014. **8**(3): p. 306-324.
198. Jang, Y.S., et al., *Enhanced butanol production obtained by reinforcing the direct butanol-forming route in Clostridium acetobutylicum*. MBio, 2012. **3**(5): p. e00314-12.

199. Hou, X., et al., *Engineering Clostridium acetobutylicum for alcohol production*. Journal of biotechnology, 2013. **166**(1): p. 25-33.
200. Wayman, M. and S. Yu, *Acetone-butanol fermentation of xylose and sugar mixtures*. Biotechnology Letters, 1985. **7**(4): p. 255-260.
201. Gu, Y., et al., *Improvement of xylose utilization in Clostridium acetobutylicum via expression of the talA gene encoding transaldolase from Escherichia coli*. Journal of biotechnology, 2009. **143**(4): p. 284-287.
202. Ren, C., et al., *Identification and inactivation of pleiotropic regulator CcpA to eliminate glucose repression of xylose utilization in Clostridium acetobutylicum*. Metabolic engineering, 2010. **12**(5): p. 446-454.
203. Bruder, M., et al., *Elimination of carbon catabolite repression in Clostridium acetobutylicum—a journey toward simultaneous use of xylose and glucose*. Applied microbiology and biotechnology, 2015. **99**(18): p. 7579-7588.
204. Marchal, R., M. Rebeller, and J.P. Vandecasteele, *Direct bioconversion of alkali-pretreated straw using simultaneous enzymatic hydrolysis and acetone-butanol fermentation*. Biotechnology letters, 1984. **6**(8): p. 523-528.
205. Andrade, J.C. and I. Vasconcelos, *Continuous cultures of Clostridium acetobutylicum: culture stability and low-grade glycerol utilisation*. Biotechnology letters, 2003. **25**(2): p. 121-125.
206. Madihah, M.S., et al., *Direct fermentation of gelatinized sago starch to acetone–butanol–ethanol by Clostridium acetobutylicum*. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 2001. **17**(6): p. 567-576.
207. Qureshi, N., A. Lolas, and H.P. Blaschek, *Soy molasses as fermentation substrate for production of butanol using Clostridium beijerinckii BA101*. Journal of industrial Microbiology and Biotechnology, 2001. **26**(5): p. 290-295.
208. Shen, C.R., et al., *Driving forces enable high-titer anaerobic 1-butanol synthesis in Escherichia coli*. Applied and environmental microbiology, 2011. **77**(9): p. 2905-2915.
209. Dellomonaco, C., et al., *Engineered reversal of the [bgr]-oxidation cycle for the synthesis of fuels and chemicals*. Nature, 2011. **476**(7360): p. 355-359.
210. Yu, M., et al., *Metabolic engineering of Clostridium tyrobutyricum for n-butanol production*. Metabolic engineering, 2011. **13**(4): p. 373-382.
211. Yu, M., et al., *Effects of different replicons in conjugative plasmids on transformation efficiency, plasmid stability, gene expression and n-butanol biosynthesis in Clostridium tyrobutyricum*. Applied microbiology and biotechnology, 2012. **93**(2): p. 881-889.
212. Biebl, H., *Fermentation of glycerol by Clostridium pasteurianum — batch and continuous culture studies*. Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, 2001. **27**(1): p. 18-26.
213. Taconi, K.A., K.P. Venkataraman, and D.T. Johnson, *Growth and solvent production by Clostridium pasteurianum ATCC® 6013™ utilizing biodiesel-derived crude glycerol as the sole carbon source*. Environmental progress & sustainable energy, 2009. **28**(1): p. 100-110.

214. Ahn, J.H., B.I. Sang, and Y. Um, *Butanol production from thin stillage using Clostridium pasteurianum*. Bioresource Technology, 2011. **102**(7): p. 4934-4937.
215. Malaviya, A., Y.S. Jang, and S.Y. Lee, *Continuous butanol production with reduced byproducts formation from glycerol by a hyper producing mutant of Clostridium pasteurianum*. Applied Microbiology and Biotechnology, 2012. **93**(4): p. 1485-1494.
216. Qureshi, N. and H.P. Blaschek, *Production of Acetone Butanol Ethanol (ABE) by a Hyper-Producing Mutant Strain of Clostridium beijerinckii BA101 and Recovery by Pervaporation*. Biotechnology progress, 1999. **15**(4): p. 594-602.
217. Bradfield, M.F.A. and W. Nicol, *Continuous succinic acid production by Actinobacillus succinogenes in a biofilm reactor: Steady-state metabolic flux variation*. Biochemical Engineering Journal, 2014. **85**: p. 1-7.
218. Liu, Y., et al., *Strategies of pH control and glucose-fed batch fermentation for production of succinic acid by Actinobacillus succinogenes CGMCC1593*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2008. **83**(5): p. 722-729.
219. Urbance, S.E., et al., *Evaluation of succinic acid continuous and repeat-batch biofilm fermentation by Actinobacillus succinogenes using plastic composite support bioreactors*. Applied Microbiology and Biotechnology, 2004. **65**(6): p. 664-670.
220. Nghiem, N.P., et al., *Production of succinic acid by anaerobiospirillum succiniciproducens*. Applied Biochemistry and Biotechnology, 1997. **63**(1): p. 565-576.
221. McKinlay, J.B. and C. Vieille, *13 C-metabolic flux analysis of Actinobacillus succinogenes fermentative metabolism at different NaHCO 3 and H 2 concentrations*. Metabolic engineering, 2008. **10**(1): p. 55-68.
222. Lee, P.C., et al., *Succinic acid production by Anaerobiospirillum succiniciproducens: effects of the H 2/CO 2 supply and glucose concentration*. Enzyme and Microbial Technology, 1999. **24**(8): p. 549-554.
223. Lee, P.C., et al., *Succinic acid production with reduced by-product formation in the fermentation of Anaerobiospirillum succiniciproducens using glycerol as a carbon source*. Biotechnology and Bioengineering, 2001. **72**(1): p. 41-48.
224. Samuelov, N.S., et al., *Whey fermentation by Anaerobiospirillum succiniciproducens for production of a succinate-based animal feed additive*. Applied and environmental microbiology, 1999. **65**(5): p. 2260-2263.
225. Berglund, K.A., C. Andersson, and U. Rova, *Process for the production of succinic acid*. 2007, WO2007046767 A1.
226. Ma, J., et al., *Strategies for efficient repetitive production of succinate using metabolically engineered Escherichia coli*. Bioprocess and Biosystems Engineering, 2011. **34**(4): p. 411-418.
227. Vemuri, N.G., A.M. Eiteman, and E. Altman, *Succinate production in dual-phase Escherichia coli fermentations depends on the time of transition from aerobic to anaerobic conditions*. Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, 2002. **28**(6): p. 325-332.

228. Stols, L. and M.I. Donnelly, *Production of succinic acid through overexpression of NAD (+)-dependent malic enzyme in an Escherichia coli mutant*. Applied and Environmental Microbiology, 1997. **63**(7): p. 2695-2701.
229. Jantama, K., et al., *Combining metabolic engineering and metabolic evolution to develop nonrecombinant strains of Escherichia coli C that produce succinate and malate*. Biotechnology and bioengineering, 2008. **99**(5): p. 1140-1153.
230. Lin, H., G.N. Bennett, and K.-Y. San, *Metabolic engineering of aerobic succinate production systems in Escherichia coli to improve process productivity and achieve the maximum theoretical succinate yield*. Metabolic engineering, 2005. **7**(2): p. 116-127.
231. Sánchez, A.M., G.N. Bennett, and K.-Y. San, *Novel pathway engineering design of the anaerobic central metabolic pathway in Escherichia coli to increase succinate yield and productivity*. Metabolic engineering, 2005. **7**(3): p. 229-239.
232. Andersson, C., et al., *Inhibition of succinic acid production in metabolically engineered Escherichia coli by neutralizing agent, organic acids, and osmolarity*. Biotechnology progress, 2009. **25**(1): p. 116-123.
233. Gokarn, R.R., M.A. Eiteman, and E. Altman, *Expression of pyruvate carboxylase enhances succinate production in Escherichia coli without affecting glucose uptake*. Biotechnology letters, 1998. **20**(8): p. 795-798.
234. Vemuri, G.N., M.A. Eiteman, and E. Altman, *Effects of growth mode and pyruvate carboxylase on succinic acid production by metabolically engineered strains of Escherichia coli*. Applied and Environmental Microbiology, 2002. **68**(4): p. 1715-1727.
235. Lin, H., G.N. Bennett, and K.Y. San, *Fed-batch culture of a metabolically engineered Escherichia coli strain designed for high-level succinate production and yield under aerobic conditions*. Biotechnology and bioengineering, 2005. **90**(6): p. 775-779.
236. Andersson, C., et al., *Effect of Different Carbon Sources on the Production of Succinic Acid Using Metabolically Engineered Escherichia coli*. Biotechnology Progress, 2007. **23**(2): p. 381-388.
237. Chatterjee, R., et al., *Mutation of the ptsG gene results in increased production of succinate in fermentation of glucose by Escherichia coli*. Applied and Environmental Microbiology, 2001. **67**(1): p. 148-154.
238. Becker, J., et al., *Systems-wide analysis and engineering of metabolic pathway fluxes in bio-succinate producing *Basfia succiniciproducens**. Biotechnology and Bioengineering, 2013. **110**(11): p. 3013-3023.
239. Okino, S., et al., *An efficient succinic acid production process in a metabolically engineered *Corynebacterium glutamicum* strain*. Applied Microbiology and Biotechnology, 2008. **81**(3): p. 459-464.
240. Van De Graaf, M.J., et al., *Process for the crystallization of succinic acid*. 2012, US20120238722 A1.
241. Yuzbashev, T.V., et al., *Production of succinic acid at low pH by a recombinant strain of the aerobic yeast *Yarrowia lipolytica**. Biotechnology and Bioengineering, 2010. **107**(4): p. 673-682.

