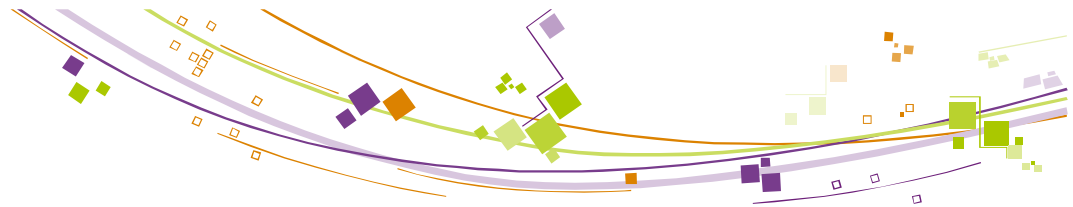


# Bio/Agroressources pour le transport et la chimie

## Panorama Cas d'étude sur les huiles végétales

*V.Coupard, JL Duplan, D.Lorne, N.Boudet, M.Bloch, F.Alario IFP*





# Plan de l'exposé

---

## ■ Panorama

### ■ Quelle agroressource/bioressources pour quel usage

- **Energie, transport : carburant gaz / liquide**
  - volumes, cadre légal et incitatif
- **Chimie : substitution / nouvelles voies**
  - volumes, cadre légal et incitatif

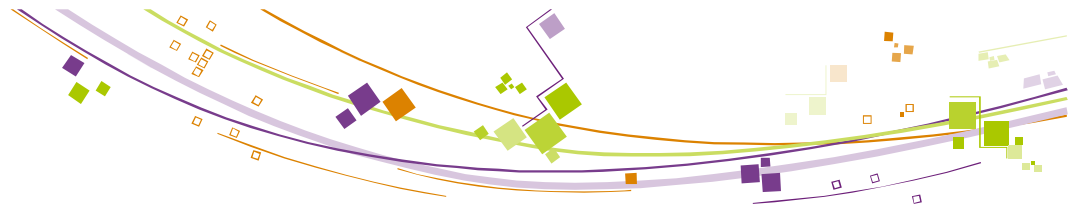
## ■ Un cas concret : les huiles végétales

### ■ Valorisation carburant

- => renouvellement des sources & évolution cata

### ■ Valorisation chimique

- glycérine, prix marché, perspectives



# Panorama : Bioressources pour énergie, transport, chimie

---

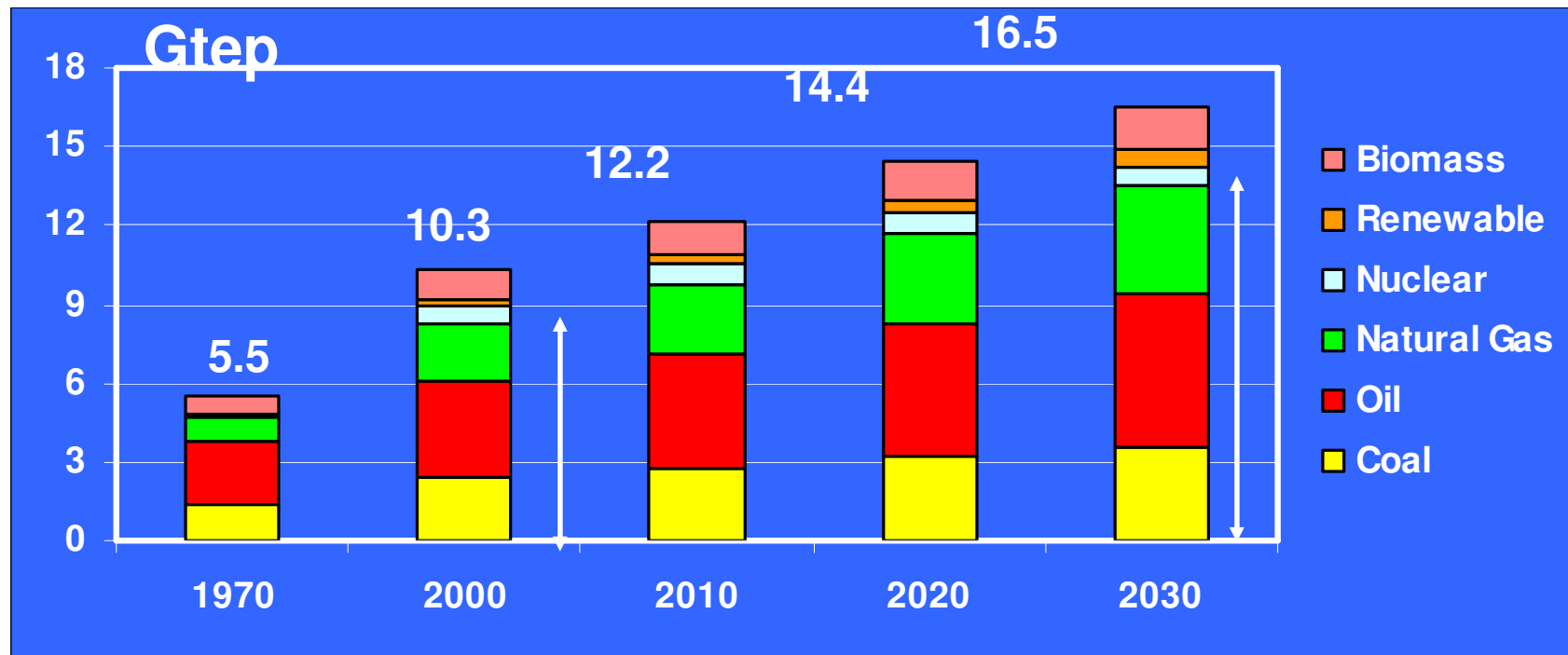
## ■ Panorama

- **Consommation énergétique mondiale**
- **Notion de bioressources**
- **Cadre légal bioressources**
  - **Bio carburant non-compétitif vis à vis du pétrole**
  - **Recours à l'incitation ou à l'obligation des états**
  - **Quelques exemples : Brésil, USA, EU**
- **Adéquation / objectifs**
  - **Réalisé par rapport aux directives EU**
  - **Perspectives de croissance biofuel/Agrofuel restantes**



Panorama :

## Evolution 1970-2030 de la demande en energie mondiale



Estimation : + 60% 2000 – 2030

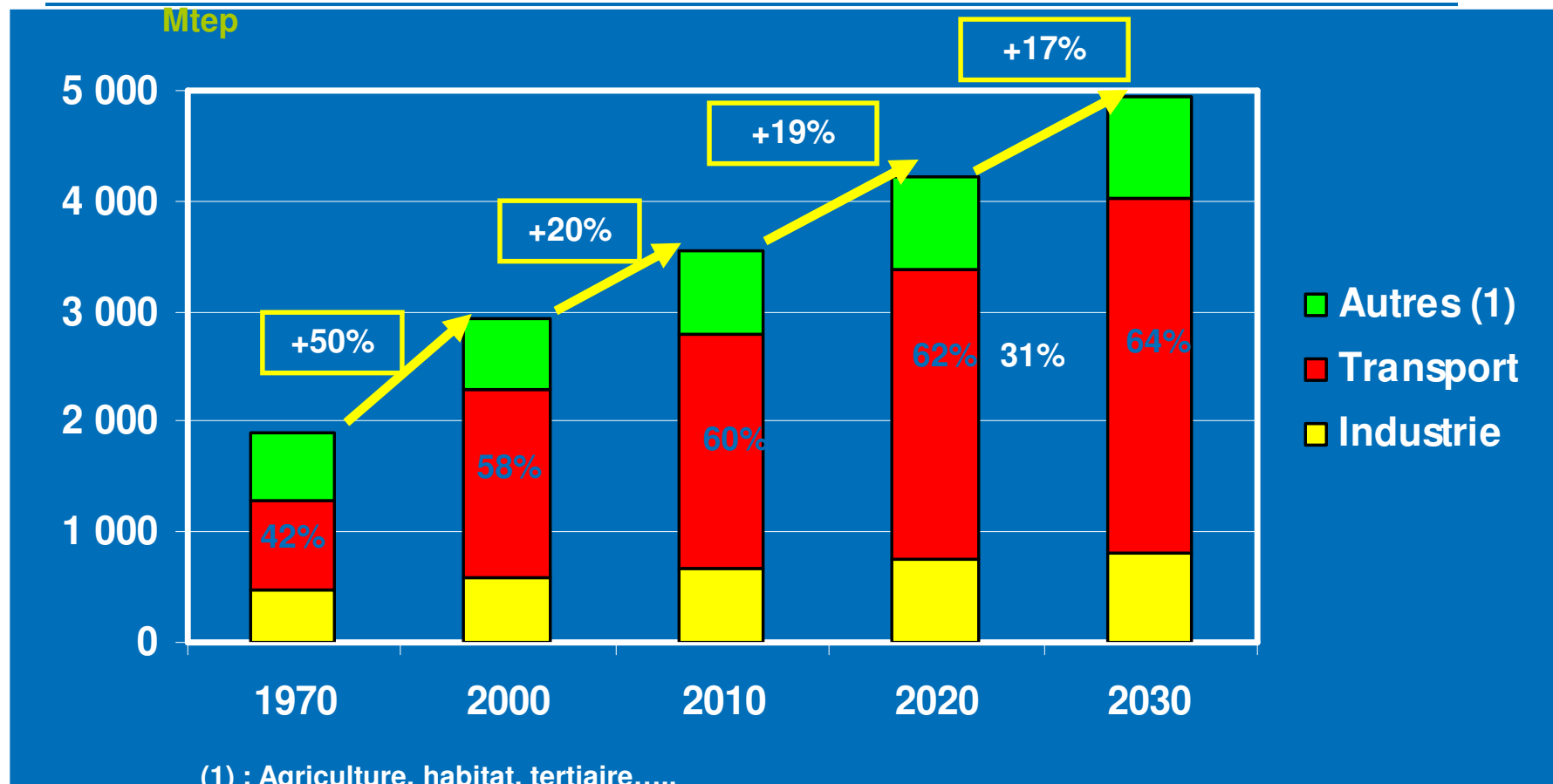
Source : AIE WEO

Sources Fossiles : ~80 %

28 mai 2008, 40è

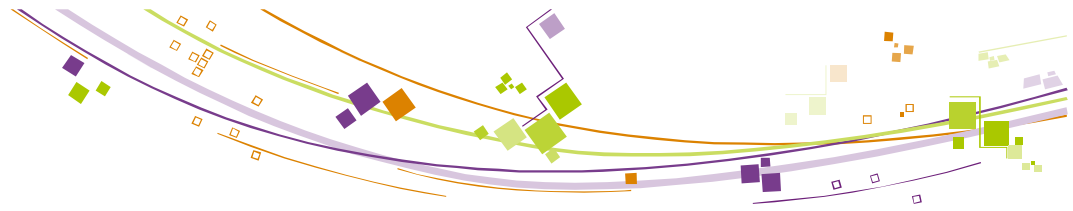


# Panorama : Répartition de la demande en énergie par secteurs



Source : AIE WEO 2002





Panorama :

## Pourquoi chercher des alternatives aux sources fossiles

### ■ Indépendance énergétique

- Prix des sources fossiles - pétrole brut
- Réserves en pétrole limitées

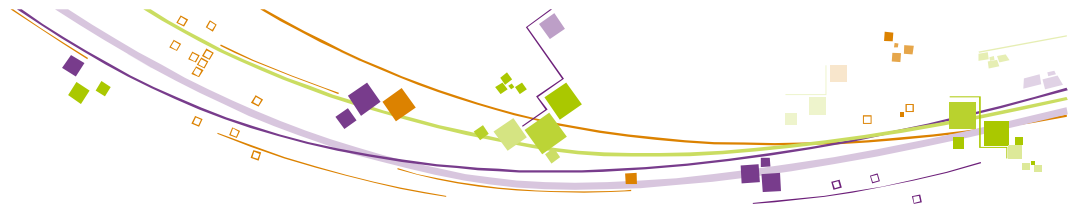
### ■ Logique environnementale

- Carbone renouvelable
- Secteur du transport
- Réduction de pollution locale  
*CO, HC, Particules, NOx*
- Réduction des émissions de gaz à effet de serre

### ■ Logique agricole

- Nouveaux débouchés, nouveaux emplois





# Panorama : Bioressources pour énergie, transport, chimie

---

## ■ Panorama

### ■ Consommation énergétique mondiale

### ■ Notion de bioressources

### ■ Cadre légal bioressources

- Bio carburant non-compétitif vis à vis du pétrole
- Recours à l'incitation ou à l'obligation des états
- Quelques exemples : Brésil, USA, EU

### ■ Adéquation / objectifs

- Réalisé par rapport aux directives EU
- Perspectives de croissance biofuel/Agrofuel restantes

# Panorama : Qu'est ce que la biomasse ?

---



## ■ Définition selon l'Union Européenne :

*La fraction biodégradable des produits, déchets et résidus provenant de l'agriculture (comprenant les substances végétales et animales), de la sylviculture et des industries connexes, ainsi que la fraction biodégradable des déchets industriels et municipaux.*

## ■ Biomasse lignocellulosique

- Bois, pailles, cultures dédiées...

## ■ Biomasse alcooligène

- Betterave, blé, maïs...

## ■ Biomasse oléagineuse

- Colza, soja, tournesol....



Energy  
Environment





Panorama

# Bio/Agroressources déjà existantes, dite 1G

*La biomasse agricole*

## ■ Productive en graines amylacées



## ■ Productive en saccharose

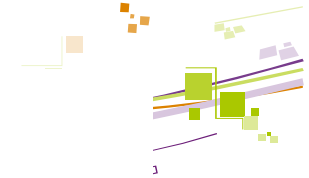
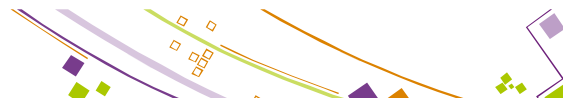


## ■ Productive en graines oléagineuses



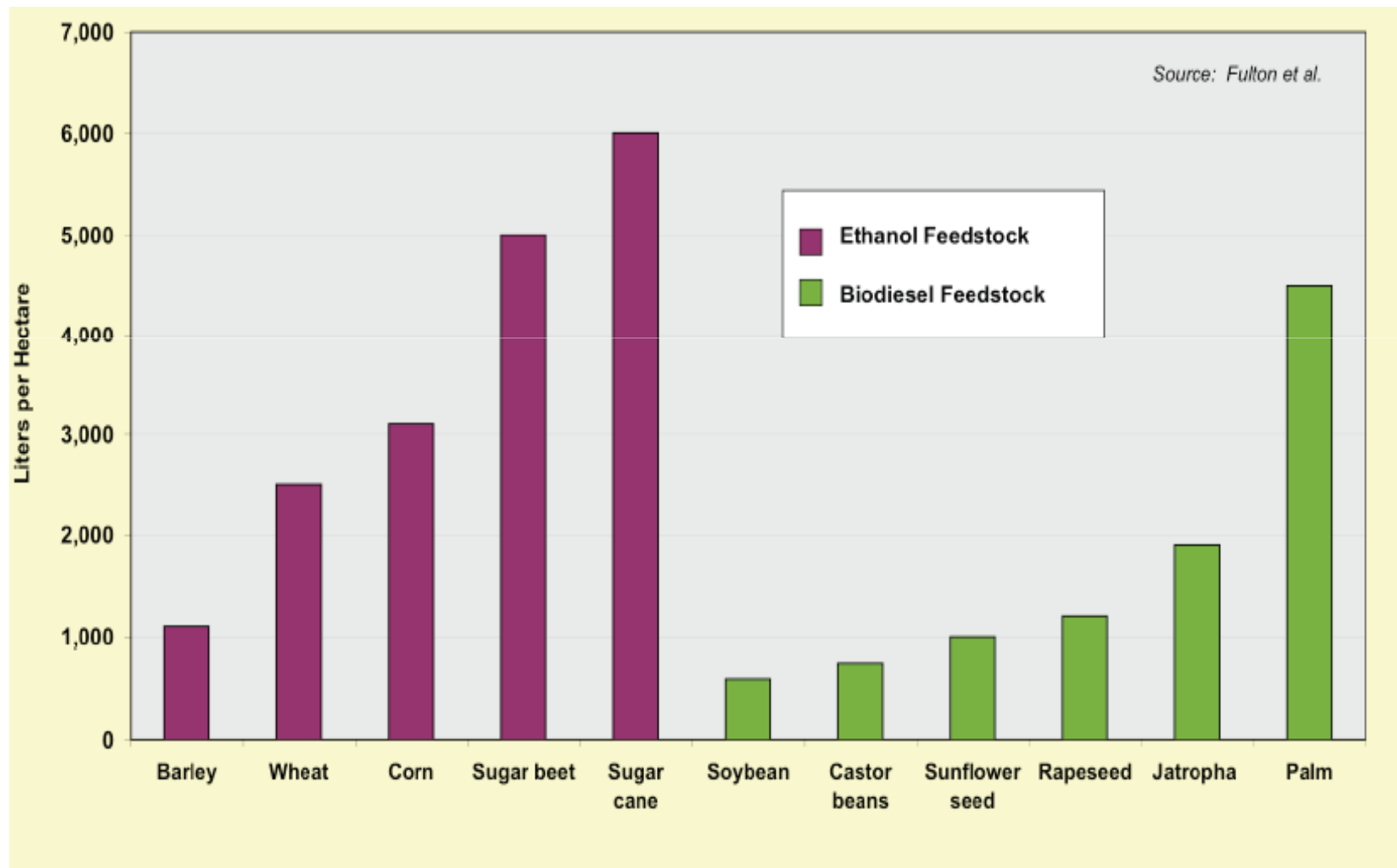
Courtesy EcoPort (<http://www.ecoport.org>) : G. Nichols

