

# LE BIOBUTANOL



## PROPRIÉTÉS, VOIES POTENTIELLES DE SA PRODUCTION ET PORTÉE DE SON MARCHÉ

*Marzouk Benali, Ressources naturelles Canada, CanmetÉNERGIE*

*Yacine Boumghar, Centre d'études des procédés chimiques du Québec*

*Mohammed Benyagoub, Consortium de recherche et innovations en bioprocédés industriels au Québec*



Ressources naturelles  
Canada

Natural Resource  
Canada



Consortium de recherche et innovations  
en bioprocédés industriels au Québec



Le contenu de cette publication ou de ce produit peut être reproduit en tout ou en partie, et par quelque moyen que ce soit, sous réserve que la reproduction soit effectuée uniquement à des fins personnelles ou publiques mais non commerciales, sans frais ni autre permission, à moins d'avis contraire.

On demande seulement :

- de faire preuve de diligence raisonnable en assurant l'exactitude du matériel reproduit;
- d'indiquer le titre complet du matériel reproduit et le nom de l'organisation qui en est l'auteur; et
- d'indiquer que la reproduction est une copie d'un document officiel publié par Ressources naturelles Canada (RNCAN) et que la reproduction n'a pas été faite en association avec RNCAN ni avec l'appui de celui-ci.





La reproduction et la distribution à des fins commerciales sont interdites, sauf avec la permission écrite de RNCAN. Pour de plus amples renseignements, veuillez communiquer avec RNCAN à [droitdauteur.copyright@rncan-nrcan.gc.ca](mailto:droitdauteur.copyright@rncan-nrcan.gc.ca).

Nous serions heureux de recevoir vos commentaires concernant ce document.

**Veillez svp nous faire parvenir vos commentaires à :**

CanmetÉNERGIE à Varennes  
1615 boul. Lionel-Boulet, B.P. 4800  
Varennes, QC J3X 1S6  
Canada

**Pour de plus amples renseignements :**

 Téléphone : 1 (450) 652-4621  
 Télécopieur : 1 (450) 652-5177  
 Site web : [www.rncan.gc.ca](http://www.rncan.gc.ca)  
 Courriel : [canmetenergie@rncan-nrcan.gc.ca](mailto:canmetenergie@rncan-nrcan.gc.ca)

No. de cat. : M154-85/2015F-PDF  
ISBN : 978-0-660-23113-6

Cette publication, diffusée à des fins didactiques, ne reflète pas nécessairement le point de vue du gouvernement du Canada. De plus, pour ce qui est de son contenu, le gouvernement du Canada, ses ministres, ses fonctionnaires et ses employés ou agents n'offrent aucune garantie et n'assument aucune responsabilité.

© Sa Majesté la Reine du chef du Canada, représentée par le Ministre de Ressources naturelles Canada, 2015.

# TABLE DES MATIÈRES

<b>1. Introduction et contexte</b> .....	<b>7</b>
1.1 La bioraffinerie du végétal .....	7
1.2 Les biocarburants .....	8
1.3 La filière des bio-alcools .....	10
<b>2. Le biobutanol</b> .....	<b>11</b>
2.1 Questions et problématiques .....	11
2.2 Récents projets d'usines de production de biobutanol et marchés visés pour la commercialisation .....	12
2.2.1 Récents projets d'usines dans le monde .....	12
2.2.2 Les marchés visés pour la commercialisation .....	15
2.3 Les propriétés physiques et chimiques du biobutanol et comparaison au bioéthanol .....	17
2.3.1 Le butanol et ses isomères .....	17
2.3.2 Les propriétés du n-butanol .....	19
<b>3. Les substrats pour la production de biobutanol</b> .....	<b>22</b>
3.1 Les sources de sucres de première génération .....	22
3.1.1 Canne à sucre .....	22
3.1.2 Betterave sucrière .....	23
3.1.3 L'amidon .....	23
3.1.4 Autres sources de sucres .....	24
3.2 Les sources de sucres de deuxième génération .....	26
3.2.1 La biomasse agricole .....	26
3.2.2 La biomasse forestière .....	27
3.2.3 Composition chimique de différentes biomasses lignocellulosiques au Québec .....	28
3.2.4 Rendement de production d'ABE en g/L par type de sucres après fermentation par <i>Clostridium beijerinckii</i> .....	29
<b>4. Technologies de prétraitement</b> .....	<b>30</b>
4.1 Problématique .....	30
4.2 Les méthodes de prétraitement .....	32
4.2.1 Les prétraitements physiques .....	32
4.2.2 Les procédés chimiques .....	33