242. Okino, S., M. Inui, and H. Yukawa, *Production of organic acids by Corynebacterium glutamicum under oxygen deprivation*. Applied microbiology and biotechnology, 2005. **68**(4): p. 475-480.
243. Raab, A.M., et al., *Metabolic engineering of *Saccharomyces cerevisiae* for the biotechnological production of succinic acid*. Metabolic engineering, 2010. **12**(6): p. 518-525.
244. Lee, S.J., H. Song, and S.Y. Lee, *Genome-based metabolic engineering of *Mannheimia succiniciproducens* for succinic acid production*. Applied and Environmental Microbiology, 2006. **72**(3): p. 1939-1948.
245. Lee, P.C., et al., *Isolation and characterization of a new succinic acid-producing bacterium, *Mannheimia succiniciproducens* MBEL55E, from bovine rumen*. Applied microbiology and biotechnology, 2002. **58**(5): p. 663-668.
246. Song, H., et al., *Recovery of succinic acid produced by fermentation of a metabolically engineered *Mannheimia succiniciproducens* strain*. Journal of Biotechnology, 2007. **132**(4): p. 445-452.
247. Lee, P.C., et al., *Batch and continuous cultures of *Mannheimia succiniciproducens* MBEL55E for the production of succinic acid from whey and corn steep liquor*. Bioprocess and biosystems engineering, 2003. **26**(1): p. 63-67.
248. Inflation.eu. *Historic inflation Canada - CPI inflation*. 2016 1er septembre 2016]; Available from: <http://www.inflation.eu/inflation-rates/canada/historic-inflation/cpi-inflation-canada.aspx>.
249. n/a, *Economic indicators*. Chemical engineering & technology, 2016. **123**(5): p. 95.
250. Kazi, F.K., et al., *Techno-economic analysis of biochemical scenarios for production of cellulosic ethanol*. 2010: National Renewable Energy Laboratory.
251. Loh, H.P., J. Lyons, and C.W. White, *Process equipment cost estimation. Final Report*. 2002, National Energy Technology Center: Pittsburg, PA, USA.
252. Statistique Canada. *Rémunération hebdomadaire moyenne, par province et territoire* 2016 1er septembre 2016]; Available from: <http://www.statcan.gc.ca/tables-tableaux/sum-som/102/cst01/labr79-fra.htm>.
253. Cornell University Library, *CHEME 4620: Chemical Process Design (Fall 2016): Chemical Prices*. 2016.
254. Körner, A., *Technology Roadmap - Hydrogen and Fuel Cells - Technical Annex* 2015, International Energy Agency. p. 2.
255. Pei, P., et al., *Cost comparison of syngas production from natural gas conversion and underground coal gasification*. Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change, 2016. **21**(4): p. 629-643.
256. Investmentmine. *1 Month Nickel Prices and Price Charts*. 2016 10 septembre 2016]; Available from: <http://www.infomine.com/investment/metal-prices/nickel/1-month/>.

257. Alibaba.com. *Supply Tanyun Copper Chromite/chromium copper oxide catalyst in China*. 2016 15 septembre 2016]; Available from: https://www.alibaba.com/product-detail/supply-tanyun-copper-chromite-chromium-copper_1209081629.html?s=p.
258. AliExpress. *1" 25mm 316 Stainless Steel Sanitary Tri Clamp Diaphragm Valve Food Industries*. 2016 1er septembre 2016]; Available from: <https://www.aliexpress.com/item/1-25mm-316-Stainless-Steel-Sanitary-Tri-Clamp-Diaphragm-Valve-Food-Industries/32732433210.html?spm=2114.40010508.4.22.kXrxwJ>.
259. n/a, *Maleic anhydride*. ICIS Chemical Business, 2016. **289**(11): p. 35.
260. Hydro Québec. *Tarif M*. 2016 19 septembre 2016]; Available from: <http://www.hydroquebec.com/affaires/tarifs-et-facture/tarification/tarifs-affaires-electricite/tarif-m/>.
261. Simapro Version 8.0.3.14 2014.

ANNEXE A – CLASSIFICATION DES BIORAFFINERIES

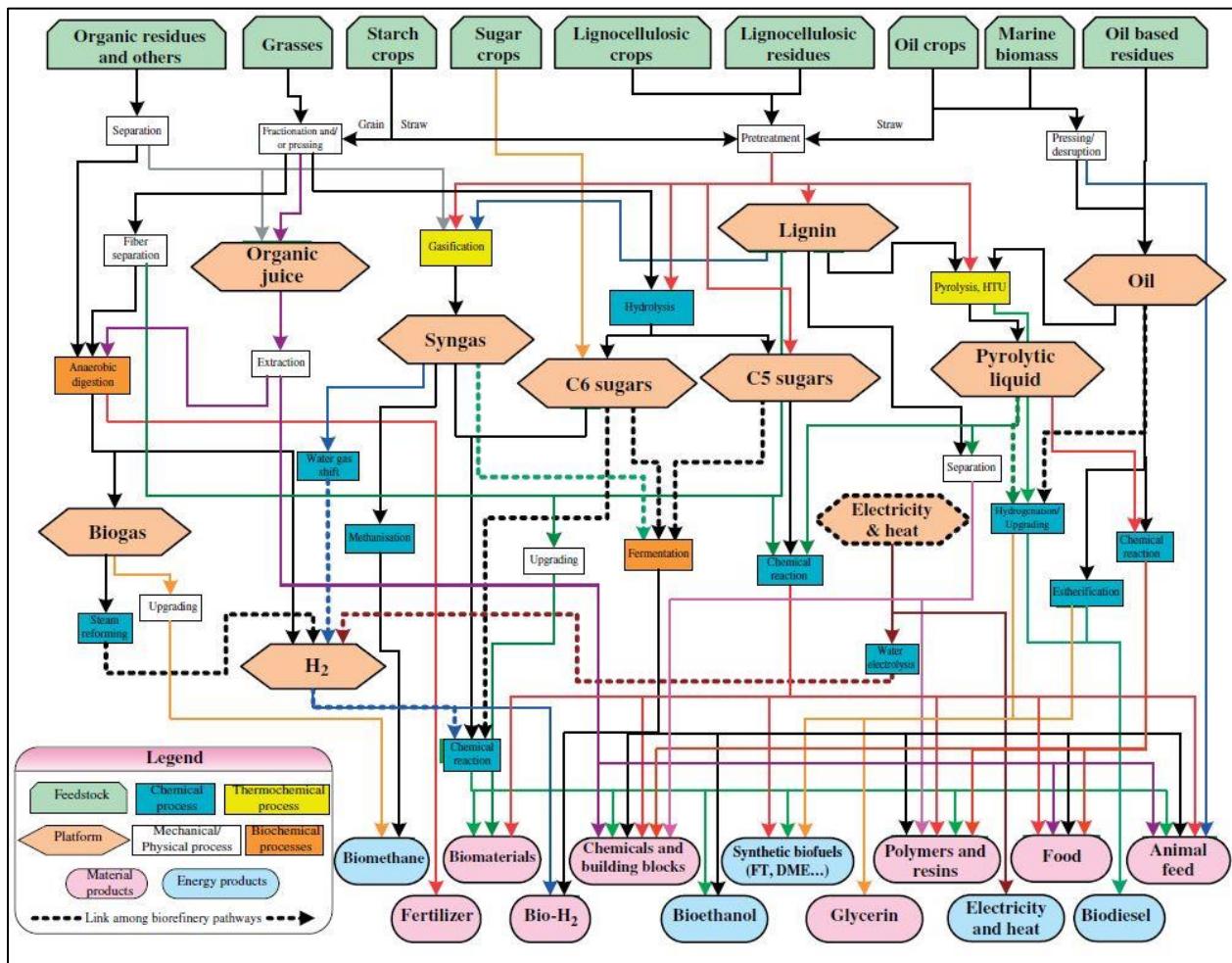


Figure 14 : Système de classification des bioraffineries proposée par l'IEA [21]

ANNEXE B – CRITÈRES DE SÉLECTION MIS EN PLACE PAR LE D.O.E.