Energy Environment



## Panorama

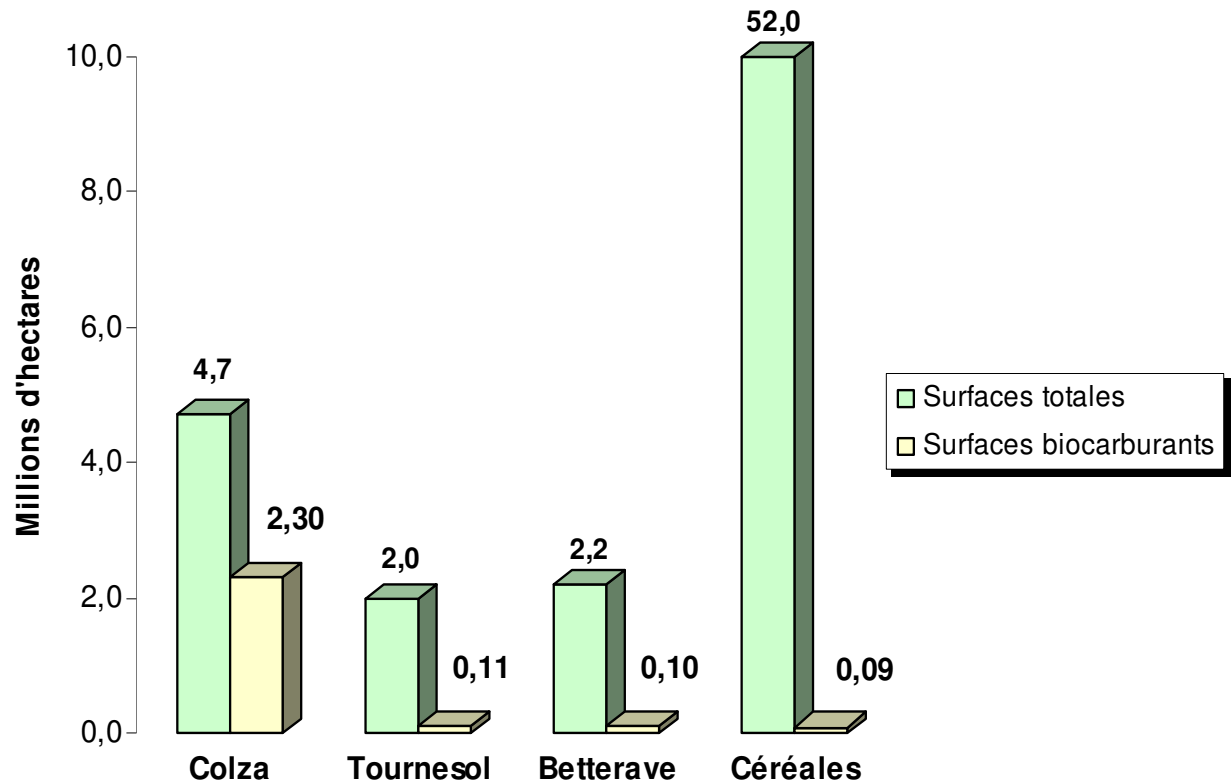
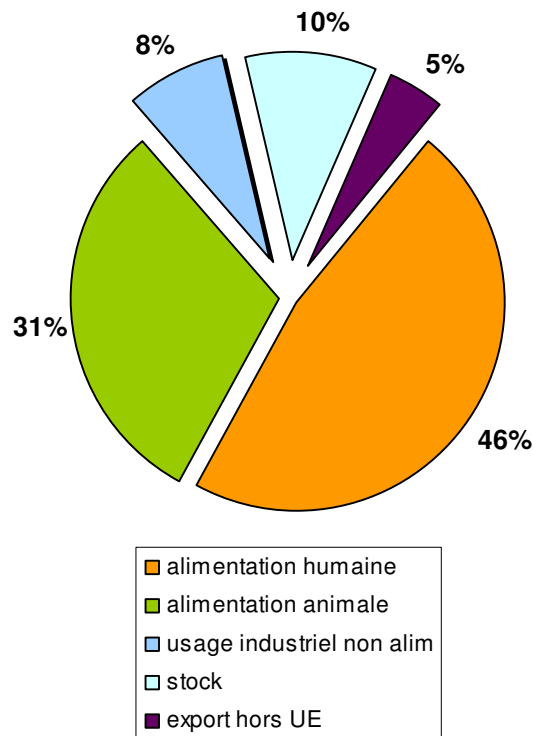
# Le glucose dispose des réserves potentielles via Biomasse les plus élevées



# Panorama Utilisation des bioressources 1G en europe



## 49% de la production de colza mobilisée en 2005 pour le biodiesel



Sources: FAO, FAPRI, USDA





# Panorama

## Quels types de biomasse 'alternatif' 2G ?

- **Futaie à croissance rapide**



*Pin Maritime*



*La biomasse agricole*

- **Taillis sous exploités**



*Robinier faux acacia*



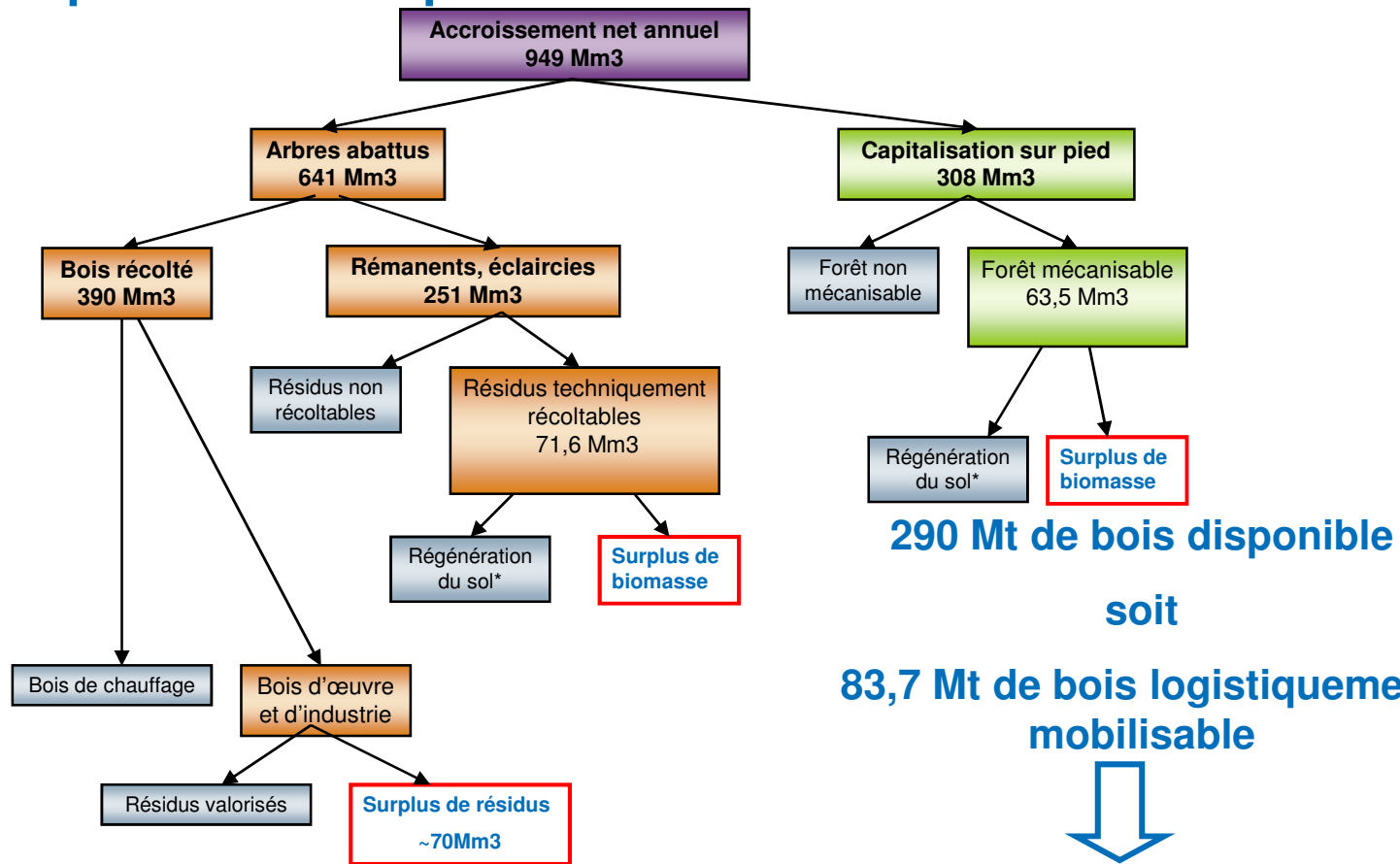
- **Rémanents et résidus**

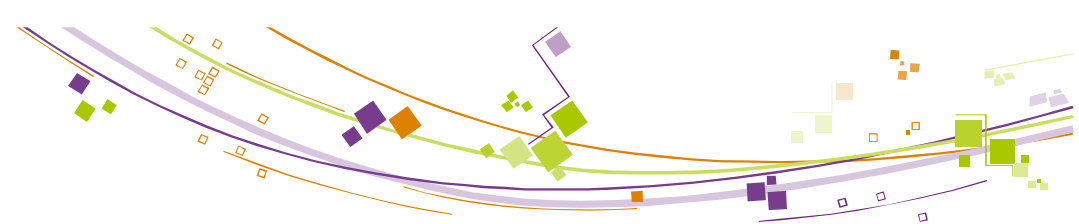


# Panorama

## Quels types de biomasse 'alternatif' 2G ?

### ■ Disponibilité européenne actuelle en biomasse forestière



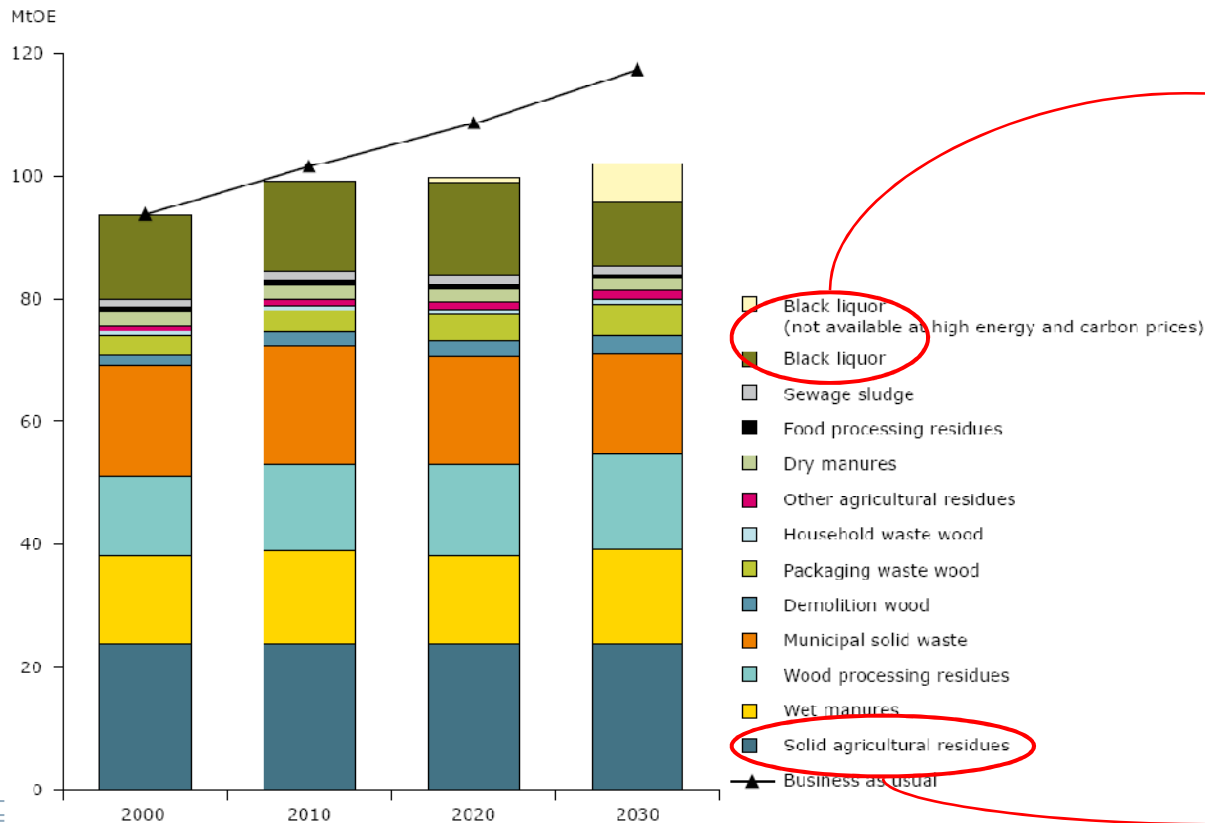


# Panorama

## Quels types de biomasse 'alternatif' 2G?

### Les résidus autres que forestiers

#### ■ Vue d'ensemble des résidus disponibles



45 Mt de pailles  
et  
40 Mt de liqueur noire  
soit  
**14 Mtep de biocarburants**



# Panorama

## Quels types de biomasse 'dédié' (2G) ?



### ■ Céréales plantes entières



*Triticale*

### ■ Les hybrides à forte productivité



*Miscanthus*



*Switchgrass*

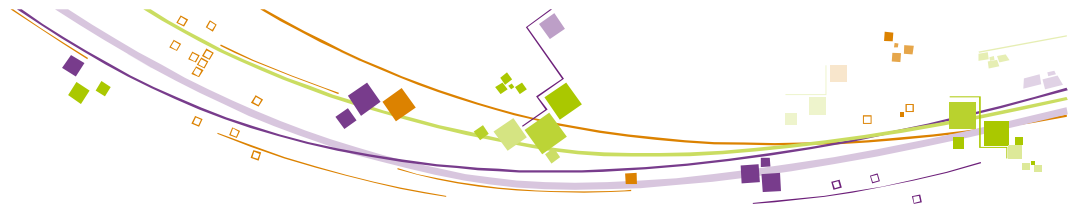
### ■ TCR



*TCR de Saule*



*TCR de Peuplier*



# Panorama Biomasse disponible en europe

## ■ Disponibilité potentielle de biomasse pour les biocarburants

	Biomasse agricole	Forêts	Pailles Dechets	Cultures dédiés	Total
<b>Disponibilité potentielle</b>	<b>180 Mt</b>	<b>84 Mt</b>	<b>85 Mt</b>	<b>245 Mt</b>	<b>594 Mt</b>
<b>Production de biocarburants</b>	<b>17 Mtep</b>	<b>13,5 Mtep</b>	<b>14 Mtep</b>	<b>40 Mtep</b>	<b>84,5 Mtep</b>

.....

**1ère génération**

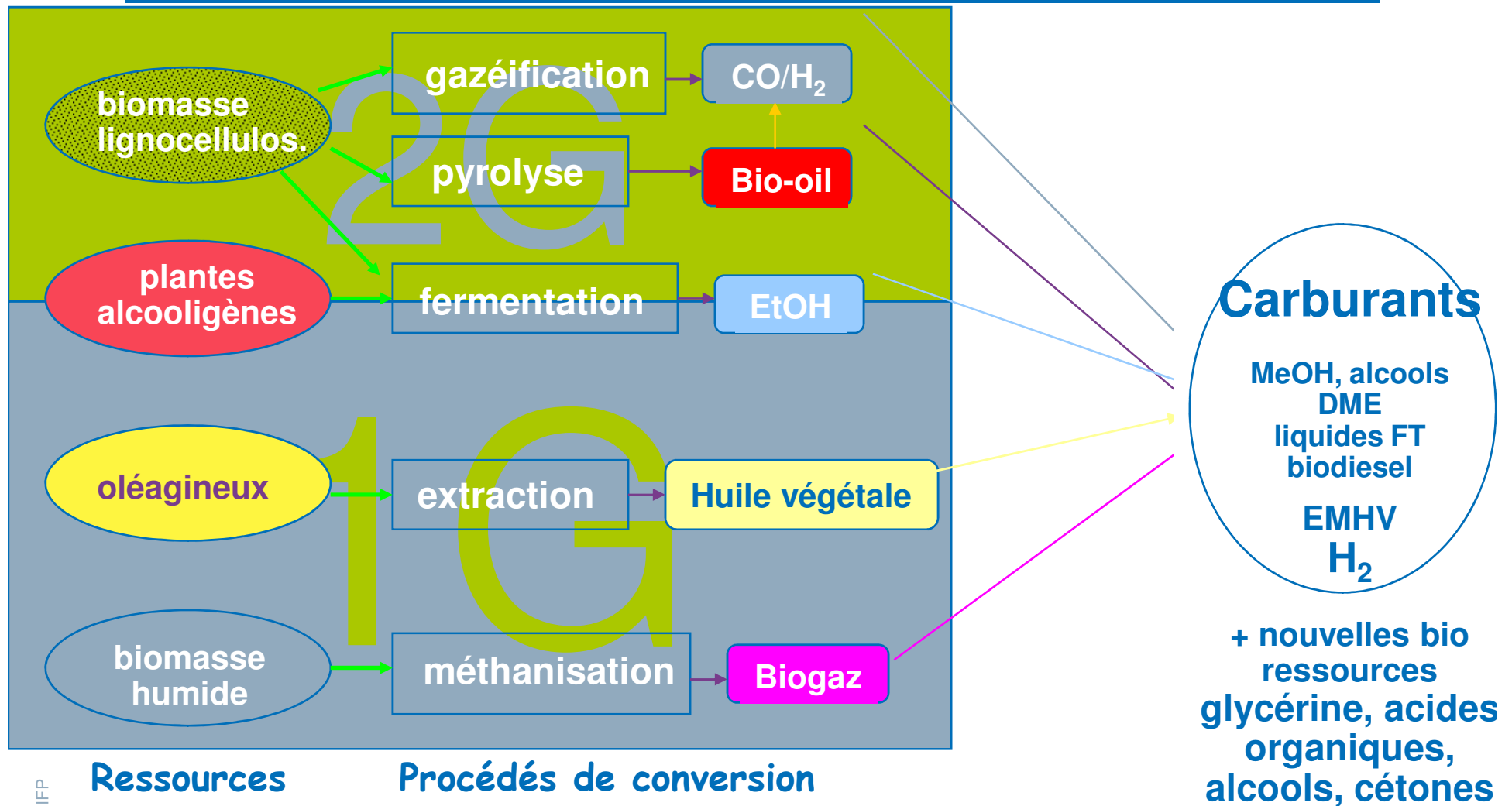
**2ème génération**





# Panorama

## Filière de première transformation de la biomasse





# Panorama Considération économiques

- Coûts de production

	canne à sucre (Br)	maïs (US)	sucre ou huile (UE)	BLC
<b>EtOH</b>	0,23 \$/L 11 \$/GJ	0,30 \$/L 14 \$/GJ	0,5 – 0,65 \$/L 23 - 35 \$/GJ	0,19-0,24 \$/L 9 – 21 \$/GJ
<b>EHMV</b>			0,4-0,65 \$/L 11-20 \$/GJ	
<b>BtL- FT</b>				0,75-1,5 \$/L 22- 45 \$/GJ