4.2.3	Les procédés thermochimiques .....	44
4.2.4	Les procédés biologiques .....	51
4.2.5	Comparaison des performances relevées des principaux procédés de prétraitement .....	52
4.3	Avantages et inconvénients des diverses méthodes .....	54
<b>5.</b>	<b>Les microorganismes et la fermentation .....</b>	<b>56</b>
5.1	Microorganismes .....	56
5.2	Fermentation .....	56
5.3	Toxicité des solvants .....	57
5.4	Ingénierie métabolique du <i>Clostridium acetobutylicum</i> .....	57
5.5	Approches pour améliorer le processus de fermentation .....	58
5.5.1	Les technologies de fermentation .....	58
5.5.2	Utilisation des réacteurs discontinus.....	59
5.5.3	Mode discontinu à alimentation programmée en substrat ...	59
<b>6.</b>	<b>Le biobutanol comme molécule-plateforme .....</b>	<b>60</b>
6.1	Les solvants .....	60
6.2	Monomères .....	61
6.3	Plastifiants .....	62
6.4	Des dérivés de butyraldéhyde .....	62
6.5	Les dérivés de l'acide butyrique .....	63
<b>7.</b>	<b>Dynamique des partenariats industriels .....</b>	<b>63</b>
7.1	Butamax .....	64
7.2	Cobalt .....	65
7.3	Gevo .....	66
<b>8.</b>	<b>Coproduits de la production du biobutanol .....</b>	<b>68</b>
<b>9.</b>	<b>Brevets .....</b>	<b>70</b>
<b>10.</b>	<b>Conclusions .....</b>	<b>73</b>
<b>11.</b>	<b>Bibliographie .....</b>	<b>75</b>
<b>12.</b>	<b>Annexe A : Liste des brevets dont la date de priorité est le 1<sup>er</sup> janvier 2012 .....</b>	<b>80</b>

# LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Principales applications des isomères du butanol .....	18
Tableau 2 : Caractéristiques physico-chimiques du biobutanol .....	19
Tableau 3 : Propriétés et avantages du biobutanol .....	20
Tableau 4 : Composition en sucres (% masse anhydre) de la fraction solide de la sève d'érable à sucre [26] .....	25
Tableau 5 : Composition chimique de différentes biomasses au Québec .....	28
Tableau 6 : Taille des particules en fonction du type de broyage employé pour les prétraitements mécaniques [23] .....	33
Tableau 7 : Influence de la concentration initiale en solides sur le rendement de prétraitement de la bagasse de canne à sucre pour la saccharification successive et la fermentation (SSF) .....	34
Tableau 8 : Quelques procédés Organosolv importants .....	40
Tableau 9 : Prétraitement des lignocelluloses par des liquides ioniques .....	43
Tableau 10 : Rendement en biomasse pour différentes espèces et conditions de prétraitement .....	50
Tableau 11 : Tableau des effets des différentes technologies de prétraitement sur la composition chimique et la structure physico-chimique de la biomasse lignocellulosique [70] .....	53
Tableau 12 : Avantages et inconvénients des diverses méthodes de prétraitements .....	54
Tableau 13 : Liste des brevets dont la date de priorité est le 1 <sup>er</sup> janvier 2012.....	80