Tableau 51 : Synthèse des critères de discrimination appliqués par le D.O.E. pour la sélection de dérivés des hémicelluloses

Nature du critère	Sélection D.O.E. 2004 [30]	Sélection D.O.E. 2010 [31]	Sélection D.O.E. 2016 [32]
Matière première	<p>Possibilité d'être produit à la fois à partir de biomasse lignocellulosique et d'amidon.</p> <p>Ne pas être un aromatique dérivé de la lignine.</p>	Production à échelle commerciale à partir de matière renouvelable bien établie.	Flexibilité de la matière première.
Nature du produit chimique	Monomère présentant un à six atomes de carbone.	n/a	n/a
Usage	<p>Présence de plusieurs fonctionnalités appropriées à une conversion en divers produits dérivés.</p>	<p>Technologie de production applicable à des produits chimiques produits en grandes quantités.</p> <p>Potentiel important en tant que produit plateforme.</p> <p>Utilisation du composant comme produit plateforme au sein-même de la bioraffinerie.</p>	n/a
Technologie de production	<p>Barrières techniques pour la conversion en produits intermédiaires pas trop importantes.</p>	<p>Produit a reçu suffisamment d'attention dans la littérature.</p> <p>Technologie de production permet de produire d'autres produits chimiques.</p> <p>Augmentation de l'échelle de production vers une échelle pilote, démonstration ou commerciale en voie d'être effectuée.</p>	TRL supérieure à 6.

		Produit chimique disponible à l'échelle commerciale mais produit à petite échelle.	
Prix et marchés	Ne doivent pas être des produits aux marchés trop nichés ni des produits de commodité représentant des volumes de marché excessivement important).	n/a	Taille du marché et prix suffisamment hauts. Marché bien établi et mature.
Équivalent pétrochimique	n/a	Permet le remplacement direct de dérivés pétrochimiques existants.	Potentiel d'intégration dans la chaîne de conversion d'hydrocarbures. Pas de compétition avec des dérivés du gaz naturel. Avantage donné aux produits chimiques pouvant être produits à moindre coûts à partir de la biomasse par-rapport à son équivalent pétrochimique.
Financement de la recherche	n/a	n/a	Support (passé ou présent) de la part du D.O.E. pour la recherche et développement dédiée au produit-cible.

ANNEXE C - SÉLECTIONS DE PRODUITS BIOBASÉS EFFECTUÉES PAR LE D.O.E.

Tableau 52 : Détails des différentes sélections de produits issus des hémicelluloses

Produits	Formule	TRL	Marché (tonnes/an)	Valeur (US\$/tonnes)	Année de sélection		
					2004 [30]	2010 [31]	2016 [32]
Acide fumrique	C ₄ H ₄ O ₄	3-4 [36]	12 000 (Global) [190]	1 478 (Global) [190]	X		
Acide malique	C ₄ H ₆ O ₅	4 [36]	60 000 (Global) [191]	2 167 (Global) [191]	X		
Acide succinique	C ₄ H ₆ O ₄	9 [32]	38 000 (Bio) [36] 40 000 (Global) [36]	2 940 (Bio) [36] 2 500 (Global) [36]	X	X	X
Acide 2,5- furanedicarboxylique	C ₆ H ₄ O ₅	5 [36]	45 (Bio) [36] 45 (Global) [36]	2 300 (Global) [192]	X	X	
Acide 3-hydroxypropanoïque	C ₃ H ₆ O ₃	5 [36]	40 (Bio) [36] 40 (Global) [36]	1 100 (Bio) [36] 1 100 (Global) [36]	X	X	
Acide aspartique	C ₄ H ₇ NO ₄	-	13 000 (Global) [190]	1 957 (Global) [190]	X		
Acide glucarique	C ₆ H ₁₀ O ₈	5 [36]	-	-	X		
Acide glutamique	C ₅ H ₉ NO ₄	8-9 [36]	1 500 000 (Global) [193]	1 957 (Global) [193]	X		
Acide itaconique	C ₅ H ₆ O ₄	8-9 [36]	41 000 (Bio) [36] 41 400 (Global) [36]	1 900 (Bio) [36] 1 900 (Global) [36]	X		
Acide lévulinique	C ₅ H ₈ O ₃	6-7 [36]	3 000 (Bio) [36] 3 000 (Global) [36]	6 500 (Bio) [36] 6 500 (Global) [36]	X	X	
3 - hydroxybutyrolactone	C ₄ H ₆ O ₃	-	120 (Global) [194, 195]	45 000 (Global) [194, 195]			
Glycérol	C ₃ H ₈ O ₃	9 [32]	2 247 200 (Global) [196]	582,3(Global) [196]	X	X	X
Sorbitol	C ₆ H ₁₄ O ₆	8-9 [36]	164 000 (Bio) [36] 164 000 (Global) [36]	650 (Bio) [36] 650 (Global) [36]	X	X	
Xylitol	C ₅ H ₁₂ O ₅	8-9 [36]	160 000 (Bio) [36] 160 000 (Global) [36]	3 900 (Bio) [36] 3 900 (Global) [36]	X	X	
Biohydrocarbures	-	-	-	-		X	
Acide lactique	C ₃ H ₆ O ₃	9 [32]	472 000 (Bio) [36]	1 450 (Bio) [36]		X	X

			472 000 (Global) [36]	1 450 (Global) [36]			
Éthanol	C ₂ H ₆ O	8-9 [36]	71 310 000 (Bio) [36] 76 677 000 (Global) [36]	815 (Bio) [36] 823 (Global) [36]		X	
1,3 – Butadiène	C ₄ H ₆	6 [32]	11 000 000 (Global) [197]	-			X
1,4 – Butanediol	C ₄ H ₁₀ O ₂	8 [32]	> 3 000 (Bio) [36] 2 500 000 (Global) [36]	3 000 (Bio) [36] 1 800 – 3 200 (Global) [36]			X
Lactate d'éthyle	C ₅ H ₁₀ O ₃	9 [32]	-	3 000 – 4 000 (Global) [32]			X
Alcools gras	-	9 [32]	-	2 000 – 3 000 (Global) [32]			X
Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	9 [32]	300 000 – 700 000 (Bio) [36] 300 000 – 700 000 (Global) [36]	1 000 – 1 450 (Bio) [36] 1 000 – 1 450 (Global) [36]			X
Isoprène	C ₅ H ₈	6 [32]	20 (Bio) [36] 850 000 (Global) [36]	> 2 000 (Bio) [36] 2 000 (Global) [36]			X
1,3 – Propanediol	C ₃ H ₈ O ₂	9 [32]	128 000 (Bio) [36] 128 000 (Global) [36]	1 760 (Bio) [36] 1 760 (Global) [36]			X
Propylène Glycol	C ₃ H ₈ O ₂	9 [32]	2 200 000 (Global) [32]	1 000 – 1500 (Global) [32]			X
p-xylène	C ₈ H ₁₀	6 [32]	1 500 (Bio) [36] 35 925 000 (Global) [36]	1 415 (Bio) [36] 1 350 – 1 450 (Global) [36]			X

ANNEXE D – ÉCHELLE D’ÉVALUATION DE *TECHNOLOGY READINESS LEVEL*

Tableau 53 : Description des différents niveaux de TRL [32, 36]

TRL	Niveau de développement	Échelle de développement	Fidélité
1	Recherche basique		Papier
2	Formulation de la technologie		Papier
3	Recherche appliquée	Laboratoire	Partielle
4	Prototype à petite échelle	Laboratoire	Partielle
5	Prototype à grande échelle	Laboratoire	Similaire
6	Prototype du système	Pilote	Similaire
7	Système de démonstration	Complète	Similaire
8	Système commercial pionnier	Complète	Identique
9	Application à pleine échelle commerciale	Complète	Identique

ANNEXE E – CONDITIONS OPÉATOIRES ET EFFICACITÉS DE PLUSIEURS SOUCHES MICROBIENNES PRODUCTRICES DE N-BUTANOL À PARTIR DE SOURCES CARBONÉES PURES