Sources : AIE/IFP

Brut à 60 \$/bl → 14 - 16 \$/GJ (0,48 \$/l)

Brut à 100 \$/bl → 23 - 26 \$/GJ (0,80 \$/l)

# Panorama

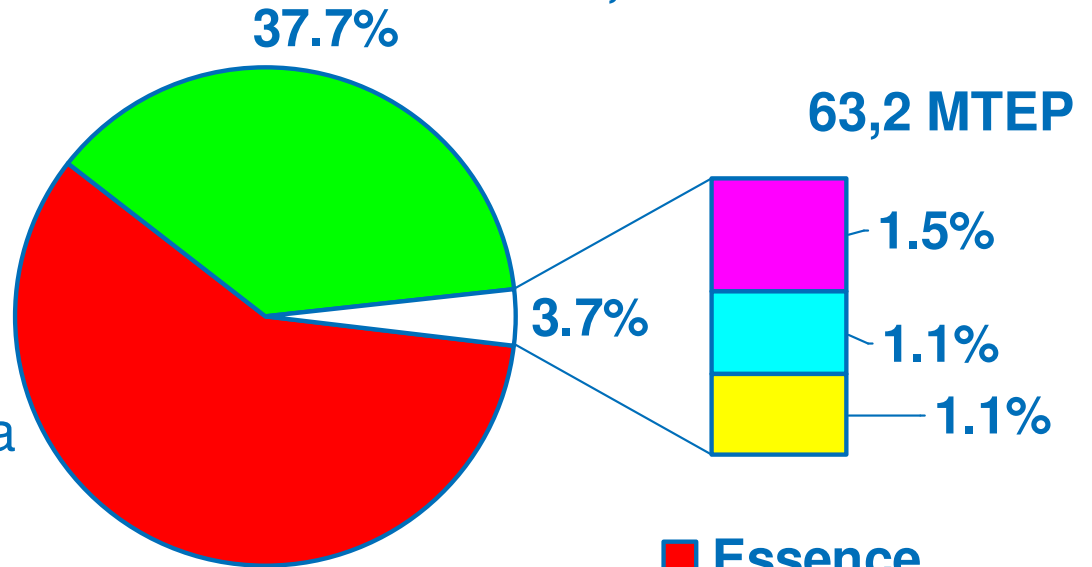
## Bioressources pour les transports



### Consommation mondiale d'énergie dans le transport routier en 2006 1,7 GTEP

Au niveau mondial, le secteur transport :

- dépend du pétrole à 96%
- représente plus de 50 % de la consommation de pétrole



**Production mondiale d'éthanol carburant en 2006 : 31,3 Mt (90% Etats-Unis et Brésil)**

**Production mondiale d'EMHV en 2006 : 6 Mt (85% Europe)**

- Essence
- Gazole
- Biocarb.
- GPL
- GNV





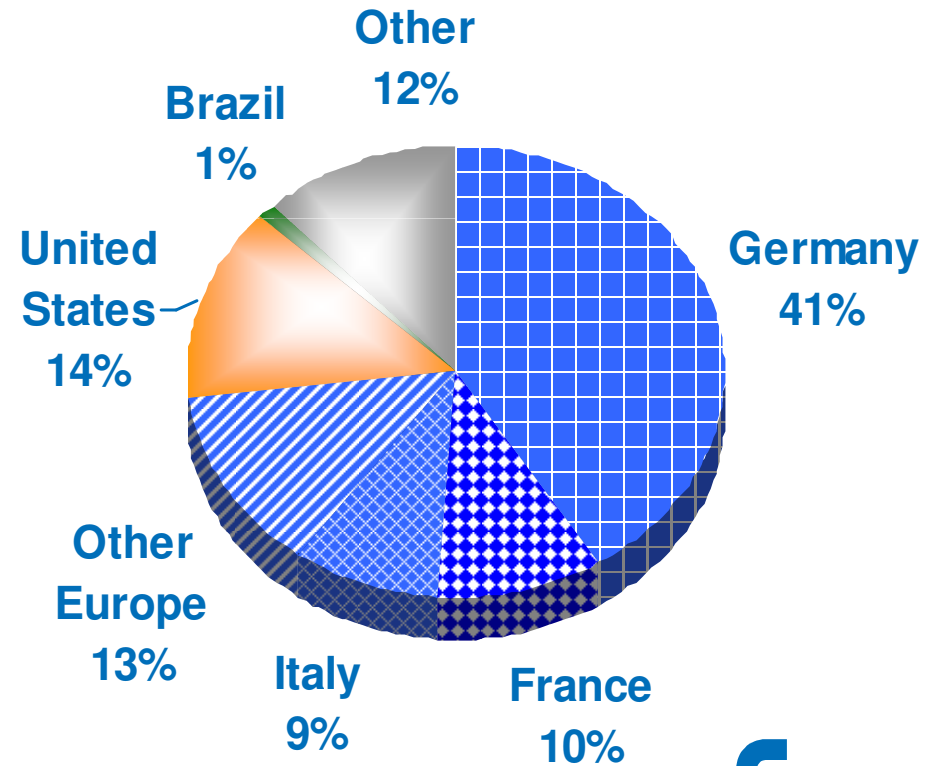
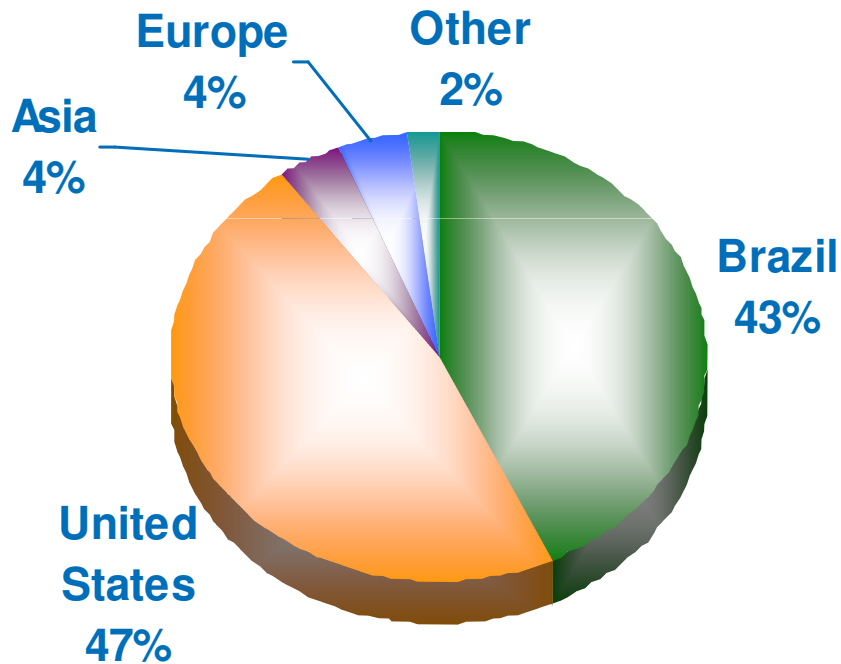
# Panorama

## Bioressources pour les transports : volumes 2006

■ **Ethanol: 31.3 Mt**  
**20.0 Mtoe**

~

■ **EHV: 5.4 Mt**  
**~ 4.9 Mtoe**

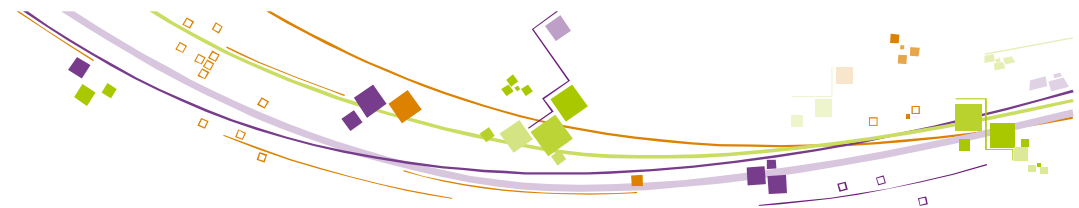


Source: IFP/Axens



# Panorama

## Bioressources hors transports : volumes en €



Segment	Bio-dependent sales 2010 € billions	Assumptions
Biofuels	42	• Continuation of current strong growth in biofuels
Plant extracts	23	• Moderate growth in hydrocolloids, strong growth in botanicals
Pharmaceutical ingredients	20	• Increasing use of biocatalysis and higher share of biologics
Bulk/polymers	15	• Moderate penetration of new bio-polymers and biobased bulk chemicals
Food/feed ingredients	11	• Market growth; process conversion; new biobased ingredients
Oleochemicals	8	• Increase share of oleo vs. synthetic surfacants but decreasing prices
Enzymes	4	• Growth with customer markets; new applications
Others	2	• Moderate growth in new products/services
<b>Total Bioproducts</b>	<b>125</b>	

■ 2005 basis  
■ 2005-2010 growth

\*Current chemical industry sales excluding B2C sales in pharma and personal care  
 \*\*Top-down estimate based on industry interviews  
 Source: SRI, FO Licht, Frost and Sullivan, Press clippings, McKinsey; ©McKinsey & Co.

### Volume de brevet mettant en oeuvre des 'bioressources'

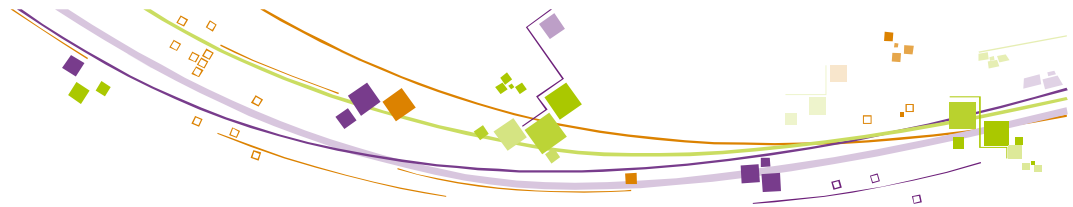
année	Nb de brevet
2000	6200
2005	22300

### Pénétration des 'bioressources' comme charge pour la chimie

année	% vente
2000	5 %
2005	7%
2010	est 10%

Source ICIS-02/2008

Figure 3. Industrial biotechnology comprises much more than ethanol.



# Panorama : Bioressources pour énergie, transport, chimie

---

## ■ Panorama

- Consommation énergétique mondiale
- Notion de bioressources

### ■ Cadre légal bioressources

- Bio carburant non-compétitif vis à vis du pétrole
- Recours à l'incitation ou à l'obligation des états
- Quelques exemples : Brésil, USA, EU

### ■ Adéquation / objectifs

- Réalisé par rapport aux directives EU
- Perspectives de croissance biofuel/Agrofuel restantes



# Cadre légal bioressources: Quelques exemples carburants

---

## ■ Le Brésil

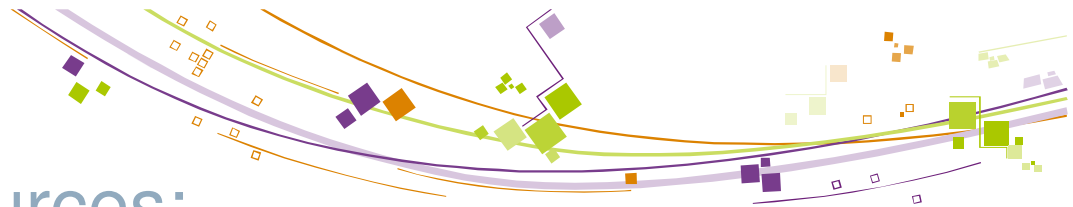
- Plan éthanol au cours des années 70
- Aujourd'hui : avancée du biodiesel + Flex Fuel

## ■ Les Etats-Unis

- Energy Tax Act (78), Clean Air act(90), Reformulated Gasoline Program (95,00), biodiesel (05)
- Éthanol (E10) mais développement actuel du Biodiesel

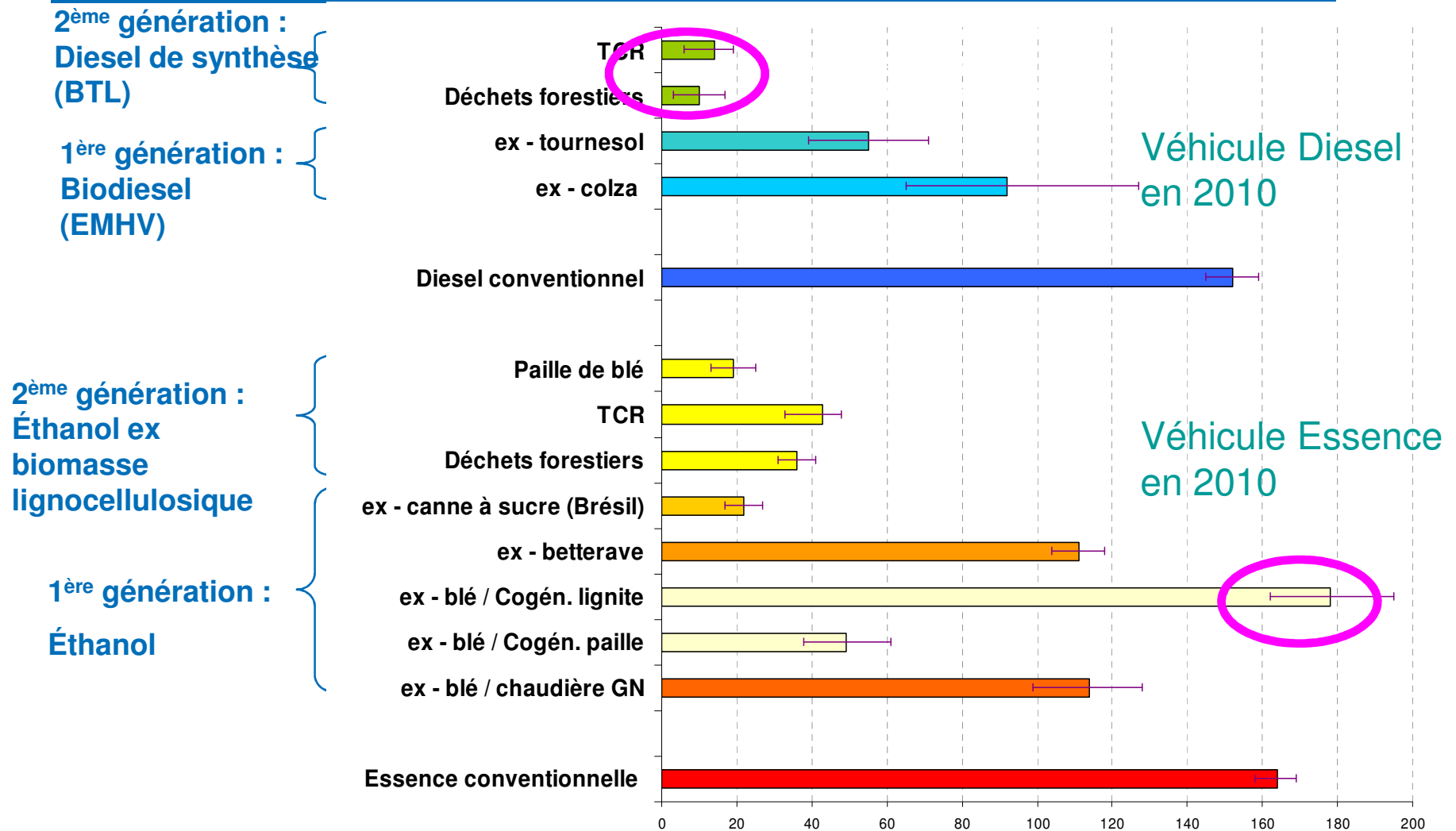
## ■ L'Europe :

- Suède : E5 généralisée et FFV
- Allemagne : Biodiesel (et Huile Végétale Pure) – politique obligatoire
- France : Biodiesel et ETBE
- Directive EU sur les Biofuels
  - 2 % PCI du carburant doit être d'origine renouvelable fin 2005
  - 5.75 % PCI pour 2010 (PCI : 1t EthOH = 0.64 Tep, 1t EHV=0.86Tep)
  - 10 % PCI pour 2020
- Depuis 2008 : demande d'étude d'impact systématique avant projet de loi (bilan Gaz à Effet de Serre)