Tableau 54 : Concentration, productivité et rendement en n-butanol obtenu à partir de différentes souches de *C. acetobutylicum* [51, 52, 68]

Substrat	Conditions opératoires	Variante de souche	n-butanol (ABE)			Réf.
			Conc. (g/l)	Prod. (g/l/h)	Rend. (g/g)	
Glucose	Anaérobie, batch	ATCC 824	18.2	-	0.29	[198]
	Anaérobie, fed-batch	ATCC 824	130	1.32	0.31	[198]
	Anaérobie, batch	ATCC 824	14.9	-	0.34	[199]
	Anaérobie, batch	ATCC 824	4.87	0.07	0.16	[200]
	Anaérobie, batch	NRRL 527	5.02	0.07	0.17	[200]
	Anaérobie, batch	NRRL 594	7.06	0.10	0.24	[200]
Xylose	Anaérobie, batch	ATCC 824	4.74	0.07	0.16	[200]
	Anaérobie, batch	NRRL 527	4.92	0.07	0.16	[200]
	Anaérobie, batch	NRRL 594	Bas	Bas	Bas	[200]
Glucose/Xylose	-, batch	ATCC 824	9.2 (ABE)	-	24.1 (ABE)	[201]
	Anaérobie, batch	ATCC 824	18.0 (ABE)	0.41 (ABE)	0.29 (ABE)	[202]
	Anaérobie, batch	DSM 792	-	-	-	[203]
	Anaérobie, batch	ATCC 824	5.22	0.07	0.17	[200]
	Anaérobie, batch	ATCC 824	4.12	0.06	0.14	[200]
	Anaérobie, batch	NRRL 527	5.38	0.07	0.18	[200]
	Anaérobie, batch	NRRL 527	5.23	0.07	0.17	[200]
	Anaérobie, batch	NRRL 594	5.70	0.08	0.19	[200]
	Anaérobie, batch	NRRL 594	4.69	0.07	0.16	[200]
Glucose/Xylose/ Arabinose	Anaérobie, batch	ATCC 824	16.1 (ABE)	0.31 (ABE)	0.28 (ABE)	[203]
Sucre (non précisé)	-, batch	IFP 904	14.8	0.45	0.23	[204]
Glycérol/Glucose	Anaérobie, batch	ATCC 4259	8.6	0.42	0.20	[205]
Amidon	Anaérobie, batch	P262	16.0	0.21	0.24	[206]

Tableau 55 : Concentration, productivité et rendement en n-butanol obtenu à partir de différentes souches d'autres sources microbienne [51, 52]

Substrat	Conditions opératoires	Variante de souche	n-butanol (ABE)			Réf.
			Conc. (g/l)	Prod. (g/l/h)	Rend. (g/g)	
Glucose	Anaérobique, batch	<i>C. beijerinckii</i> BA101	8	0.08	0.23	[207]
	Anaérobique, batch	<i>C. beijerinckii</i> BA101	13.4	0.11	0.30	[104]
	Anaérobique, batch	<i>E. coli</i> BW25113/F'	15	-	0.36	[208]
	Anaérobique, fed-batch (strippage au gaz <i>in situ</i>)	<i>E. coli</i> BW25113/F'	30	-	0.29	[208]
	Anaérobique, batch	<i>E. coli</i> MG1655	14.0	-	0.33	[209]
	-, batch	<i>C. tyrobutyricum</i> ATCC 25755	10.0	-	0.27	[210]
	Anaérobique, batch	<i>C. butyricum</i> ATCC8260	5.51	0.08	0.18	[200]
Xylose	Anaérobique, batch	<i>C. butyricum</i> ATCC8260	Bas	Bas	Bas	[200]
Glucose/ Xylose	Anaérobique, batch	<i>C. butyricum</i> ATCC8260	6.05	0.08	0.20	[200]
	Anaérobique, batch	<i>C. butyricum</i> ATCC8260	4.44	0.06	0.15	[200]
Mannitol	-, batch	<i>C. tyrobutyricum</i> ATCC 25755	16.4	-	0.30	[210]
	Anaérobique, batch	<i>C. tyrobutyricum</i> ATCC 25755	20.5	0.32	0.33	[211]
Glycérol	Anaérobique, batch	<i>C. pasteurianum</i> DSM 525	17.0	-	0.2	[212]
	Anaérobique, batch	<i>C. pasteurianum</i> ATCC 6013	7.8	0.03	0.36	[213]
	-	<i>C. pasteurianum</i> DSM 525	6.2-7.2	~ 0.16	~ 0.27	[214]
	Anaérobique, continu	<i>C. pasteurianum</i> MBEL_GLY2	17.8	0.43	0.30	[215]

ANNEXE F – PROCÉDÉS PRINCIPAUX POUR L’OXOSYNTHÈSE DU PROPYLÈNE

Tableau 56 : Procédés principaux d'oxosynthèse [97]

Catalyseur	Cobalt	Cobalt modifié	Rhodium	Rhodium modifié		
Système de catalyseur	HCo(CO) Ou HCo(CO) ₃	HCo(CO) ₃ Tributylphosphine	HCo(CO) ₃ Acetylacetate de zinc	Rh carbonyls formés <i>in situ</i> Solvant polaire	H Rh(CO) ₂ Triphenylphosphine aldéhydes	H Rh(CO) Triphenylphosphine toluène ou dibutylphthalate
Compagnie	Ruhrchemie, BASF, Kuhlmann, ICI	Shell	Exxon	Mitsubishi	Union Carbide, Davey Power Gas, Johnson Matthey	Mitsubishi, BASF
Température (°C)	110-180	180-200	180	70-120	80-120	100
Pression (10 ⁶ Pa absolus)	20-35	5	20	20-30	1.2-2	2-3
Ratio n/iso	3 à 5	7 à 8	9	≈ 1	> 10	≈ 4
Remarques	-	Hydrogénéation simultanée des aldéhydes	Oxosynthèse et aldolisation simultanées	-	-	BASF utilise du dibutylphthalate

ANNEXE G – EFFETS DES TECHNOLOGIES DE RÉCUPÉRATION DU BUTANOL SUR LA FERMENTATION ABE

Tableau 57 : Performance de fermentation ABE en batch avec et sans systèmes de récupération in situ [50]

Système de récupération	Souche	Concentration en glucose (g/l)	Solvants			Réf.
			Productivité (g/l/h)	Rendement (g/g)	Concentration (g/l)	
Aucun	<i>C. acetobutylicum</i>	59.8	0.34	0.42	24.2	[100]
Pervaporation	<i>C. acetobutylicum</i>	78.2	0.5	0.42	32.8	
Strippage au gaz	<i>C. bejerinckii</i> BA101	161.7	0.61	0.47	75.9	[108]
Aucun	<i>C. bejerinckii</i> BA101	59.8	0.34	0.42	24.2	[216]
Pervaporation	<i>C. bejerinckii</i> BA101	121.2	0.69	0.42	51.5	

**ANNEXE H – CONDITIONS OPÉRATOIRES ET EFFICACITÉS DE PLUSIEURS SOUCHES
MICROBIENNES PRODUCTRICES D'ACIDE SUCCINIQUE À PARTIR DE SOURCES CARBONÉES
PURES**

Tableau 58 : Concentration, productivité et rendement en acide succinique obtenu à partir de différentes souches d'*A. Succinogenes* [115, 123, 124]

Substrat	Conditions opératoires	Variante de souche	Acide succinique			Réf.
			Conc. (g/l)	Prod. (g/l/h)	Rend. (g/g)	
Glucose	Anaérobique, continu	130 Z	48.5	-	0.84	[217]
	Batch, anaérobique	130 Z	66.4	0.79	0.67	[187]
	Anaérobique, batch	CGMCC 1593	60.2	1.3	0.76	[218]
	Anaérobique, fed-batch	CGMCC 1593	60.2	1.3	0.75	[218]
	Anaérobique, batch	FZ 53	105.8	1.36	0.82	[187]
	Batch répété	ATCC 55618	33.9	0.88	0.86	[219]

Tableau 59 : Concentration, productivité et rendement en acide succinique obtenu à partir de différentes souches d'*A. Succiniciproducens* [115, 123, 124]

Substrat	Conditions opératoires	Variante de souche	Acide succinique			Réf.
			Conc. (g/l)	Prod. (g/l/h)	Rend. (g/g)	
Glucose	Anaérobie, batch	ATCC 53488	32.2	1.19	0.90	[220]
	Anaérobique, batch	ATCC 53488	50.3	2.1	0.9	[144]
	Anaérobique, continu	ATCC 55618	83	10.4	0.88	[221]
	Anaérobique, continu	ATCC 29305	34.4	1.8	0.86	[222]
Glycérol	Anaérobique, batch	ATCC 29305	19	0.15	1.6	[223]
Glucose/ Glycérol	Anaérobique, batch	ATCC 29305	29.6	1.35	0.97	[223]
Galactose, Glucose	Anaérobique, batch	ATCC 29305	15.3	1.46	0.87	[125]

Lactosérum	Continue	ATCC 29305	24	2.1	0.72	[224]
------------	----------	------------	----	-----	------	-------

Tableau 60 : Concentration, productivité et rendement en acide succinique obtenu à partir de différentes souches d'*E. coli* [115, 123, 124]

Substrat	Conditions opératoires	Variante de souche	Acide succinique			Réf.
			Conc. (g/l)	Prod. (g/l/h)	Rend. (g/g)	
Glucose	Aérobique, batch	AFP 184	45.4	2.84	0.92	[225]
	Aérobique, fed-batch	AFP 111	101	1.18	0.78	[226]
	Aérobique, fed-batch	AFP 111	99.2	1.3	1.1	[227]
	Anaérobique, batch	AFP 111	12.8	0.29	0.64	[228]
	Anaérobique, batch	ATCC 8739	73.4	0.61	1.06	[229]
	Aérobique, batch	ATCC 8739	86.5	0.9	0.93	[229]
	Aérobique, fed-batch	GJT 001	58.3	0.72	0.62	[230]
	Aérobique, fed-batch	GJT 001	8.3	0.16	0.72	[230]
	Aérobique, fed-batch	SBS 550MG	40	0.42	1.06	[231]
	Aérobique, batch	AFP 184	77	0.71	0.75	[232]
	Aérobique, batch	MG 1655	51	0.52	0.54	[233]
	Aérobique, batch	NZN 111	38	1.27	0.8	[234]
	Anaérobique, fed-batch	HL 27659	58.3	0.98	0.55	[235]
	Aérobique biphasique, batch	AFP 184	56.3	1.76	0.83	[236]
Xylose	Aérobique, batch	AFP 184	29.2	1.79	0.69	[225]
	Aérobique biphasique, batch	AFP 184	34.6	1.08	0.50	[236]
Fructose	Aérobique biphasique, batch	AFP 184	40.3	1.26	0.66	[236]
Fructose, Xylose	Aérobique, batch	AFP 111	30	1.01	0.7	[234]
Sucrose	Aérobique, batch	NZN 111	24	0.81	1.2	[237]
Fructose, Glucose	Aérobique biphasique, batch	AFP 184	33.6	1.05	0.58	[236]
Glucose, Xylose	Aérobique biphasique, batch	AFP 184	34.6	1.08	0.60	[236]

Tableau 61 : Concentration, productivité et rendement en acide succinique obtenu à partir d'autres souches microbiennes [115, 123, 124]

Substrat	Conditions opératoires	Souche microbienne	Acide succinique			Réf.
			Conc. (g/l)	Prod. (g/l/h)	Rend. (g/g)	
Glucose	Anaérobique, batch	<i>B. succiniciproducens</i> modifiée	20	0.53	0.49	[238]
	Anaérobique, batch	<i>C. glutamicum</i> modifiée	146	3.17	0.92	[239]
	Aérobique	<i>S. cerevisiae</i> SUC-297	43	0.45	-	[240]
	Aérobique	<i>Y. lipolytica</i> Y-3314	45.5	0.27	0.36	[241]
	Aérobique, fed-batch	<i>C. glutamicum</i>	23	3.83	0.19	[242]
	Aérobique, batch	<i>S. cerevisiae</i> AH22ura3 modifiée	3.62	0.022	0.072	[243]

Tableau 62 : Concentration, productivité et rendement en acide succinique obtenu à partir de différentes souches de *M. Succiniciproducens* [115, 123, 124]

Substrat	Conditions opératoires	Variante de souche	Acide succinique			Réf.
			Conc. (g/l)	Prod. (g/l/h)	Rend. (g/g)	
Glucose	Anaérobie, fed-batch	MBEL 55E	52.4	1.8	0.76	[244]
	Anaérobique, batch	MBEL 55E	14	1.87	0.70	[245]
	Anaérobique, batch	MBEL 55E	10.5	1.75	0.59	[246]
	Anaérobique, continu	MBEL 55E	8.2	3.19	0.55	[126]
	Anaérobique, fed-batch	MBEL 55E	13.4	-	0.97	[244]
	Batch	MBEL 55E	14	1.87	0.7	[245]
Lactosérum	Batch	MBEL 55E	13.5	1.22	0.72	[247]

ANNEXE I – LISTE INITIALE DES PRODUITS CHIMIQUES SOUMIS À LA MÉTHODOLOGIE DE SÉLECTION

C₂ :

- Acide éthanoïque (C₂H₄O₂),
- Éthanol (C₂H₆O),
- Éthylène (C₂H₆),
- Éthylène Glycol (C₂H₆O₂).

C₃ :

- Acétone (C₃H₆O),
- Acide acrylique (C₃H₄O₂),
- Glycérol (C₃H₈O₃),
- Acide 3-hydroxypropanoïque (C₃H₆O₃),
- Isopropanol (C₃H₈O),
- Acide lactique (C₃H₆O₃),
- Acide malonique (C₃H₄O₄),
- 1,3-propanediol (C₃H₈O₂),
- Sérine (C₃H₇NO₃).

C₄ :

- 3-hydroxybutyrolactone (C₄H₆O₂),
- Acétoïne (C₄H₈O₂),
- Acide aspartique (C₄H₇NO₄),

- 1,4-butanediol ($C_4H_{10}O_2$),
- Butadiène (C_4H_6),
- n-butanol ($C_4H_{10}O$),
- Éthyl acétate ($C_4H_8O_2$),
- Acide fumarique ($C_4H_4O_4$),
- Isobutanol ($C_4H_{10}O$),
- Isobutène (C_4H_8),
- Anhydride maléïque ($C_4H_2O_3$),
- Acide malique ($C_4H_6O_5$),
- Acide méthacrylique ($C_4H_6O_2$),
- Acide succinique ($C_4H_6O_4$),
- Thréonine ($C_4H_9NO_3$).

C₅ :

- Furfural ($C_5H_4O_2$),
- Acide glutamique ($C_5H_9NO_4$),
- Acide glutamique ($C_5H_9NO_4$),
- Isoprène (C_5H_8),
- Acide itaconique (C_5H_6O),
- Acide lévulinique ($C_5H_8O_3$),
- Méthacrylate de méthyle ($C_5H_8O_2$),
- Acide xylonique ($C_5H_{10}O_6$),
- Xylitol/Arabitol ($C_5H_{12}O_5$).

C₆ :

- Acide citrique (C₆H₈O₇),
- Acide adipique (C₆H₁₀O₄),
- Benzène (C₆H₆),
- Caprolactame (C₆H₁₁N₀)
- Acide 2,5-furanedicarboxylique (C₆H₄O₅),
- Acide gluconique (C₆H₁₂O₇),
- Acide glucarique (C₆H₁₀O₈),
- 5-hydroxyméthylefurfural (C₆H₆O₃),
- Phénol (C₆H₅OH),
- Lysine (C₆H₁₄N₂O₂),
- Sorbitol (C₆H₁₄O₆).

C₇ :

- Toluène (C₇H₈).

C₈ :

- Acide téraphthalique (C₈H₆O₄),
- Styrène (C₈H₈),
- Vanilline (C₈H₈O₃),
- Para-xylène (C₈H₁₀).

ANNEXE J – RÉACTIONS SIMULÉES DANS ASPEN PLUS

Préhydrolise

Tableau 63 : Réactions se déroulant au cours de l'hydrolyse enzymatique [171]

Réactions	Rendements
Cellulose + H ₂ O → Glucose	0.6 (Cellulose)
Xylane + H ₂ O → Xylose	0.7 (Xylane)
Acétate → Acide acétique	0.28
Galactane → Galactose (Oligomère)	0.3
Cellulose → Glucose (Oligomère)	0.05
Xylane → Xylose (Oligomère)	0.05

Production de butanol par voie biobasée

Tableau 64 : Réactions se déroulant au cours de la fermentation ABE [79]

Réactions	Rendements
Glucose + H ₂ O → Acétone + 3 CO ₂ + 4H ₂	0.343 (Glucose)
Glucose → Butanol + 2 CO ₂ + H ₂ O	0.524 (Glucose)
Glucose → 2 Éthanol + 2 CO ₂	0.011 (Glucose)
Glucose + 4 H ₂ O → Acide acétique + 4 CO ₂ + 8 H ₂	0.009 (Glucose)
Xylose → Acétone + 2 CO ₂ + 2 H ₂	0.343 (Xylose)
Xylose → 5 Éthanol + 5 CO ₂	0.011 (Xylose)
Xylose + H ₂ O → 2 Acide acétique + 1 CO ₂ + 2 H ₂	0.009 (Xylose)

Tableau 65 : Facteurs de séparation utilisés pour simuler la centrifugation post-fermentation ABE (Courant « ABE2 », Composants dissous uniquement)

Composant	Facteur de séparation
Éthanol	1
Eau	0.5
Hydrogène	1
Acétone	1
Butanol	1

La valeur des courants non-mentionnés est de 0.