# Cadre légal bioressources:

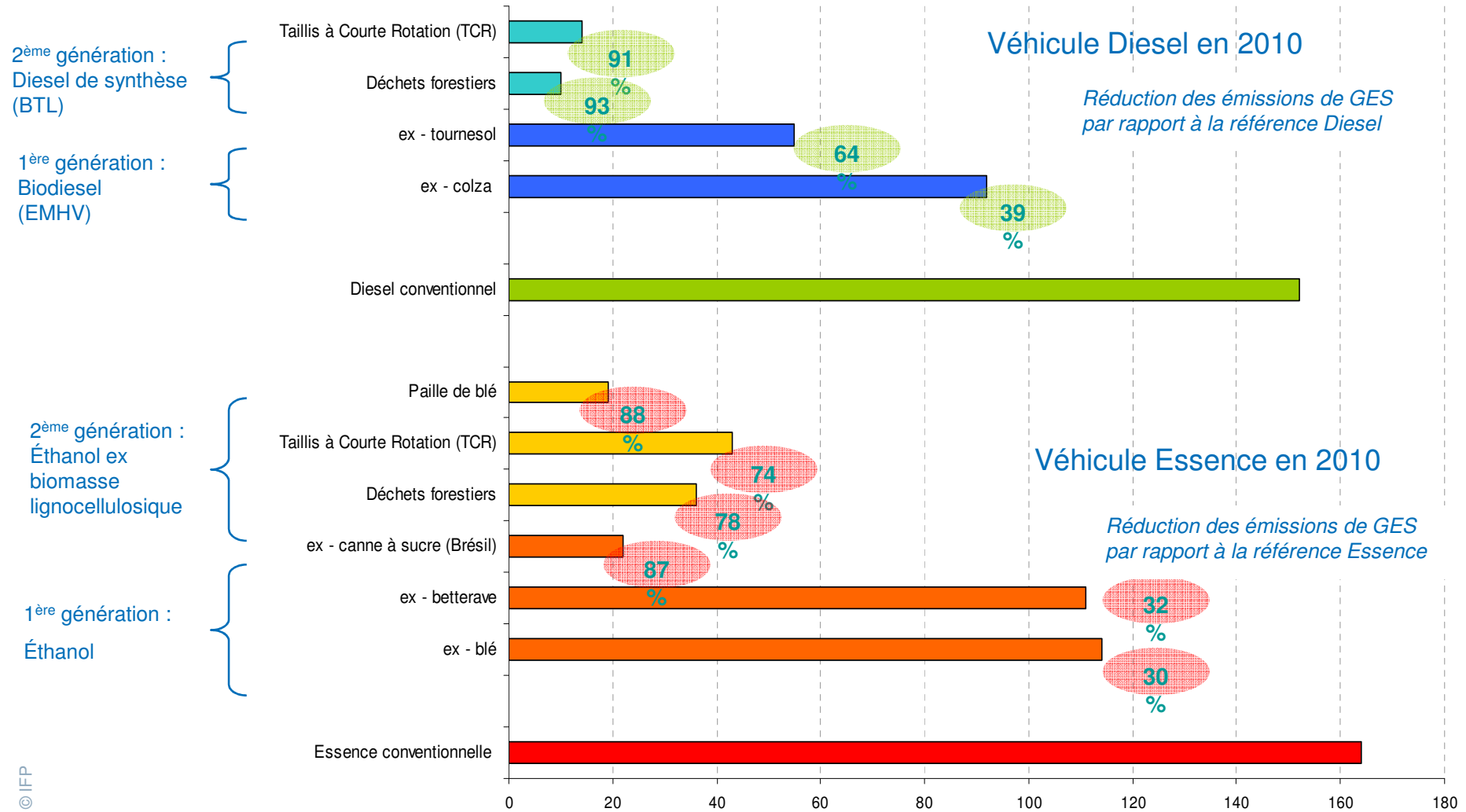
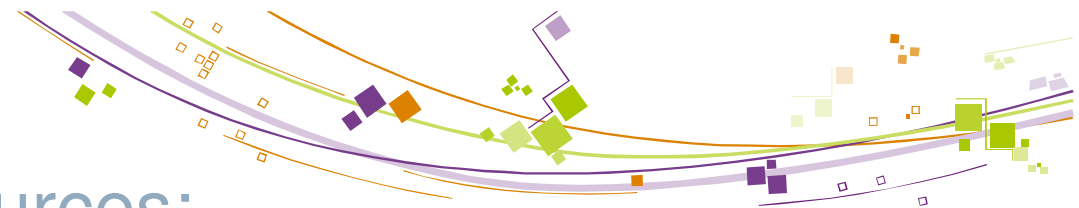
## Bilans des émissions de GES du puits à la roue (en gCO<sub>2</sub>éq / km)





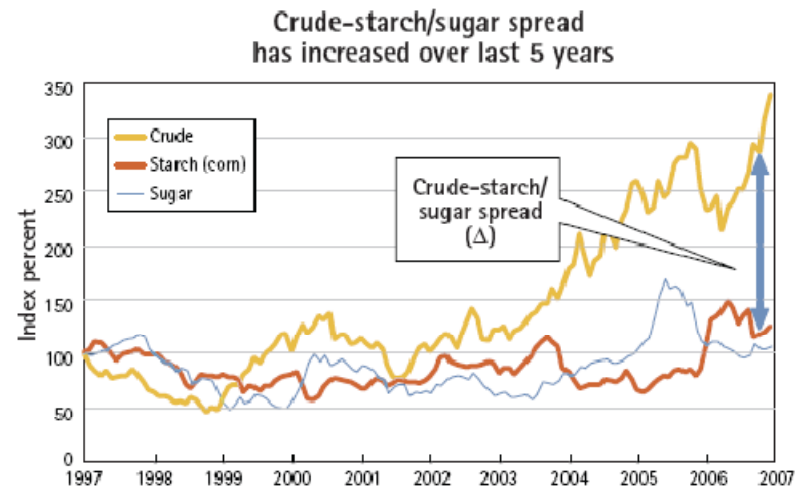
# Cadre légal bioressources:

## Bilans des émissions de GES du puits à la roue (en gCO<sub>2</sub>éq / km)



# Cadre légal bioressources: Facteur d'opportunité pour l'utilisation de bioressources en chimie

- **Prix des matières fossiles "grands intermédiaires"**
  - Le coût de la matière première est souvent prépondérant en (péto) chimie.
- **Effet d'image du au bioproduits**
- **Crédits CO2**
- **Reach**
  - Pousse à la substitution de substance par des équivalents issus de la biochimie
- **Ecolabel**
  - Tensio actif bio si > 50% de molécules ex biomasse
- **Projet de loi EU**
  - Introduction d'un taux de carbone renouvelable dans les plastiques.



\*November 2007, crude at \$95/bbl; corn at \$3.76/bu; raw sugar at 11.83 cents/lb  
Source: CMAI; Platt's; USDA; McKinsey analysis; © McKinsey & Co

# Cadre légal bioressources: Le cas de la France

## ■ BioFuels en France : quota & production

Incorporation d'EMHV en tonnes		
2004	2005	2006
324 086	370 147	570 068
Agréments EMHV en tonnes		
2004	2005	2006
387 500	417 502	677 502

Consommation d'éthanol en tonnes			
Année	2004	2005	2006
dans l'ETBE	80 183	113 867	217 000
Incorporation directe	704	3 374	14 176
<b>TOTAL</b>	<b>80 887</b>	<b>117 241</b>	<b>231 176</b>

Agréments d'éthanol en tonnes			
Année	2004	2005	2006
ETBE équivalent éthanol	99 002	130 897	170 000
Ethanol	12 000	72 416	137 147
<b>TOTAL</b>	<b>111 002</b>	<b>203 313</b>	<b>307 147</b>



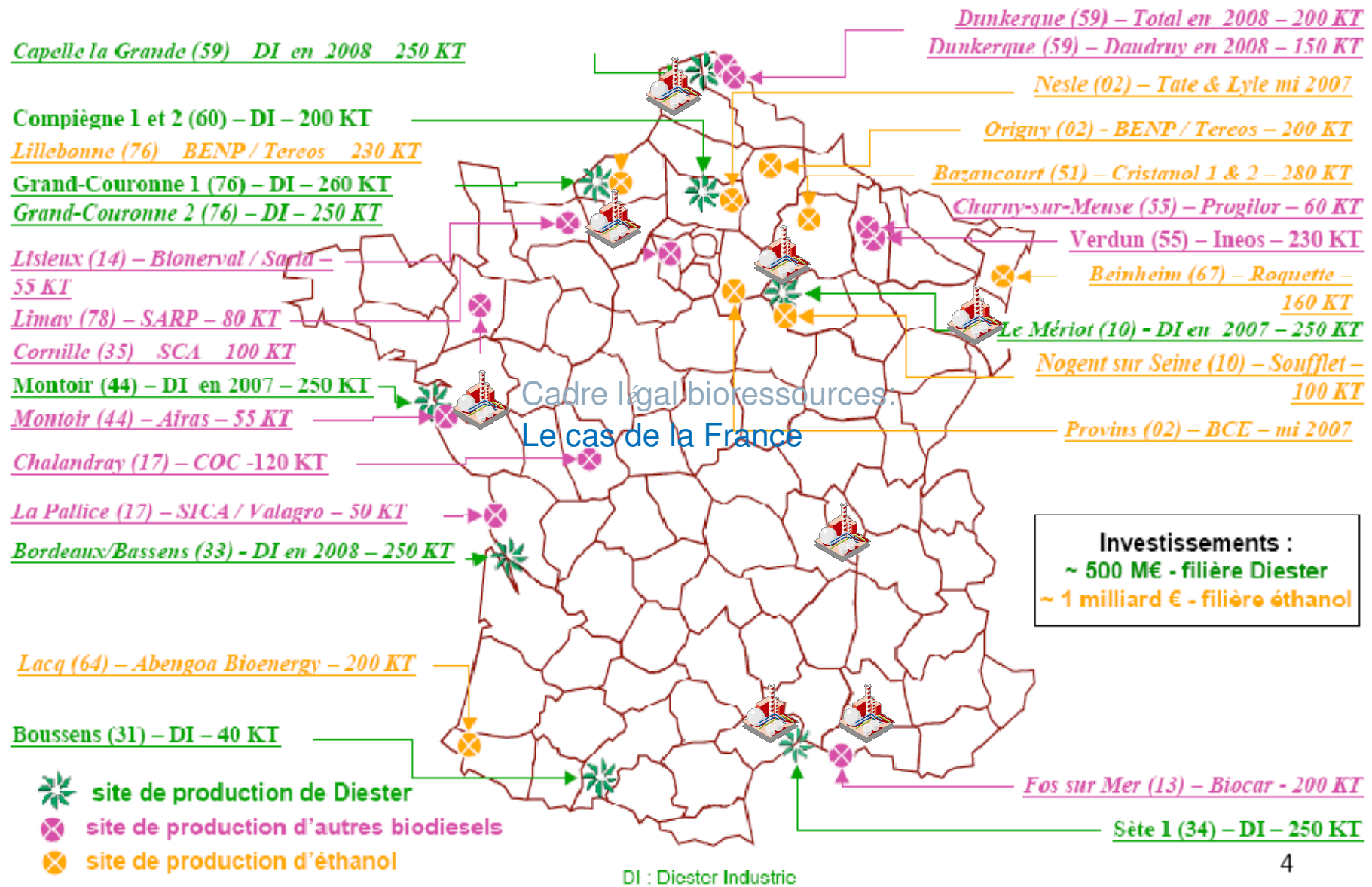
# Cadre légal bioressources: Le cas de la France : entre défiscalisation et obligation

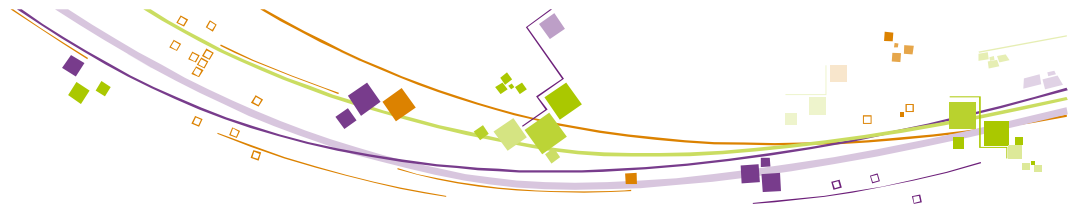
	2003	2004	2005	2006	2007
<u>Ethanol</u>		37	37	33	33
<u>ETBE</u>	38	38	38	33	33
<u>EMHV</u>	33	33	33	25	25
<u>EEHV</u>				30	30
<u>Biogazole de synthèse (BtL)</u>				25	25

L'évolution de la défiscalisation des biocarburants depuis 2003 (en centimes d'euros/litre) – Source IFP, DGEMP

- **TGAP (taxe sur les activités polluantes)**
  - oblige les distributeur a un contenu renouvelable mini
- **ACE (Aide aux cultures énergétiques)**
  - 45 €/ha jusqu'à 2Mha en EU27
  - culture possible sur jachère obligatoire si valorisation industrielle (carburant, chimie)

## Carte des usines de biocarburants – capacités actuelles et futures





# Panorama : Bioressources pour énergie, transport, chimie

---

## ■ Panorama

- Consommation énergétique mondiale
- Notion de bioressources
- Cadre légal bioressources
  - Bio carburant non-compétitif vis à vis du pétrole
  - Recours à l'incitation ou à l'obligation des états
  - Quelques exemples : Brésil, USA, EU

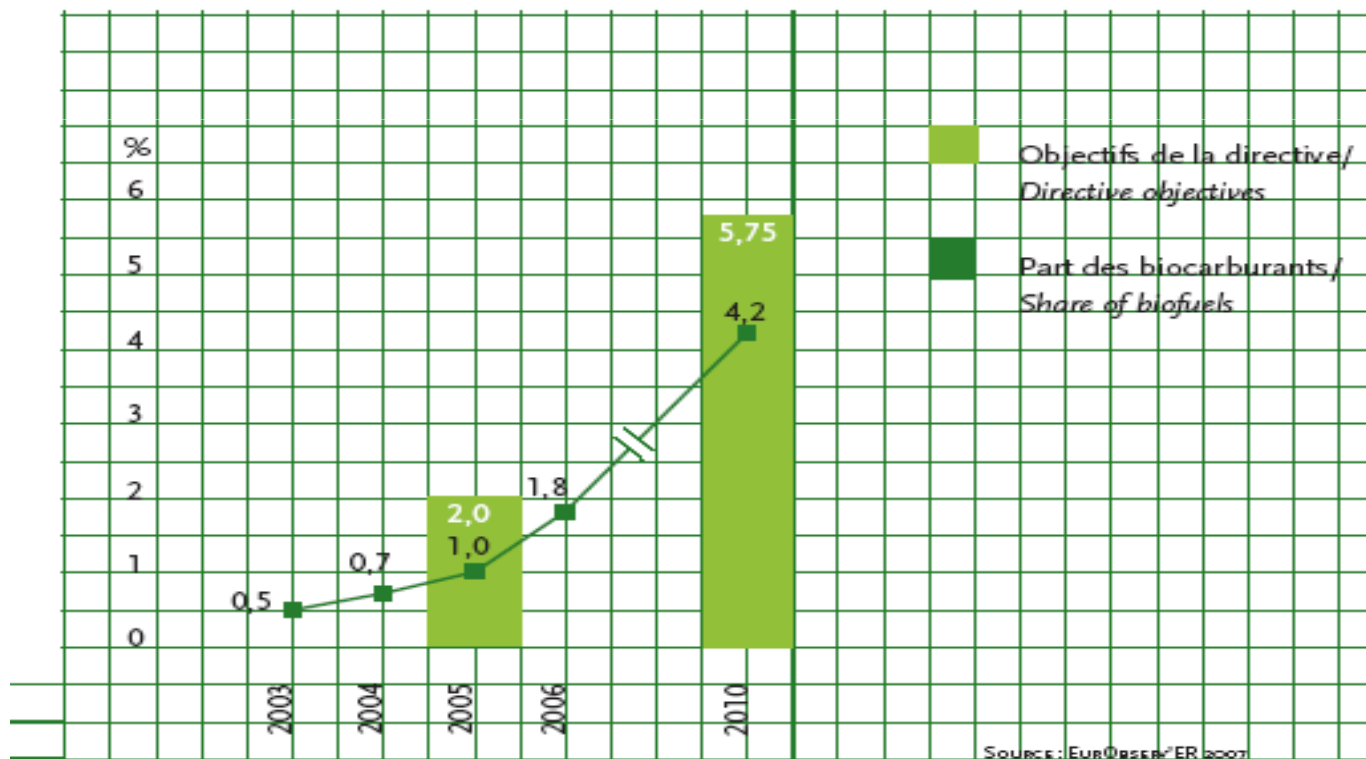
### ■ Adéquation / objectifs

- carburant : Réalisé par rapport aux directives EU
- carburant : Perspectives de croissance biofuel/Agrofuel restantes
- Quid de la chimie ?

# Adéquation/objectifs : Carburants : cas européen ou en est on ?

- Changement dans les modes de financement
- Effet de retournement d'image du biodiesel EMHV
  - La croissance est moins rapide qu'escomptée

## COMPARISON OF THE CURRENT TREND WITH THE DIRECTIVE ON BIOFUELS OBJECTIVES





# Adéquation/objectifs :

## Objectif d'utilisation de la biomasse carburant

### La réalisation des objectifs d'incorporation de biocarburants

	2010 (5,75%)	2020 (10%)
Demande en carburants	289,6 Mtep	287,3 Mtep
Dont essence	97,4 Mtep	78,2 Mtep
Dont gazole	192,2 Mtep	209,1 Mtep
Demande en biocarburants	16,6 Mtep	28,7 Mtep
Dont bioéthanol	5,6 Mtep	7,8 Mtep
Dont biodiesel	11 Mtep	20,9 Mtep
Demande en biomasse	81,9 Mt	157,5 Mt
Demande en produits agricoles	81,9 Mt	81,9 Mt
Demande en lignocellulose	-	75,6 Mt
Demande en surfaces	13,8 Mha	20,1 Mha
Demande en surface agricole	13,8 Mha	13,8 Mha
Demande en surface de cultures ligneuses	-	6,3 Mha

*1er génération*

*2em génération*

Sources: PEL, IFP



NB: Surface de jachère: **8,2 Mha**

28 mai 2008, 40ème GECAT - V.Coupard - THEME 3 : Bioressources (énergie, transports, chimie...)