Tableau 66 : Facteurs de séparation utilisés pour simuler l'étape de décantation antérieure à la distillation de l'éthanol (Courant « BOT1BIS » (Entrant dans la colonne), Composants dissous uniquement)

Composant	Facteur de séparation
Éthanol	1
Eau	0.28
Hydrogène	1
Acétone	1
Butanol	0.98
Acide butyrique	0.43

La valeur des courants non-mentionnés signifie que le champ a été laissé vide.

Production de butanol par voie pétrochimique

Tableau 67 : Réactions se déroulant au cours de l'oxosynthèse [173]

Réactions	Rendements
Propylène + H ₂ + CO → n-butyrolactone	0.778013 (Propylène)
Propylène + H ₂ + CO → isobutyrolactone	0.217268 (Propylène)
n-butyrolactone + H ₂ → n-butanol	0.0895753 (n-butyrolactone)
iso-butyrolactone + H ₂ → n-butanol	0.189103 (iso-butyrolactone)
CO + 2 H ₂ → Méthanol	0.0895753 (CO)

Tableau 68 : Réactions se déroulant au cours de l'hydrogénéation

Réactions	Rendements
n-butyrolactone + H ₂ → n-butanol	1 (n-butyrolactone)
iso-butyrolactone + H ₂ → iso-butanol	1 (iso-butyrolactone)

Production d'AS par voie biobasée

Tableau 69 : Réactions se déroulant au cours de la production d'AS par fermentation [171]

Réactions	Rendements
$7 \text{ Glucose} + 6 \text{ CO}_2 \rightarrow 12 \text{ Acide Succinique} + 3 \text{ H}_2\text{O}$	0.75 (Glucose)
$7 \text{ Xylose} + 5 \text{ CO}_2 \rightarrow 10 \text{ Acide Succinique} + 5 \text{ H}_2\text{O}$	0.43 (Xylose)

Tableau 70 : Facteurs de séparation utilisés pour simuler la centrifugation post-fermentation [171] (Courant « 190 », Composants dissous uniquement)

Composant	Facteur de séparation
Glucose	0
Xylose	0
H_2O	0.2
Acide Succinique	1

La valeur des courants non-mentionnés signifie que le champ a été laissé vide.

Production d'AS par voie pétrochimique

Tableau 71 : Réactions se déroulant au cours de l'hydrogénéation [138]

Réactions	Rendements
$\text{Anhydride maléique} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Anhydride succinique}$	0.996 (Anhydride maléique)
$\text{Anhydride succinique} + \text{H}_2 \rightarrow \gamma\text{-butyrolactone} + \text{H}_2\text{O}$	0.016 (Anhydride succinique)

Tableau 72 : Réactions se déroulant au cours de l'hydratation

Réactions	Rendements
$\text{Anhydride succinique} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Acide succinique}$	1 (Anhydride succinique)

ANNEXE K – DÉTAILS DES CALCULS ÉCONOMIQUES

Le calcul du CAPEX a été effectué en se basant sur le coût des équipements extrapolés à l'aide des critères disponibles dans le Tableau 73.

Tableau 73 : Répartition des différents types de coûts dans le CAPEX [169]

	Part dans le CAPEX
Achat des équipements	21%
Installation des équipements	7%
Installation des équipements d'instrumentation et de contrôle	5%
Installation des conduites	8%
Installation des systèmes électriques	4%
Bâtiments (incluant les services)	7%
Amélioration du chantier	3%
Installations de services	14%
Terrain	1%
Ingénierie et supervision	9%
Dépenses de construction	8%
Dépenses légales	1%
Honoraires de l'entrepreneur	3%
Imprévu	7%
	100%

Le taux d'inflation considéré pour l'augmentation de l'OPEX et du prix de vente des produits est de 1.67%, qui correspond au taux d'inflation moyen au Canada pour la période 2005-2015 [248]. De plus, tous les prix ont été indexés à l'année 2015, pour laquelle l'indice est de 556.8 [249]. L'adaptation des équipements en fonction des indices et de leurs capacités est effectuée selon la formule (Dans le cas du prix d'un équipement de capacité A à l'année 1 obtenu à partir du prix d'un équipement de capacité B à l'année 2) :

$$\text{Coûts équipement A} = \text{Coûts équipement B} \times \left(\frac{\text{Capacité eq. A}}{\text{Capacité eq. B}} \right)^{0.6} \times \left(\frac{\text{Indice année 1}}{\text{Indice année 2}} \right)$$

Le taux de rentabilité interne (TRI) pour chaque projet (en considérant une durée de vie du projet de 20 ans) a été calculé à l'aide de Microsoft Excel, dont l'outil de calcul IRR est basé sur la formule :

$$Valeur\ actuelle\ nette = 0 = \sum_{p=1}^{20} \frac{FT_p}{(1 + TRI)^p} - I$$

Avec :

- FT_p : montant du p-ième flux de trésorerie,
- I : Investissement (correspondant au CAPEX dans le cas présent).

Le montant du p-ième flux de trésorerie correspond au revenu net de la raffinerie et vaut :

$$FT_p = Ventes - OPEX - Dépréciation - Impôts$$

Avec :

- Ventes = revenus liés à la vente de produits indexés à l'inflation,
- OPEX = coûts opératoires indexés à l'inflation,
- Dépréciation = Montant de l'investissement (CAPEX) divisé par la durée de vie du projet (20 ans); non-indexé à l'inflation
- Impôts = 30% du montant des Bénéfices avant intérêts et impôts (EBIT) (= Ventes - OPEX - Dépréciation); vaut 0\$ si l'EBIT est négatif

Équipements et CAPEX

Élément	Prix documentation (CA \$)	Année	Indice Année	Débit documentation (kg/h)	Réf.	Débit simulation (kg/h)	Prix (CA\$)
HYDROLYSE							
Mélangeur	2 490	1997	386,5	55 300	[250]	60 500	3 790 \$
Réacteur d'hydrolyse	647 000 \$	1998	389,5	83 300	[250]	1 480	82 500 \$
Séparateur (Waste & Enzymes)	2 070 000 \$	2000	394,1	50 300	[250]	246 000	7 570 000 \$
FERMENTATION							
Réacteur ABE	647 000 \$	1998	389,5	83 300	[250]	1 483	82 500 \$
Séparateur (Waste & M-O)	2 066 000 \$	2000	394,1	50 300	[250]	126 000	5 050 000 \$
SÉPARATION							
Évaporateur	715 000 \$	1996	381,7	22 300	[250]	64 100	1 970 000 \$
Colonne à distiller n°1	460 000 \$	2015	556.8	n/a	[251]	n/a	460 000 \$
Décanteur	2 070 000 \$	2000	394,1	50 300	[250]	60 900	3 280 000 \$
Colonne à distiller n°2	212 000 \$	2015	556.8	n/a	[251]	n/a	212 000 \$
Colonne à distiller n°3	401 000 \$	2015	556.8	n/a	[251]	n/a	401 000 \$
ÉCHANGEURS DE CHALEUR							
Ensemble des échangeurs de chaleur	1 310 000 \$	1998	389,5	n/a	[251]	n/a	1 880 000 \$
TOTAL ÉQUIPEMENTS							21 000 000 \$
TOTAL CAPEX							102 000 000 \$

OPEX

Éléments	Quantités	Réf.	Prix unitaire (CA\$)	Réf.	Prix total (CA\$)
Salaires	40 employés	[169]	952.11\$/semaine/employé (2015)	[252]	1 900 000 \$
Maintenance	2% du CAPEX considéré			[24]	2 040 000 \$
Matière première (Bois)	300 tonnes/ jour	n/a	120 \$/tonne (Hypothèse personnelle)	n/a	12 600 000 \$
Enzymes	6 tonnes/ jour	[171]	121.59 \$/tonne	[171]	255 000 \$
Micro-organismes	0.0216 kg/jour	[171]	25 \$/ tonne	[171]	189 \$
				TOTAL	16 800 000 \$