## Adéquation/objectifs : Carburants : conclusion ?

---

### **Les limitations des 'bio'carburants 1G sont bien connues**

- Concurrence avec les usages alimentaires
- Surfaces disponibles

### **Arbitré par le prix des matières premières**

- Bilan CO2 "mitigé"
- Risque pour la biodiversité

### **Arbitré par les politiques mises en place**

- Considérations techniques (EAG)

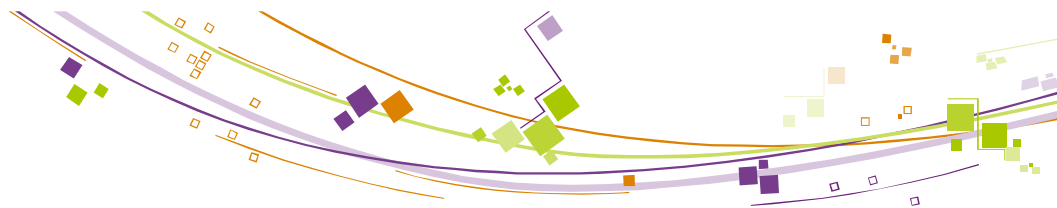
### **Arbitré par les spécifications (cf Allemagne)**

**=>La diversification des sources est nécessaire**

28 mai 2008, 40ème GECAT - V.Coupard - THEME 3 : Bioressources (énergie, transports, chimie...)

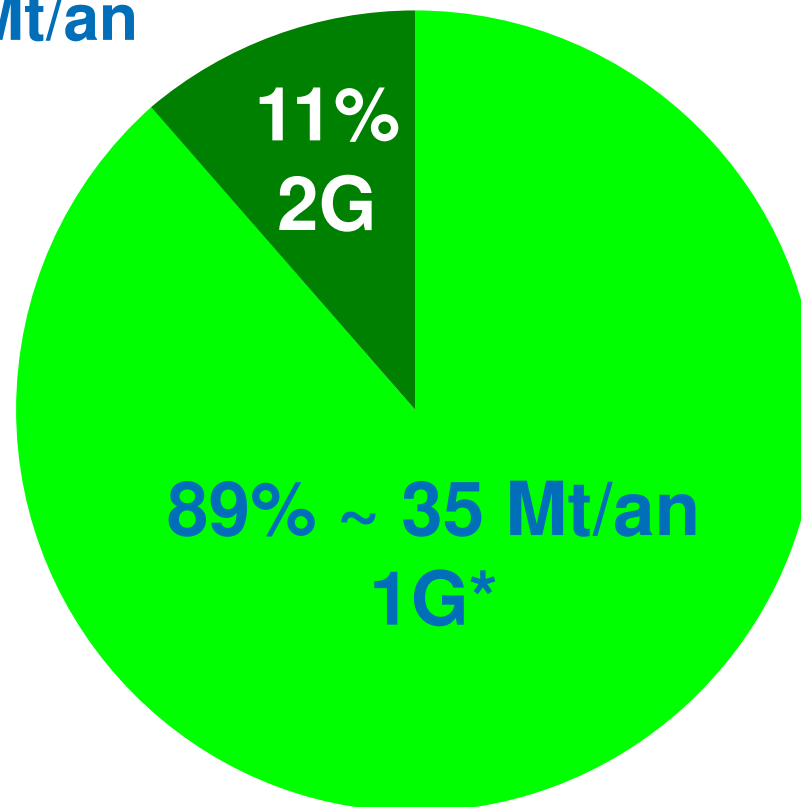
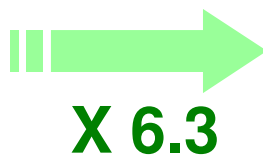
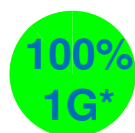
# Adéquation/objectifs

## Carburants : cas biodiesel : ou va t'on ?



**2020 Production**  
**39.2 Mt/an**

**2006 Production**  
**6.3 Mt/an**



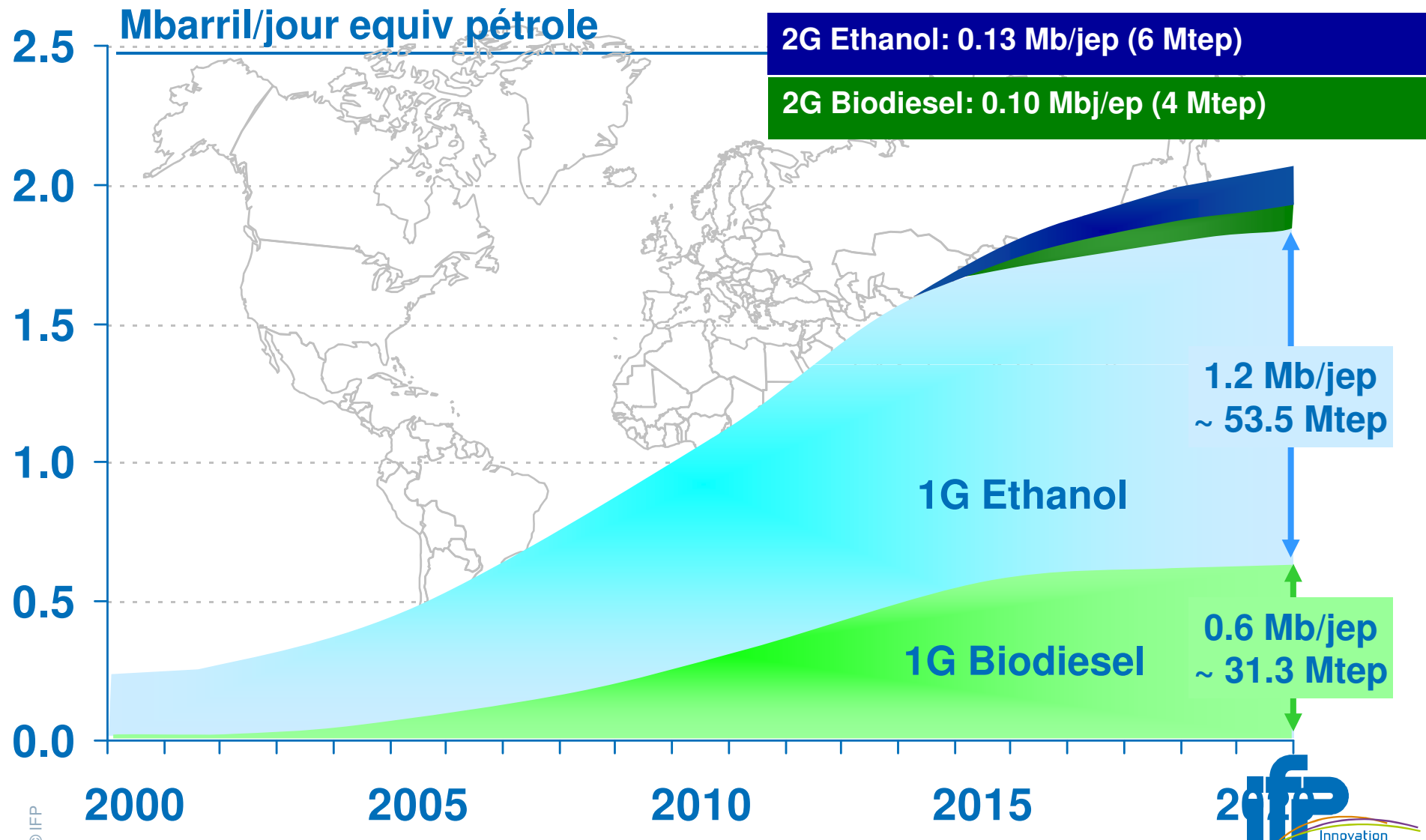
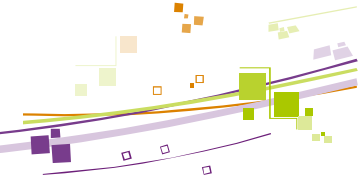
\* 1G = EAG + HVH

Source : Axens



# Adéquation/objectifs

## Carburants : cas biocarburant : ou va t'on ?





Adéquation/objectifs :

## Carburants : pistes pour la R&D de demain

- **Des Analyse Cycle de Vie, bilan Gaz a Effet de Serre basé sur des données fiables sur ces nombreuses voies reste à faire.**
- **Recherche de voies alternatives pour convertir les bioressources existantes ou nouvelles(biomasse maritime) en carburant**
- **Recherche de solution catalytiques et procédés flexibles capable de répondre au besoin de diversification des charges.**
- **Validation des avancées via des pilotes ou démo dédiées.**

# Panorama

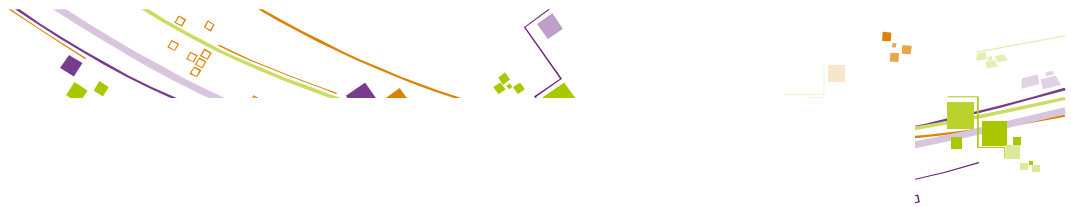
## Bioressources pour la chimie

---



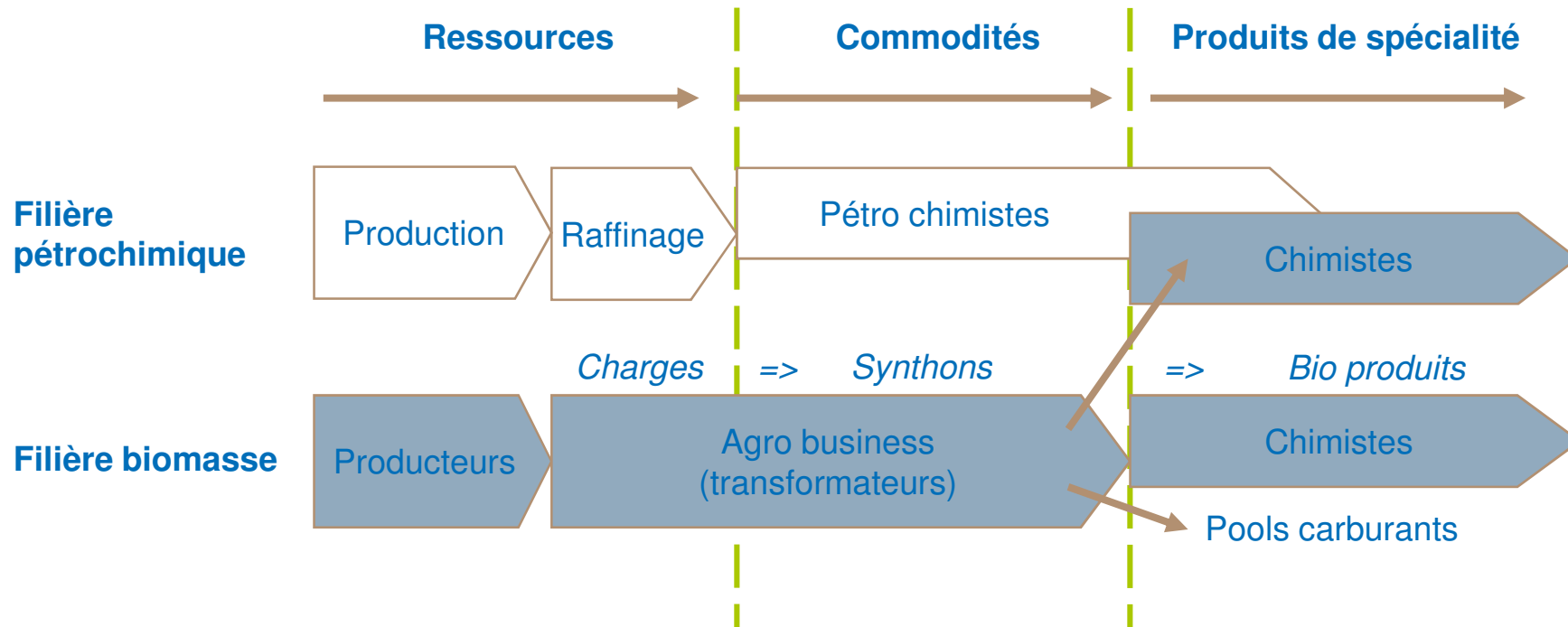
### ■ Chimie : 2 grands cas

- **Substitution de produits existants lors d'étapes avales des chaînes de transformation.**
  - **Nouveaux intermédiaires "bio" remplaçant la synthèse organique usuelle.**
    - glycérine vers épichlorhydrine, Acide succinique, butanol, acétone
- **Introduction de carbone renouvelables des les produits existants.**
  - **Transformation de la ressource bio et traitement dans les chaînes existantes**
    - EtoH vers aromatiques, éthylène, glycérine vers acroléine ou 1,3 PDO



# Panorama

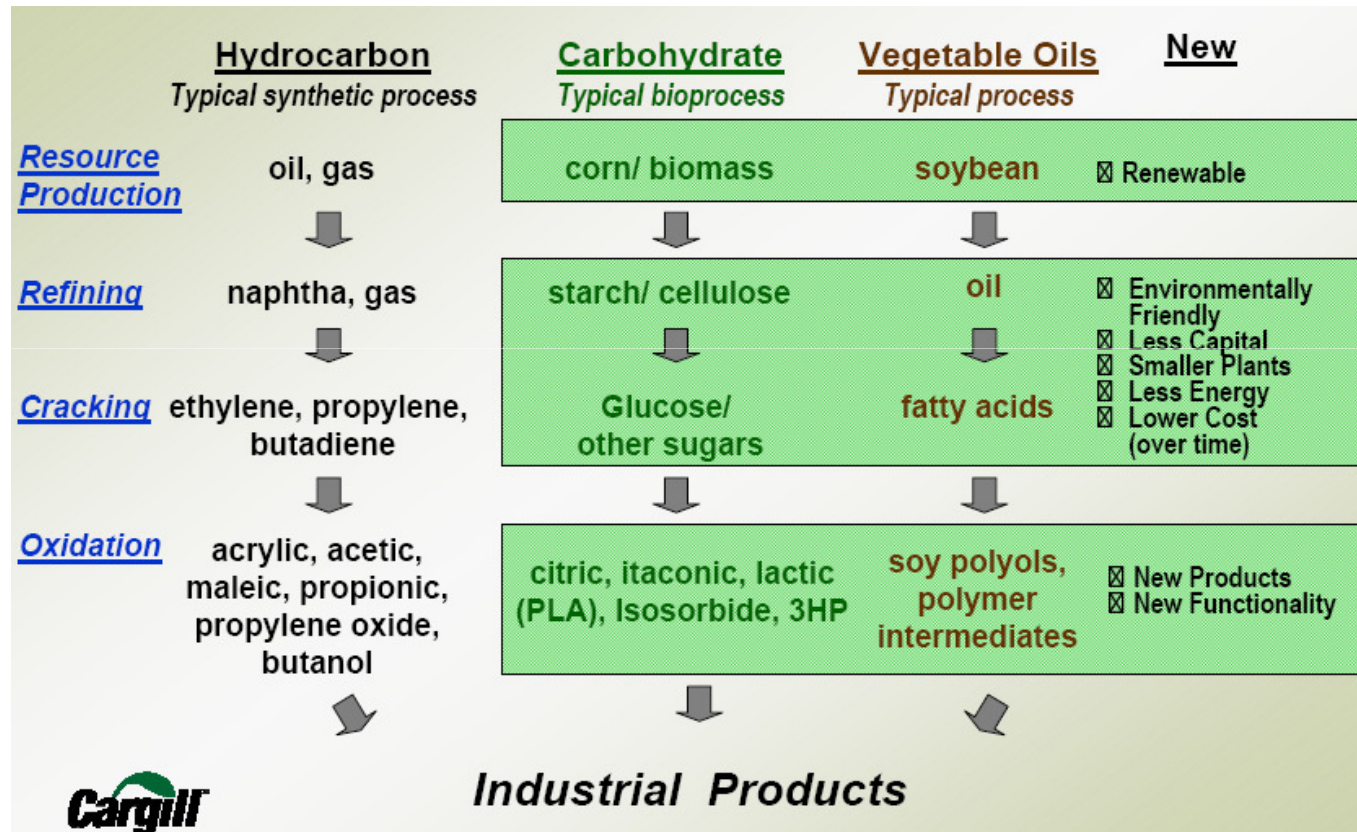
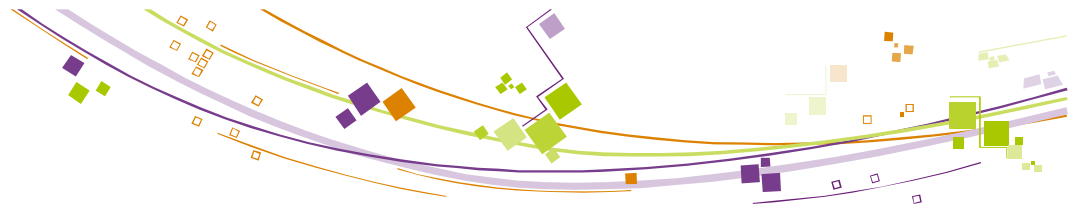
## Chaîne «Biomasse to Chimie» allant de la charge au synthon



⇒ Une co valorisation chimique peut être nécessaire pour l'équilibre financier des sites de transformation de la biomasse

⇒ Une redéfinition des 'grands intermédiaires' est en cours (glycérol, acide succinique, 3hpA,...)