Production du butanol pétrochimique

Équipements et CAPEX

Élément	Prix documentation (CA \$)	Année	Indice Année	Débit documentation (kg/h)	Réf.	Débit simulation (kg/h)	Prix (CA\$)
OXOSYNTHÈSE							
Réacteur	647 329 \$	1998	389.5	83 333	[250]	23 700	436 000 \$
HYDROGÉNATION							
Réacteur	647 329 \$	1998	389.5	83 333	[250]	23 700	436 000 \$
SÉPARATION							
Séparateur flash	2 066 400 \$	2000	394.1	50 299	[250]	1 210	311 000 \$
Colonne de distillation (Méthanol)	201 868 \$	1998	389.5	n/a	[251]	n/a	289 000 \$
Colonne de distillation (Butanol)	618 280 \$	1998	389.5	n/a	[251]	n/a	884 000 \$
ÉCHANGEURS DE CHALEUR							
Ensemble des échangeurs de chaleur	1 312 000 \$	1998	389.5	n/a	[251]	n/a	1 880 000 \$
TOTAL ÉQUIPEMENTS							4 230 000 \$
TOTAL CAPEX							20 500 000 \$

OPEX

Éléments	Quantités	Réf.	Prix unitaire (CA\$)	Réf.	Prix total (CA\$)
Salaires	75 employés	[169]	952.11 \$/semaine/employé (2015)	[252]	3 570 000 \$
Maintenance	2% du CAPEX considéré			[24]	411 000 \$
Propylène	316.51 tonnes/jour	n/a	1 021.46 \$/tonne (Q1 2016)	[253]	113 000 000 \$
Hydrogène	18.146 tonnes/jour	n/a	1 180.80 \$/tonne	[254]	7 499 000 \$
Syngaz	267.00 tonnes/jour	n/a	174.77 \$/tonne	[255]	16 300 000 \$
Nickel	17 529 kg/jour	n/a	13.12 \$/kg (4 septembre 2016)	[256]	80 500 000 \$
Chromite de cuivre	5.45 kg/jour	n/a	131.20 \$/kg (15 septembre 2016)	[257]	250 000 \$
TOTAL					222 000 000 \$

Production d'acide succinique biobasé

Équipements et CAPEX

Élément	Prix documentation (CA \$)	Anné e	Indice Anné e	Débit documentation (kg/h)	Réf.	Débit simulation (kg/h)	Prix (CA\$)
HYDROLYSE							
Mélangeur	2 492.8	1997	386,5	55 308	[250]	60 500	3 790 \$
Réacteur d'hydrolyse	647 329 \$	1998	389,5	83 333.33	[250]	4 290	156 000 \$
Séparateur (Waste & Enzymes)	2 066 400 \$	2000	394,1	50 299	[250]	246 000	7 690 000 \$
FERMENTATION							
[250]Réacteur de fermentation	647 329 \$	1998	389,5	83 333.33	[250]	4 290	156 000 \$
Séparateur (Waste & M-O)	2 066 400 \$	2000	394,1	50 299	[250]	434 000	10 600 000 \$
SÉPARATION							
Évaporateur	714 509 \$	1996	381,7	22 278	[250]	89 800	2 410 000 \$
Cristallisoir	588 523 \$	2012	584,6	585	[171]	6 260	3 510 000 \$
Sécheur	22 415 \$	2012	584,6	585	[171]	4 850	104 000 \$
ÉCHANGEURS DE CHALEUR							
Ensemble des échangeurs de chaleur	332 150 \$	1998	389,5	n/a	[251]	n/a	475 000 \$
TOTAL ÉQUIPEMENTS							25 100 00 \$
TOTAL CAPEX							122 000 000 \$

OPEX

Éléments	Quantités	Réf.	Prix unitaire (CA\$)	Réf.	Prix total (CA\$)
Salaires	50 employés	[169]	952.11\$/semaine/employé (2015)	[252]	2 380 000 \$
Maintenance	2% du CAPEX considéré			[24]	2 440 000 \$
Matière première (Bois)	300 tonnes/ jour	n/a	120 \$/tonne (Hypothèse personnelle)	n/a	12 600 000 \$
Enzymes	6 tonnes/ jour	[171]	121.59 \$/tonne	[171]	255 000 \$
Micro-organismes	0.0216 kg/jour	[171]	25 \$/tonne	[171]	189 \$
Soude	5.91 tonnes/jour	[171]	76.65 \$/tonne	[171]	159 000 \$
				TOTAL	17 800 000 \$

Production d'acide succinique pétrochimique

Équipements et CAPEX

Élément	Prix documentation (CA \$)	Année	Indice Année	Débit documentation (kg/h)	Réf.	Débit simulation (kg/h)	Prix (CA\$)
HYDROGÉNATION							
Compresseur H ₂	364 998 \$	2000	394.1	90 040	[250]	2 110	51 600 \$
Réacteur	647 329 \$	1998	389.5	83 333.33	[250]	294	156 000 \$
PURIFICATION PRÉ-HYDRATATION							
Séparateur (Nickel)	2 066 400 \$	2000	394.1	50 299	[250]	5 740	793 000 \$
Valve de dépressurisation	104 \$	2014	576.1	n/a	[258]	n/a	101 \$
Condenseur	714 509 \$	1996	381.7	22 278 \$	[250]	5 740	462 000 \$
Colonne de distillation (Acétone)	288 323 \$	2015	556.8	n/a	[251]	n/a	288 000 \$
HYDRATATION							
Réacteur	647 329 \$	1998	389.5	83 333.33	[250]	294	156 000 \$
PURIFICATION ACIDE SUCCINIQUE							
Cristallisoir	588 523 \$	2012	584.6	585	[171]	4 310	1 860 000 \$
Sécheur	22 415 \$	2012	584.6	585	[171]	4 300	70 700 \$
ÉCHANGEURS DE CHALEUR							
Ensemble des échangeurs de chaleur	88 826 \$	1998	389.5	n/a	[251]	n/a	127 000 \$
TOTAL ÉQUIPEMENTS							3 960 000 \$
TOTAL CAPEX							19 200 000 \$

OPEX

Éléments	Quantités	Réf.	Prix unitaire (CA\$)	Réf.	Prix total (CA\$)
Salaires	50 employés	[169]	952.11 \$/semaine/employé (2015)	[252]	2 380 00 \$
Maintenance	2% du CAPEX considéré			[24]	385 000 \$
Anhydride maléique	87 tonnes/jour	n/a	1 999.32 \$/tonne (Q1 2016)	[259]	60 900 000 \$
Hydrogène	50.72 tonnes/jour	n/a	1 180.80 \$/tonne	[254]	21 000 000 \$
Nickel	172.8 kg/jour	n/a	13.12 \$/kg (4 septembre 2016)	[256]	793 000 \$
Consommation d'électricité	60 682 104 kWh	n/a	0.049 \$/kWh (210 000 premiers kWh) 0.037 \$/kWh (kWh restants)	[260]	2 220 000 \$
				TOTAL	87 600 000 \$

ANNEXE L – DÉTAILS DES CALCULS DES IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX

Données brutes

Toutes les données proviennent de la version 8.0.3.14 de SimaPro [261]

Matières premières

Matière	Emissions GES (kg _{eq} CO ₂ /kg)	Consommation en énergie non-renouvelable (MJ/kg)	Désignation Simapro
Bois	2.74 (kg _{eq} CO ₂ /m ³)	53.9 (MJ/m ³)	Wood chips, softwood, from industry, u=40%, at plant/RER U
Enzymes	Négligeable		n/a
Micro-organismes	Négligeable		n/a
NaOH	0.986	20.1	Sodium hydroxide, 50% in H ₂ O, production mix, at plant/RER U
Anhydride maléique	2.44	67.7	Maleic anhydride from the direct oxidation of n-butane, at plant/RER U (<i>avec integration du energy mix US</i>)
Propylène	1.34	74.8	Propylene, pipeline system, at plant/ RER U
Hydrogène	1.41	71.4	Hydrogen, liquid, at plant/RER U
Monoxyde de carbone	1.93	62.5	Carbon monoxide, CO, at plant/RER U (<i>avec integration du energy mix US</i>)
Syngaz (Composition supposée : 97% CO, 3% H ₂)	1.89	63.1	n/a
Nickel	9.97	137	Nickel, 99.5%, at plant/GLO U
Cuivre	44.1	2.68	Copper, primary, at refinery/GLO U

Transport

Type de transport	Emissions GES (kg _{eq} CO ₂ /kg)	Consommation en énergie non-renouvelable (MJ/kg)	Désignation Simapro
Camion (États-Unis)	0.081	1.19	Transport, lorry >32t, EURO5/RER U
Pipeline (États-Unis)	0.015	0.247	Transport, crude oil pipeline, onshore/RER U (<i>avec integration du energy mix US</i>)