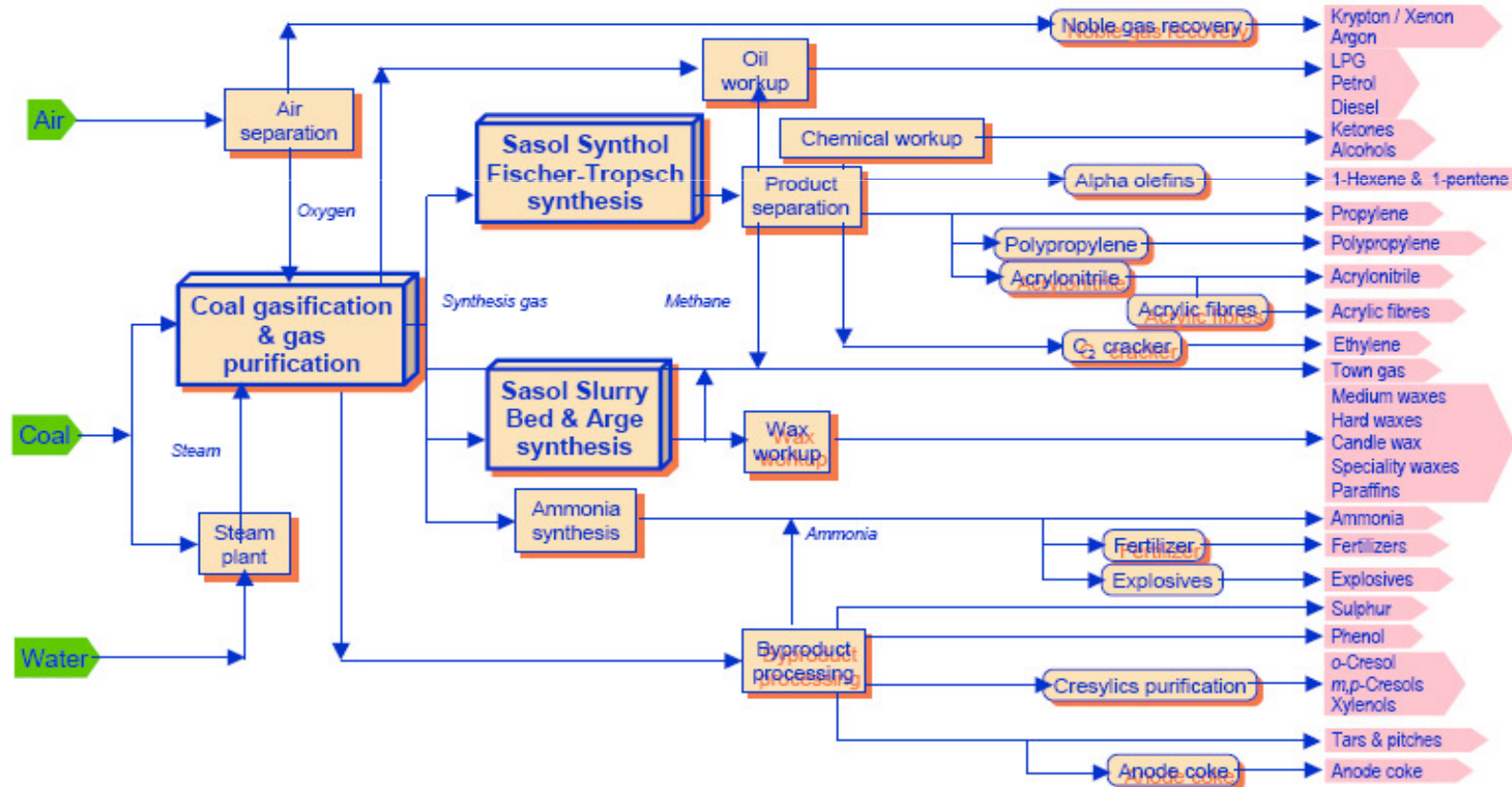
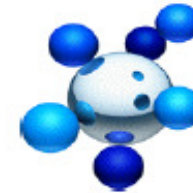
# Panorama Concept de bioraffinerie



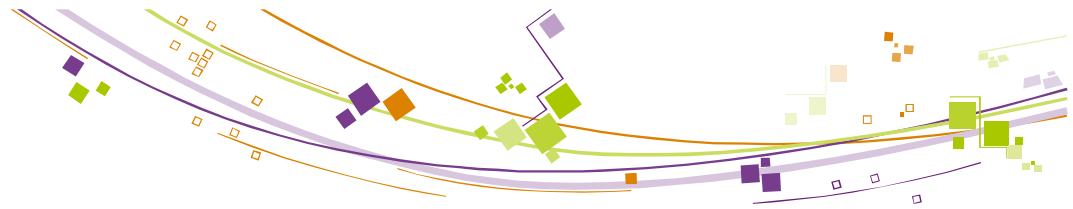
# Panorama

## Cas particulier des procédé BTL

### Chemicals Production at Sasol South Africa







## Cas d'étude / Illustration

---

- **Cas des huiles végétales : valorisation carburant**
  - Moteur diesel originellement développé pour HV
  - Chaîne de transformation actuelle en perte de vitesse
    - Compétition à l'alimentaire
    - Mauvaise presse / problème de subsides
  - Réponse
    - diversification des sources d'huiles
    - diversification des procédé de transformation
    - => Maximiser l'utilisation de cette bioressources
- **Nouvelles valorisation chimique**
  - Cas de la glycérine



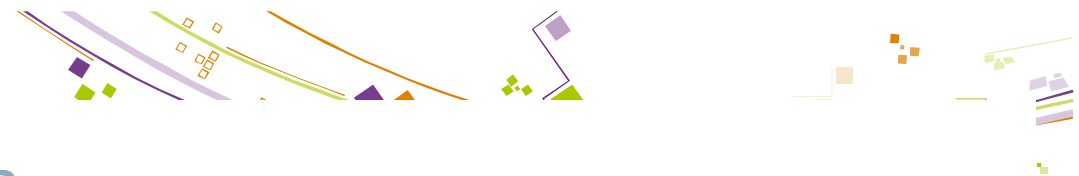
Cas d'étude / Illustration

## Filière huile végétale brute/ diesel : pourquoi

**La filière huile végétale directe est difficile à mettre en oeuvre directement pour les moteurs diesel sauf pour certains moteurs « rustiques »**

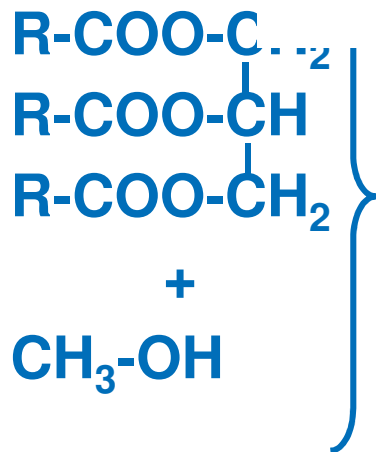
- \* **Viscosité des huiles trop élevée**
- \* **Caractéristiques d'initiation de la combustion : Indice de cétane**
- \* **Caractéristiques de distillation inadaptées**
- \* **Caractéristiques à froid inacceptables**

**La solution : transformer les huiles végétales en Biodiesel  
Europe : colza, tournesol**



# Cas d'étude / Illustration

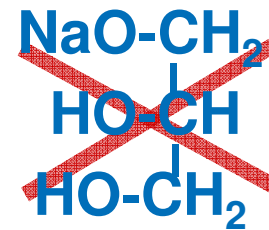
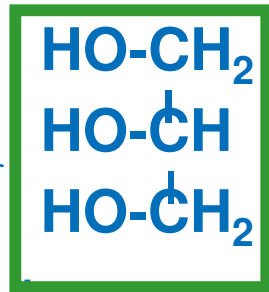
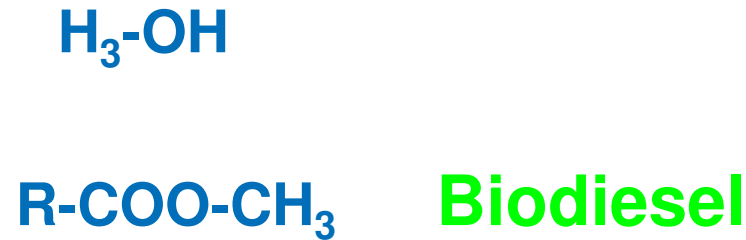
## Deux familles de procédés : homogène & hétérogène



Voie hétérogène

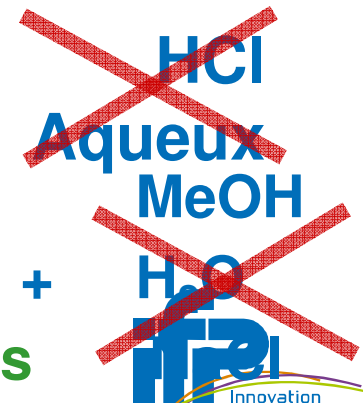
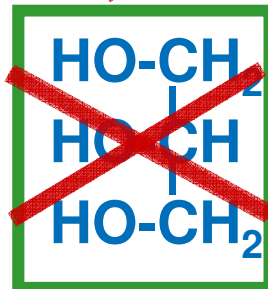


~~Catalyseur homogène~~



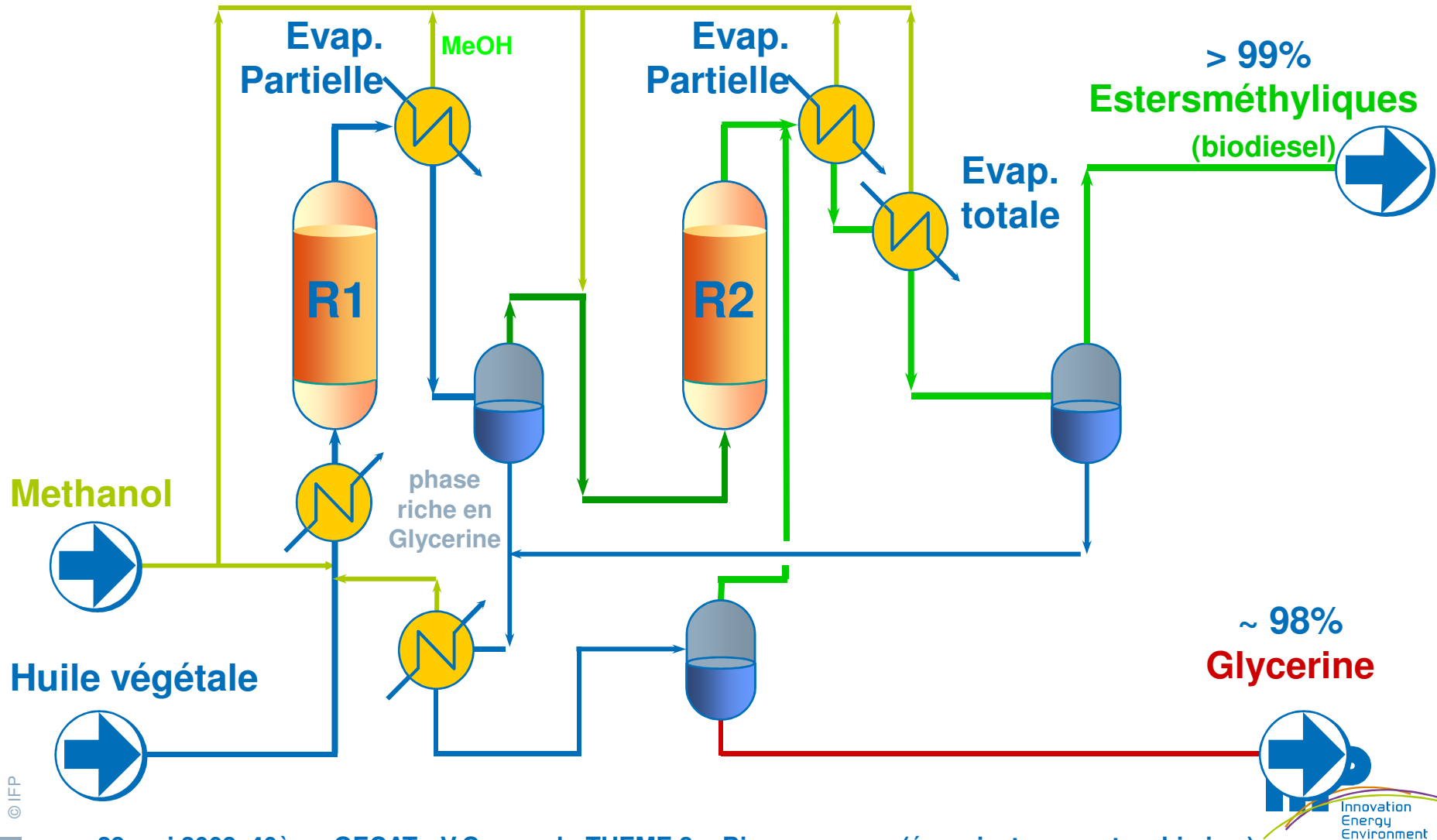
~~Etape neutralisation~~

**Glycerine**



# Cas d'étude / Illustration

## Procédé hétérogène Esterfip-H





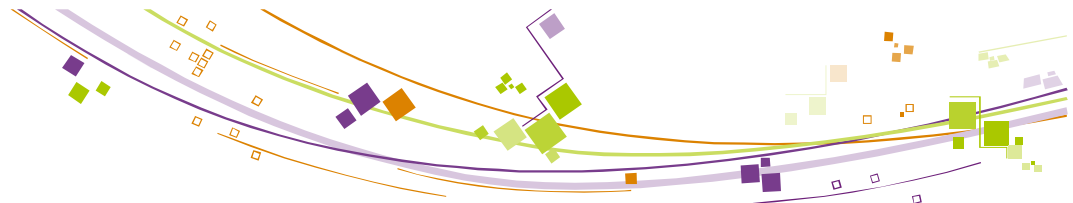
# Cas d'étude / Illustration Première : Diester Industrie – Sète - France

---



Cas d'étude / Illustration

## Composition typique des glycérides produites



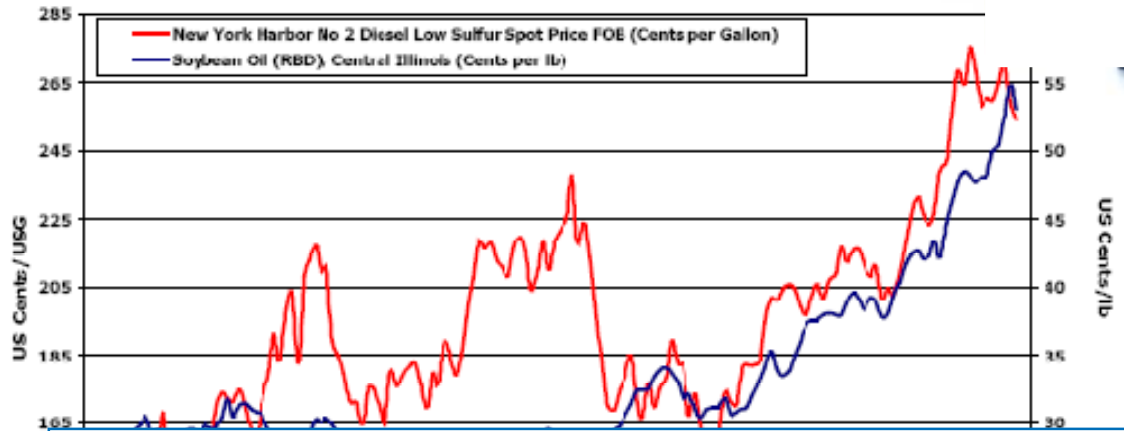
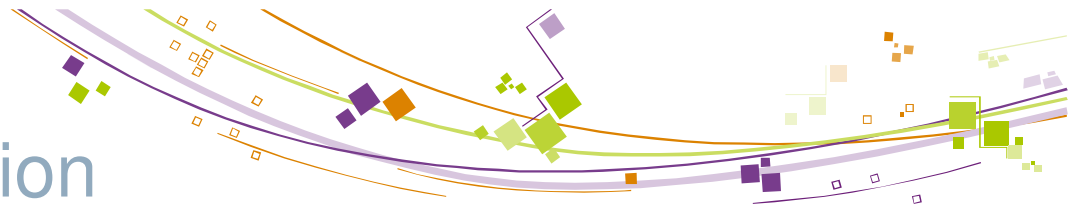
	<i>Technologie Conventionnelle</i>	<i>2<sup>ème</sup> Génération catalyseur solide</i>
<b>Teneur Glycerine, %pds</b>	<b>80</b>	<b>98</b>
<b>Composés organiques, %pds</b>	<b>1.2</b>	<b>1.2</b>
<b>Methanol, % pds</b>	<b>0.3</b>	<b>0.3</b>
<b>Eau, % pds</b>	<b>13.5</b>	<b>0.5</b>
<b>Sels</b>	<b>5</b>	<b>0</b>