Transformation

Type de transport	Emissions GES (kg _{eq} CO ₂ /kg)	Consommation en énergie non-renouvelable (MJ/kg)	Désignation Simapro
Électricité moyen voltage	0.743	12.3	Electricity, avg. US mix, medium voltage

Calculs des émissions journalières pour le butanol pétrochimique

CATÉGORIE : MATIÈRE PREMIÈRES			
Extraction matières premières	Quantités (Tonnes)	Émissions GES (kg_{eqCO2})	Consommation en énergie non-renouvelable (MJ)
Propylène	317	424 000	23 700 000
Syngaz	267	506 000	16 900 000
Hydrogène	18.2	25 600	1 300 000
Nickel	17.6	175 000	2 400 000
Cuivre	0.005	240	15
CATÉGORIE : TRANSPORT DES MATIÈRE PREMIÈRES			
Transport matières premières	Distance (km)	Émissions GES (kg_{eqCO2})	Consommation en énergie non-renouvelable (MJ)
Propylène (Pipeline)	202	953	15 800
Syngaz (Pipeline)	202	804	13 300
Hydrogène (Pipeline)	202	55	905
Nickel (Camion)	2 510	3 560	52 300
Cuivre (Camion)	2 070	1	13
CATÉGORIE : ÉMISSIONS LIÉES AU PROCÉDÉ			
Sources d'émission	Quantité	Émissions GES (kg_{eqCO2})	Consommation en énergie non-renouvelable (MJ)
Consommation Vapeur	0 MJ	0	0
Consommation Électricité	0 kWh	0	0
ÉMISSIONS TOTALES DE LA CHAÎNE DE TRANSFORMATION		Émissions GES (kg_{eqCO2})	Consommation en énergie non-renouvelable (MJ)
		1 136 213	44 382 333

Calculs des émissions journalières brutes pour le butanol biosourcé

CATÉGORIE : MATIÈRE PREMIÈRES			
Extraction matières premières	Quantités (Tonnes)	Émissions GES (kg _{eqCO2})	Consommation en énergie non-renouvelable (MJ)
Bois	300 (996 m ³)	2 730	53 700
Enzymes	6		Négligeable
Micro-organismes	0.022		Négligeable
CATÉGORIE : TRANSPORT DES MATIÈRE PREMIÈRES			
Transport matières premières	Distance (km)	Émissions GES (kg _{eqCO2})	Consommation en énergie non-renouvelable (MJ)
Bois (Camion)	100	2 430	35 700
Enzymes	1 606 (Camion)	781	11 500
Micro-organismes	1 606 (Camion)	3	41
CATÉGORIE : ÉMISSIONS LIÉES AU PROCÉDÉ			
Sources d'émission	Quantité	Émissions GES (kg _{eqCO2})	Consommation en énergie non-renouvelable (MJ)
Consommation Vapeur	0 MJ	0	0
Consommation Électricité	0 kWh	0	0
Fermentation	n/a	14 300	n/a
ÉMISSIONS TOTALES DE LA CHAÎNE DE TRANSFORMATION		Émissions GES (kg _{eqCO2})	Consommation en énergie non-renouvelable (MJ)
		20 244	100 941

Calculs des émissions journalières pour l'AS pétrochimique

CATÉGORIE : MATIÈRE PREMIÈRES			
Extraction matières premières	Quantités (Tonnes)	Émissions GES (kg_{eqCO2})	Consommation en énergie non-renouvelable (MJ)
Anhydride maléique	87.0	212 000	5 890 000
Hydrogène	50.7	71 500	3 620 000
Nickel	0.173	1 720	23 700
CATÉGORIE : TRANSPORT DES MATIÈRE PREMIÈRES			
Transport matières premières	Distance (km)	Émissions GES (kg_{eqCO2})	Consommation en énergie non-renouvelable (MJ)
Anhydride maléique (Pipeline)	202	262	4 340
Hydrogène (Pipeline)	202	153	2 530
Nickel (Camion)	2 510	35	515
CATÉGORIE : ÉMISSIONS LIÉES AU PROCÉDÉ			
Sources d'émission	Quantité	Émissions GES (kg_{eqCO2})	Consommation en énergie non-renouvelable (MJ)
Consommation Vapeur	0 MJ	0	0
Consommation Électricité	173 000 kWh	129 000	2 130 000
ÉMISSIONS TOTALES DE LA CHAÎNE DE TRANSFORMATION		Émissions GES (kg_{eqCO2})	Consommation en énergie non-renouvelable (MJ)
		415 000	11 700 000

Calculs des émissions journalières brutes pour l'AS biosourcé

CATÉGORIE : MATIÈRE PREMIÈRES			
Extraction matières premières	Quantités (Tonnes)	Émissions GES (kg_{eqCO2})	Consommation en énergie non-renouvelable (MJ)
Bois	300 (996 m ³)	2 730	53 700
Enzymes	6	Négligeable	
Micro-organismes	0.022	Négligeable	
NaOH	5.91	6	119
CATÉGORIE : TRANSPORT DES MATIÈRE PREMIÈRES			
Transport matières premières	Distance (km)	Émissions GES (kg_{eqCO2})	Consommation en énergie non-renouvelable (MJ)
Bois (Camion)	100	2 430	35 700
Enzymes	1 606 (Camion)	781	1 470
Micro-organismes	1 606 (Camion)	3	41
NaOH (Camion)	3 010	1 440	21 200
CATÉGORIE : ÉMISSIONS LIÉES AU PROCÉDÉ			
Sources d'émission	Quantité	Émissions GES (kg_{eqCO2})	Consommation en énergie non-renouvelable (MJ)
Consommation Vapeur	0 MJ	0	0
Consommation Électricité	0 kWh	0	0
ÉMISSIONS TOTALES DE LA CHAÎNE DE TRANSFORMATION		Émissions GES (kg_{eqCO2})	Consommation en énergie non-renouvelable (MJ)
		7 390	112 230

ANNEXE M – COURANTS DE L’USINE TMP

Les courants sont issus de communications personnelles de FPInnovations publiées dans le mémoire de Lee [171].

No.	Type de courant	Nom des courants	T _{entrée} [°C]	T _{sortie} [°C]	Charge thermique [kW]
1	Froid	Line 1_Water heating	69.87	70.00	96.70
2	Froid	Clear filtrate from PM	58.98	83.00	7973.02
3	Froid	Demin water_reboiler	124.00	141.75	59116.28
4	Froid	Filtrate PM	58.98	65.24	3585.50
5	Froid	Water_Line 1 make up	25.00	56.27	5798.68
6	Froid	Water Line 3_make up	14.00	70.00	8382.40
7	Froid	Water PM_make up (1)	14.00	55.00	13779.75
8	Froid	Water PM_make up (2)	28.50	55.00	1762.79
9	Froid	Water PM_make up (3)	35.00	55.00	2826.54
10	Froid	Water PM_make up (4)	14.00	20.96	144.67
11	Froid	Air input_PM	4.00	34.00	3936.34
12	Froid	Water PM_make up (5)	18.00	60.00	1438.20
13	Froid	Filtrate heating Wire pit	64.46	70.54	2503.60
14	Froid	LP Steam Dryer	138.90	167.00	44813.32
15	Froid	LP Line 3	138.90	167.00	3459.20
16	Froid	MP Line 1	138.90	219.00	889.41
17	Froid	Demin water deareator	14.00	124.00	3817.91
18	Froid	Denaturing	50.00	90.00	6631.44
19	Froid	Other steam needs	138.00	167.00	11860.00
20	Froid	Water heating	4.00	55.00	13900.00
21	Chaud	Line 3_Effluent_a	90.52	30.00	12112.71
22	Chaud	Line 3_Effluent_b	99.49	30.00	4463.71
23	Chaud	Line 1_Effluent	87.99	30.00	4891.53
24	Chaud	Rejects refiners Dirty steam	131.17	126.15	8055.59
25	Chaud	Effluent	87.99	30.00	4891.53
26	Chaud	Line 3_Dirty steam	149.27	135.01	32963.06
27	Chaud	Line 1_Dirty steam	147.06	147.06	26159.78
28	Chaud	Cloudy Line 1	69.31	56.27	8369.05
29	Chaud	Filtrate Line 1	64.46	56.27	1014.67
30	Chaud	Air exhaust PM	96.50	28.45	21274.46
31	Chaud	Water recycle	55.00	23.09	1155.97
32	Chaud	Condensate return deareator	138.90	124.00	1298.71
33	Chaud	Effluent_bio	55.00	30.00	9658.55
34	Chaud	Dirty steam	163.80	163.70	13351.80
35	Chaud	Dirty condensate	163.70	30.00	4299.84