**Le procédé Esterfip-H produit un  
nouveau grade technique de glycéride**



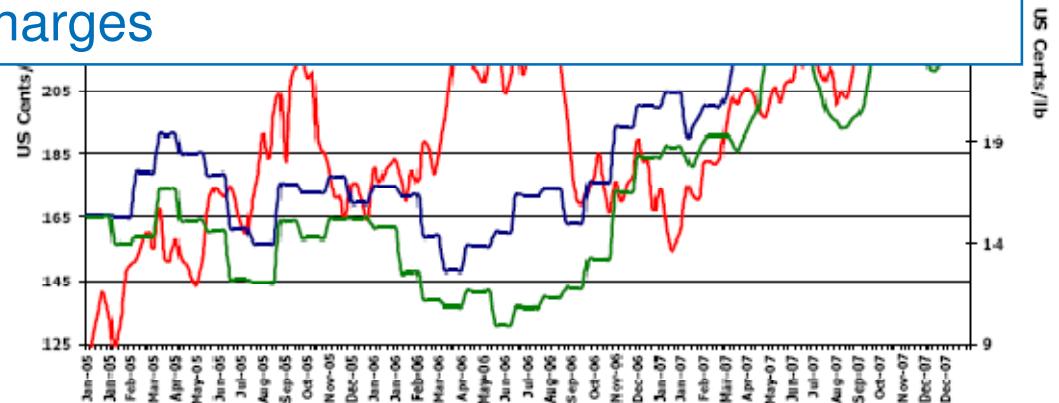
# Cas d'étude / Illustration

## Une conjoncture économique difficile !



⇒ Forte hausse de l'huile à usage alimentaire  
 ⇒ Hausse relative mais prix plus bas de matières grasses non alimentaires (graisse animales, huiles de friture, acides gras libres)  
 ⇒ Nécessité de diversifier les charges

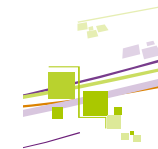
Source:









Source: EIA, Jacobson

# Cas d'étude / Illustration

## Quelles nouvelles ressources possibles ?



Palme	Soja	Colza	Tournesol	Jatropha	Algues
					
<b>Rendement (t/ha)</b>					
<b>25</b>	<b>3</b>	<b>3.5</b>	<b>2.5</b>	<b>3.75</b>	<b>60-240</b>
<b>Teneur en huile %</b>					
<b>20</b>	<b>20</b>	<b>42</b>	<b>43</b>	<b>40</b>	<b>50</b>
<b>Rendement en huile (t/ha)</b>					
<b>5</b>	<b>0.4</b>	<b>1.5</b>	<b>1.1</b>	<b>1.5</b>	<b>30-120</b>
<b>Estimation de la production mondiale en 2007 (Mt)</b>					
<b>39</b>	<b>37.5</b>	<b>18.9</b>	<b>10.7</b>	<b>&lt;1</b>	



## Quel impact sur les procédés existants?

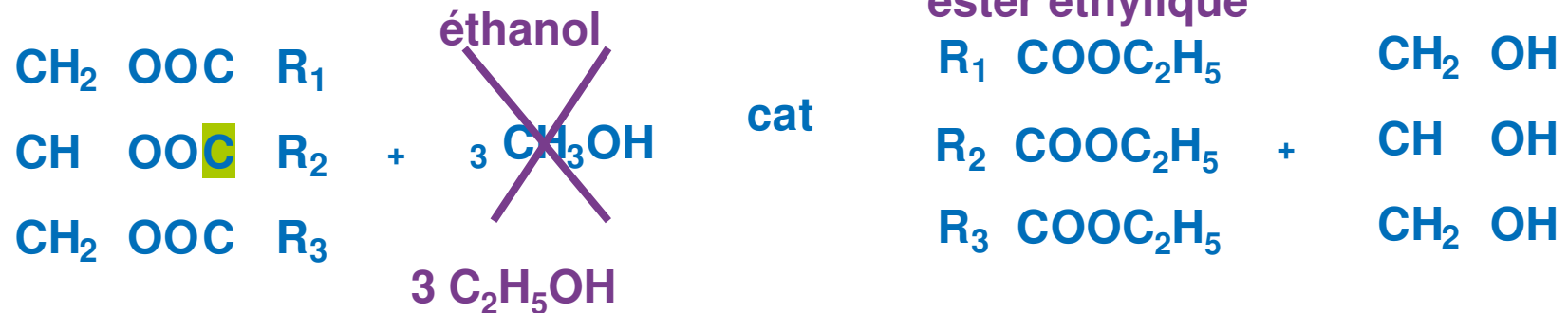


- **Charge nouvelles => nouveaux problèmes !**
  - teneur plus élevée en acides gras libre et alcalins
  - poisons/inhibiteur des deux familles de procédés
  - Epuration des acides gras=> perte de rendement
    - Huile jatropha : 7 à 15 % d'acides gras libre
    - Huile palme : 5 à 7 % d'acides gras libre
    - Huile d'algue supposée riche en acide gras (>10%)
- **Développement de solution catalytique homogène et hétérogène mixte pour esterifier ces acides**
  - Passage d'une catalyse basique à une catalyse acide
- **Diversification des charges nécessite une flexibilité des systèmes catalytiques**

# Cas d'étude / Illustration

## Autres voies de transformation des HV.

### Ethanolise des Huiles végétales



### ■ Mais

- EtOH est un meilleur solvant de la glycérine
  - Equilibres réactionnels défavorable
- Catalyse basique => perte d'activité par stabilisation de l'alcool
- EtOH est hygroscopique et azéotrope à l'eau
  - purification de l'alcool est plus complexe/couteuse

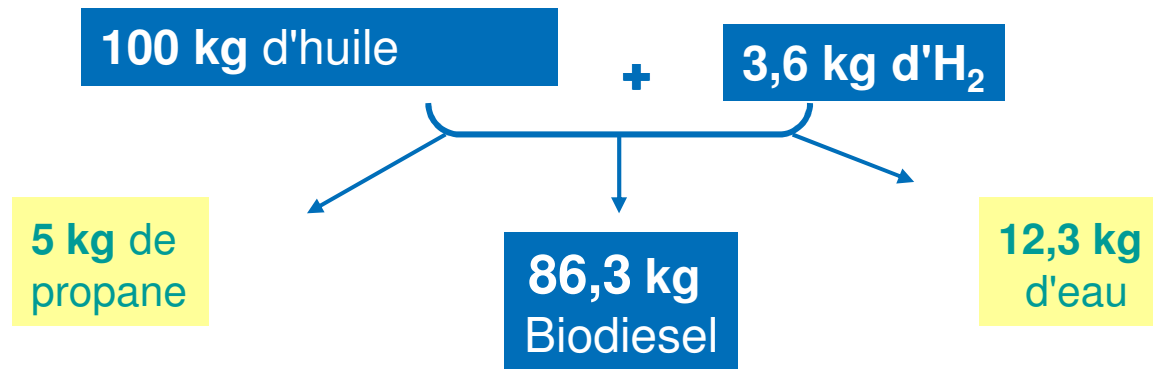
### ■ Pas de solution industrielle (1 unité brésilienne à EtOH perdu ?)

# Cas d'étude / Illustration

## Autres voies de transformation des HV.

### ■ Hydrotraitement des huiles végétales

- Élimination de l'oxygène des triglycérides par décarboxylation ou HDO selon les conditions opératoires
- Sous-produits : propane, eau et CO/CO<sub>2</sub>
- Avantages HDT / estérification :
  - - propriétés produits supérieures (ne contiennent pas d'oxygène, compatible avec les produits pétroliers conventionnels), isom ajuste la tenue à froid.
- Le rendement en gazole est de 99% vol
  - - moins d'émissions de CO<sub>2</sub>



autre dénomination  
"huile végétale **upgradée**"  
≠  
esters d'huiles végétales

gie, transports, chimie...)



# Cas d'étude / Illustration

## Utilisation chimique d'Esters d'acides gras

---

- Production de surfactants anioniques (Methyl Ester Sulfonates - MES)
  - **Obtenu à partir du sous-produit de production biofuel EM palme Hiver**
  - **Unité sulfuration 20kg/h – Malaysian Palm Oil Board (en 2000)**
  - **Compétitif avec surfactant pétrochimie (Linear Alkyl benzen Sulfonates - LAS) : moins cher, biodégradable + rapidement**
  - **En 2010, 1 MMT EM huile palme pour la production MES → MES ≈ 30% marché LAS**
- Production de surfactants esterquats
  - **Applications textile, cosmétique, polymères, produits sanitaires**
  - **Avantage sur esterquats issus de graisses animales :**
    - - EM huile palme : chaînes saturées (C18) → propriétés adoucissantes
    - - Conditions procédés plus douces que graisses animales
    - - Bonne dégradabilité
- Production de vitamines
  - **Extraction de vitamines (E et caroténoïdes) de l'huile brute de palme lors de la production de biodiesel**

Source : Biodiesel, Ahmad S. et al, 2007, 18(4)

28 mai 2008, 40ème GECAT - V.Coupard - THEME 3 : Bioressources (énergie, transports, chimie...)

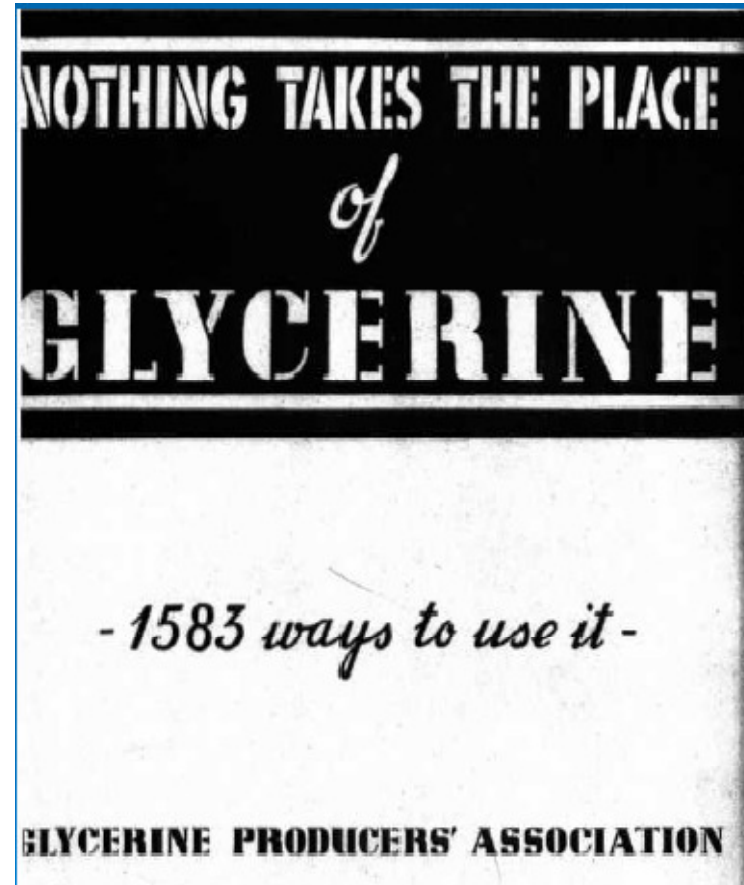
# Cas d'étude / Illustration

## Utilisation chimique de la glycérine

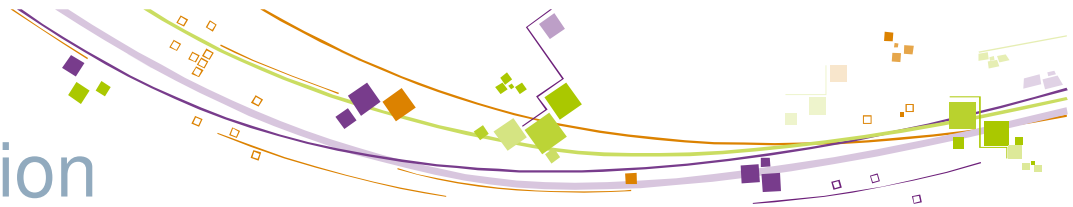


### ■ Cas d'étude : glycérine

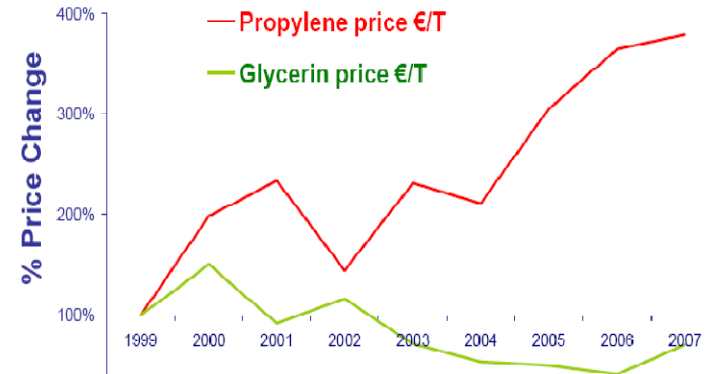
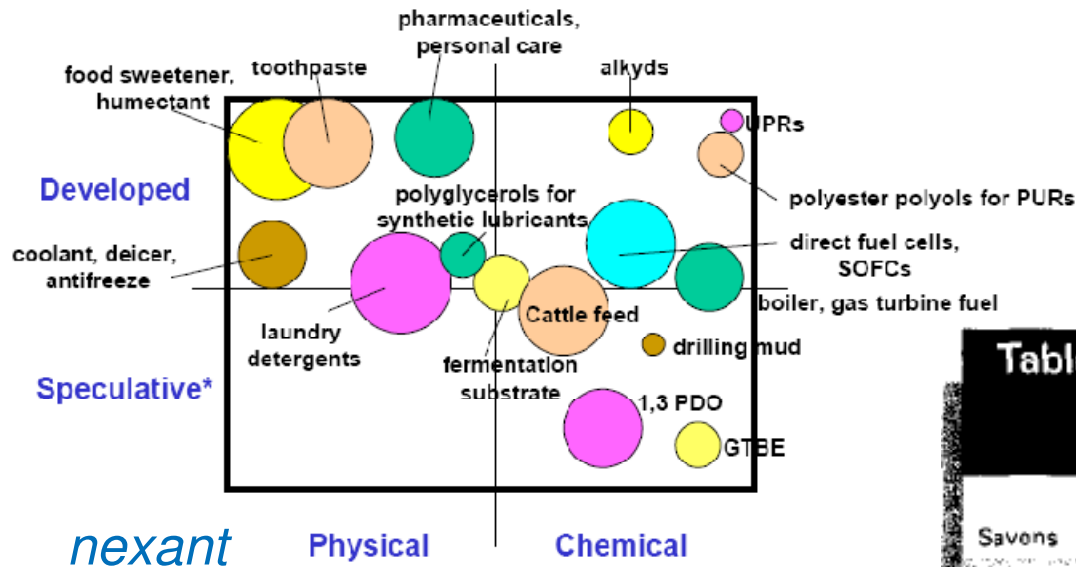
- découverte accidentelle en 1779 par K.W.Scheele 'sweet principle of fat'
- Etudiée en 1800 par Michel Eugene Chevreul, renommé glycérine. Premier procédé de fabrication en 1823.
- Formule empirique établie en 1836  $C_3H_8O_3$  par Pelouze.
- Structure établie en 1883 (Berthelot et Lucca)
- 1866 invention de la trinitroglycérine par A.Nobel sur la base de ces travaux.



# Cas d'étude / Illustration contexte économique



## ■ Marché & utilisations



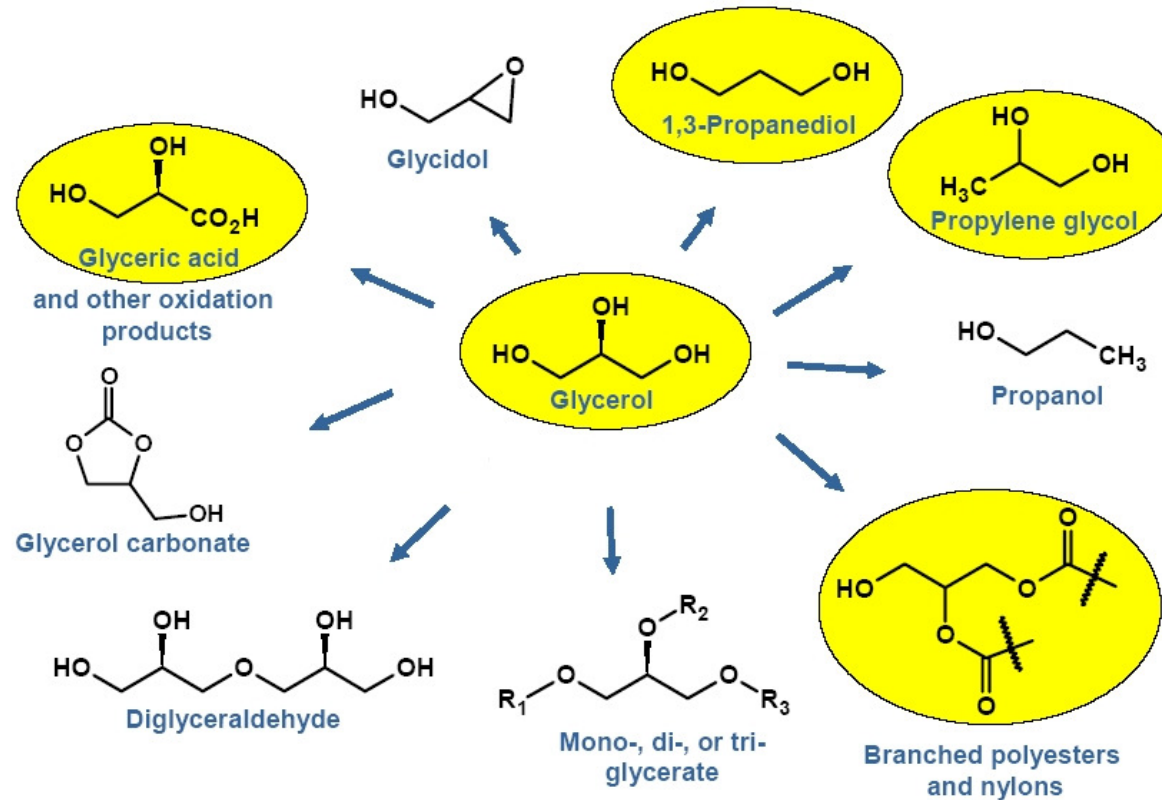
**Tableau 1 - Sources de production mondiale de glycérine 1992-2008 (en milliers de tonnes 100 %)**

	1992 <sup>(1)</sup>	1995 <sup>(2)</sup>	1998 <sup>(3)</sup>	1999 <sup>(4)</sup>	2003 <sup>(5)</sup>	2005 <sup>(6)</sup>	2008 <sup>(7)</sup>
Savons	208	210	199	198	180	160	130
Acides gras	268	286	304	322	350	410	480
Biodiesel	6	40	55	57	160	270	600
Alcools gras	73	89	109	108	110	130	220
Synthétique	73	80	95	75	80	20	-
<b>Autres :</b>							
Esters méthyliques		15	20	24	25	30	30
« Fat Substitutes »			3	5	5	5	5
Fermentation			15	15	20	10	10
<b>TOTAL</b>	<b>638</b>	<b>730</b>	<b>800</b>	<b>804</b>	<b>930</b>	<b>1 035</b>	<b>1 475</b>
Taux annuel de croissance		4,5 %	3 %	0,5 %	3,75 %	5,5 %	12,5 %

- composé versatile, propylène potentiel ou pouvant se substituer à certains synthons
- Rendu abondant par le biodiesel

# Cas d'étude / Illustration

## Voies de valorisation de la glycérine



# Cas d'étude / Illustration

## Annonces 2007 - 2008

---

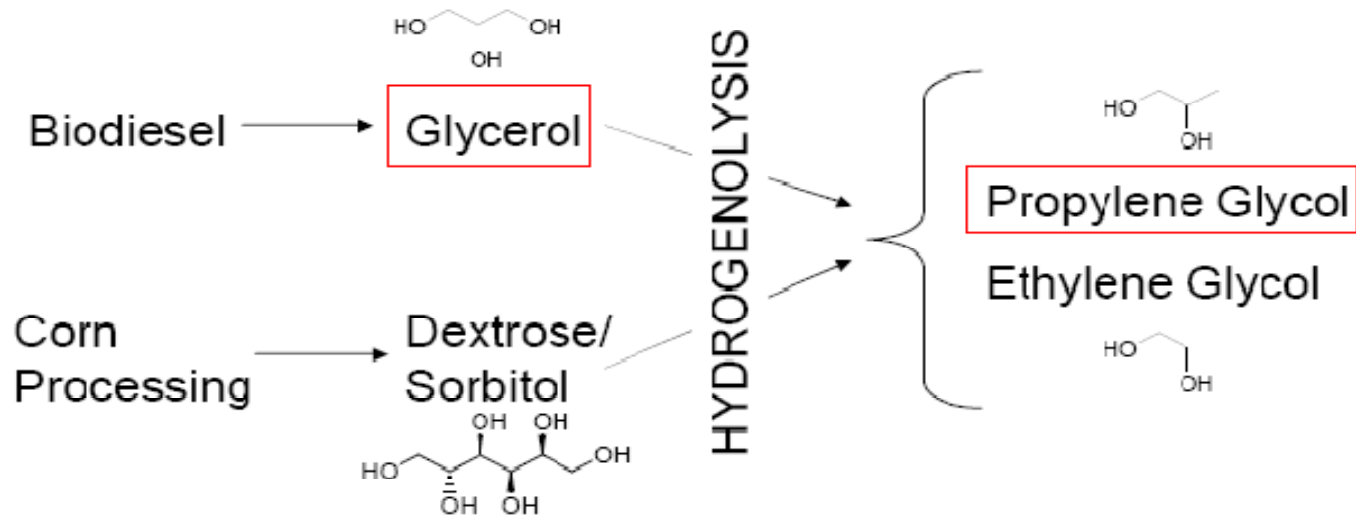


<b>ADM</b>		100,000 mt
• Propylene Glycol - <b>Glycerine / Sorbitol</b>		<b>Decatur IL</b>
<b>Dow Chemical Company</b>		unknown
• Propylene Glycol - <b>Glycerine</b>		<b>Houston</b>
<b>Huntsman Corporation</b>		unknown
• Propylene Glycol - <b>Glycerine</b>		<b>Texas</b>
<b>Dow Chemical Company</b>		150,000 mt
• Epichlorohydrin - <b>Glycerine</b>		<b>China</b>
<b>Solvay</b>		100,000 mt
• Epichlorohydrin - <b>Glycerine</b>		<b>Thailand</b>
<b>Cargill / Ashland</b>		65,000 mt
• Propylene Glycol - <b>Glycerine</b>		<b>Europe</b>



# Cas d'étude / Illustration

## Premier exemple de nouvelle voie (2006)



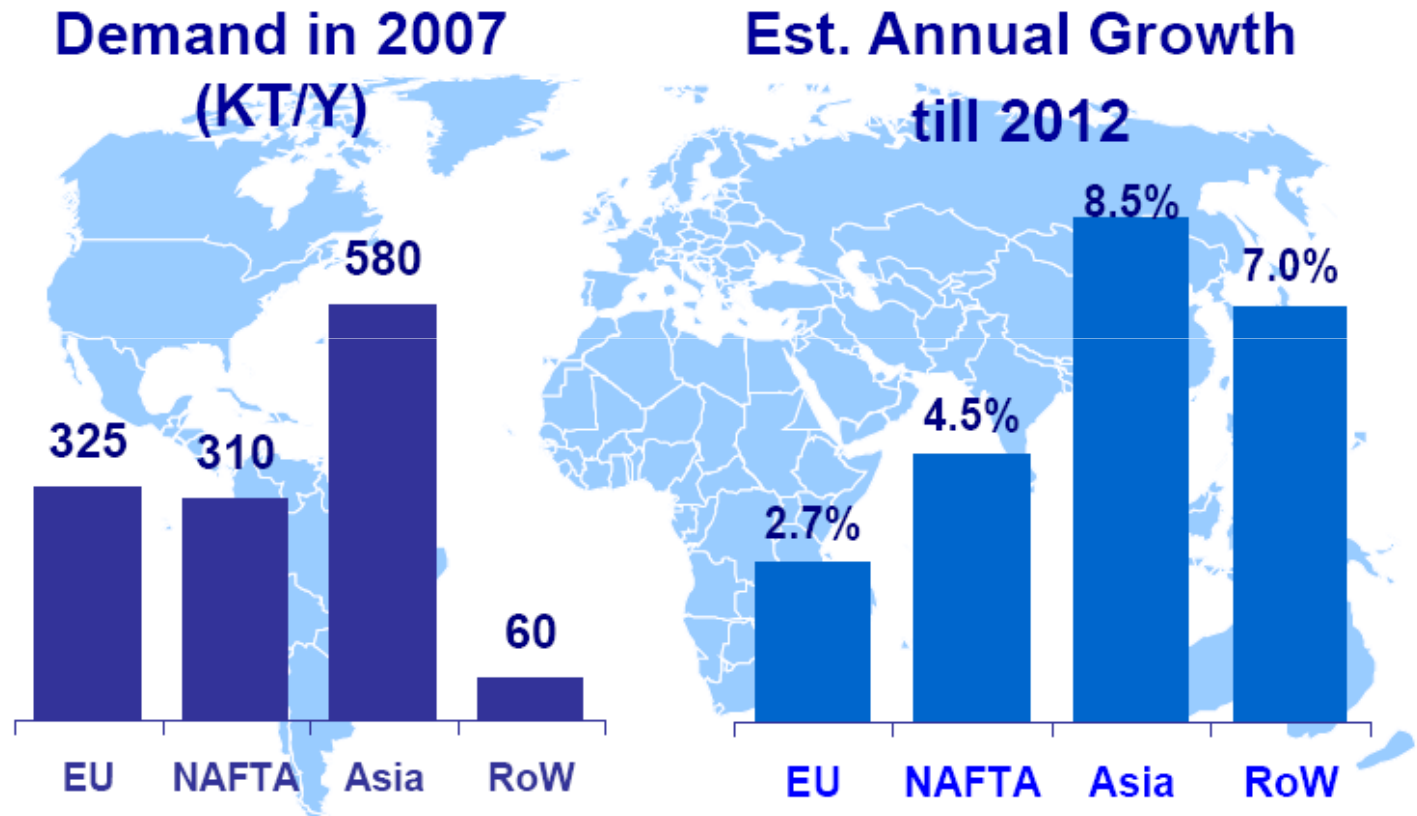
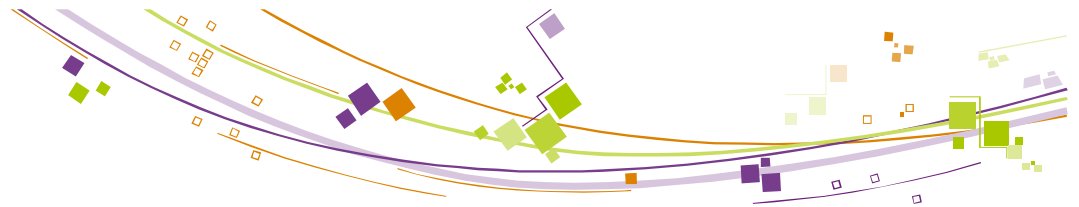
Use glycerol co-product from Biodiesel

Flexible feedstock – Corn or Oilseeds

USP and industrial grades

100% biobased – use to formulate products

# Cas d'étude / Illustration epichlorydrine : seconde nouvelle voie (2007)



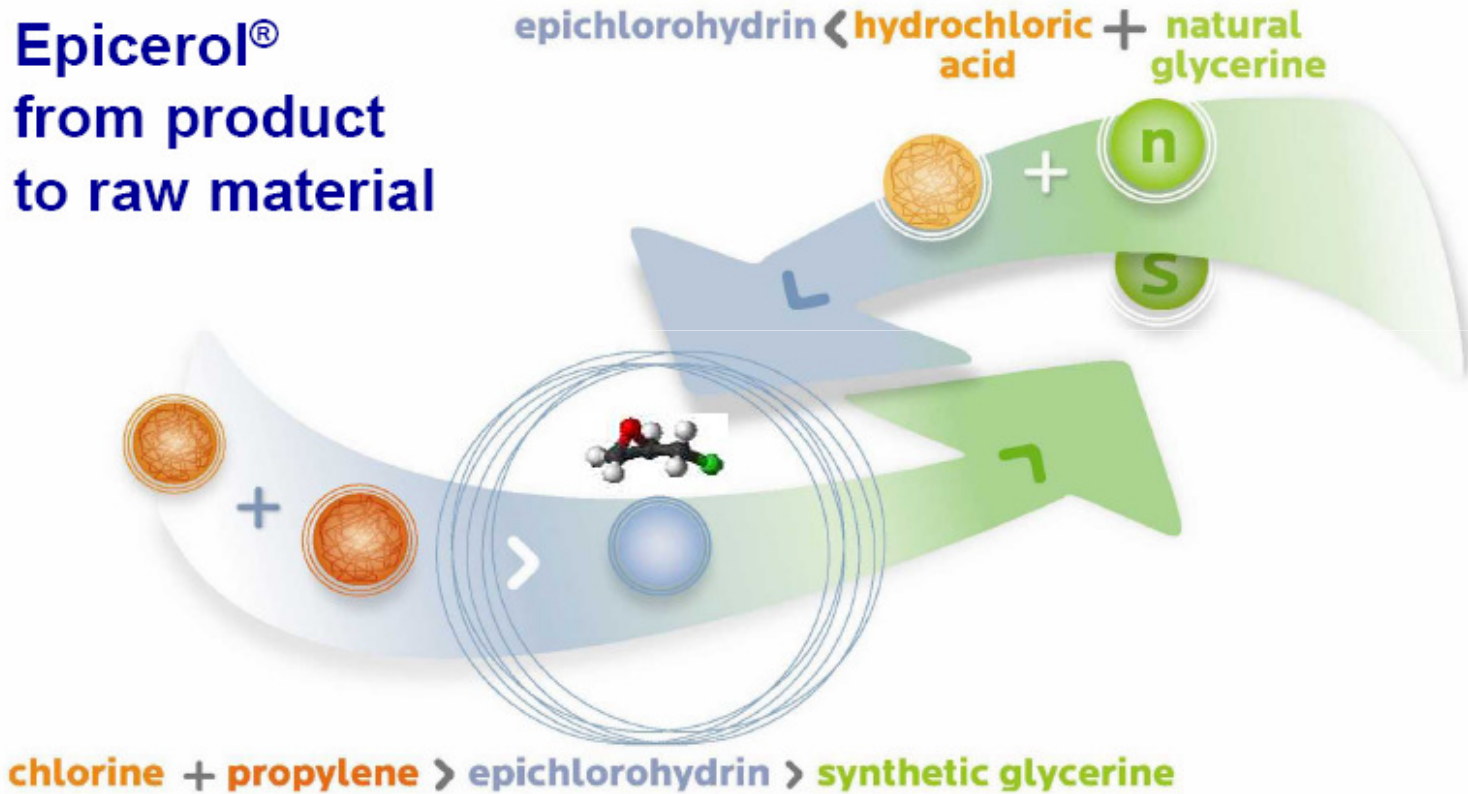
solvay, NBB Orlando 2008





# Cas d'étude / Illustration epichlorohydrine : seconde nouvelle voie (2007)

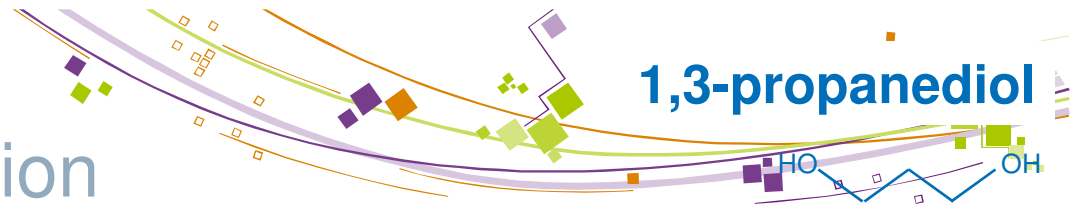
**Epicerol®**  
from product  
to raw material



solvay, NBB Orlando 2008

28 mai 2008, 40ème GECAT - V.Coupard - THEME 3 : Bioressources (énergie, transports, chimie...)

# Cas d'étude / Illustration troisième exemple de nouvelle voie (2007)



## ■ Procédés de production

### ■ 1. Voies pétrochimiques

- Hydratation de l'acroléine (oxydation du  $C_3^-$ ) et hydrogénation
  - explorée par Shell, développée par Degussa, licenciée par Dupont
  - Rdt en 1,3-PDO = 65% -> Coût de production >>
  - 1999 : capacité = 18 kT/an, production = 9 kT/an
- Hydroformylation et hydrogénation de l'oxyde d'éthylène
  - commercialisé par Shell
  - Rdt en 1,3-PDO = 80%, Coût de production <<
  - 1999 : capacité = 72.5 kT/an, production = 45 kT/an

### ■ 2. Voie biochimique

- Fermentation du glycérol (ex-glucose)
  - non commercial
- Fermentations enzymatiques ex-glucose "directes" vers PDO (Dupont-Genencor)
  - à partir de maïs, commercial depuis 2004
  - coût de production intermédiaire

### ■ 3. Annonce Metabolic Explorer Aout 2008

- Catalyse enzymatique base Glycérol – lancement des études de développement

# Cas d'étude / Illustration

## Conclusion sur ce cas d'étude

---

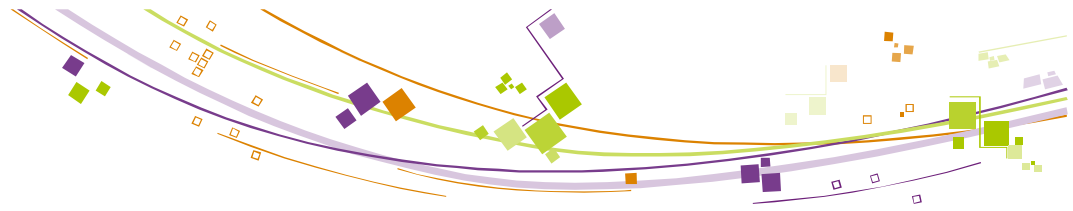


### ■ Scénario fonction des prix

- Etudes économiques prévoient une chute du prix marché
- Nombreuse nouvelles voies de valorisation recherchées
- Croissance réelle en deça des attentes ( arrêt subvention en allemagne)
- => flambée du prix de la glycérine purifiée.
- =>Glycérine redonne aux site EHV propres une rentabilité

### ■ GTBE, fermentation EthOH, gazification

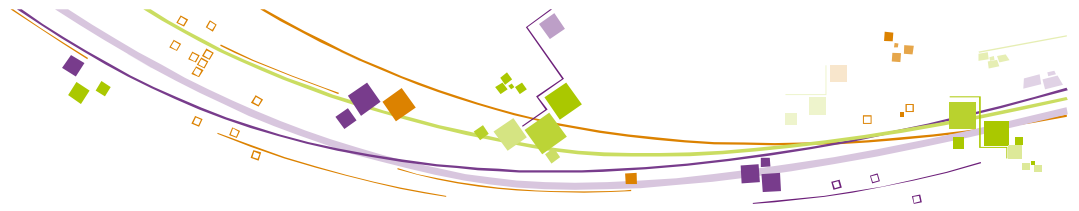
- Utilisation actuelle orienté vers les fortes valorisation



# Conclusion

---

- **Diversification des bioressources est nécessaire**
  - Entraîne des retombées sur les familles de procédés de transformation chimique ou carburant. L'avenir est au procédés flexibles multi sources.
  
- **Scénario du pétrole cher :**
  - grands intermédiaires entre carburant et chimie en cours d'évolution
  
- **La ressource biomasse reste limitée par rapport à la consommation actuelle.**



merci pour votre attention

---