# LISTE DES FIGURES

Figure 1(a) : Données issues du rapport de Nexant (année de référence 2010) (adapté de [5]) : Demande mondiale par application .....	15
Figure 1(b) : Données issues du rapport de Nexant (année de référence 2010) (adapté de [5]) : Demande mondiale par région .....	16
Figure 2 : Potentiel de ventes du biobutanol sur divers marchés .....	16
Figure 3 : Schéma de production du bioéthanol vs biobutanol à partir de la fermentation du maïs .....	21
Figure 4 : Production en g/L d'ABE à partir de sucres individuels après fermentation en présence de <i>Clostridium beijerinckii</i> BA101 [20].....	29
Figure 5 : Technologies commerciales, émergentes et en cours de développement pour la production du biobutanol et corrélation avec le type de ressource et sa disponibilité (adapté de [5]) .....	30
Figure 6 : Fractionnement des constituants de la matière lignocellulosique par les méthodes de prétraitement .....	31
Figure 7 : Procédé Organosolv (éthanol) (adapté de [30]) .....	38
Figure 8 : Illustration typique du prétraitement par explosion à la vapeur .....	44
Figure 9 : Schéma du procédé de prétraitement AFEX et système de récupération de l'ammoniac .....	46
Figure 10 : Procédé ARP (adapté de [47]) .....	48
Figure 11 : Dégradation de lignine par les moisissures ligninolytiques blanches [52] .....	52
Figure 12 : Principe de la fermentation en discontinu à alimentation programmée en substrat .....	60
Figure 13 : Principaux dérivés du butanol (adapté de [5]) .....	62
Figure 14 : Les dérivés du 1-Butène .....	69
Figure 15 : Évolution temporelle de la publication des brevets dans la filière butanol biosourcé .....	71
Figure 16 : Principaux déposants de brevets entre 1994 et 2014 en lien avec la filière butanol biosourcé .....	72

# 1. INTRODUCTION ET CONTEXTE

## 1.1 La bioraffinerie du végétal

La valorisation optimale de la biomasse passe par l'exploitation de la totalité de ses constituants chimiques dans une approche intégrée de type « bioraffinerie ». Le bioraffinage peut être défini comme le processus durable de transformation de la biomasse en produits biosourcés (alimentation, produits chimiques, matériaux) et en bioénergie (biocarburants, électricité, chaleur).

Le concept de bioraffinerie du végétal est analogue à la raffinerie de pétrole, qui produit différents carburants et produits à partir du pétrole. La raffinerie traditionnelle convertit le pétrole en carburants, en molécules plateformes pour la pétrochimie, et en spécialités chimiques telles que les lubrifiants et les solvants. La bioraffinerie du végétal convertit la biomasse (résidus forestiers ou agricoles, biomasse lignocellulosique non utilisée ou en surplus, sous-produits de l'industrie des pâtes et papiers, etc.) en biocarburants, en molécules plateformes pour l'agrochimie, et en spécialités chimiques telles que les biolubrifiants et les biosolvants.

Les bioraffineries sont classées en fonction du type de matières premières :

- Première génération pour les procédés à partir de plantes alimentaires;
- Deuxième génération pour les procédés à partir de matériaux lignocellulosiques;
- Troisième génération pour les procédés utilisant les algues (micro et macro algues).

Actuellement, les bioraffineries « vertes », les bioraffineries céréalières, les bioraffineries oléagineuses et les bioraffineries lignocellulosiques sont à la base de nombreux projets de recherche, de développement et de mise en œuvre industrielle, essentiellement au travers de complexes de bioraffineries intégrées.



## 1.2 Les biocarburants

Les biocarburants couvrent l'ensemble des carburants liquides, solides ou gazeux produits à partir de la biomasse et destinés à une valorisation énergétique dans les transports.

Les biocarburants sont utilisés sous forme d'additifs ou de compléments aux carburants fossiles suivants : gazole (incorporation en tant que biodiesel), essence (incorporation sous forme de bioéthanol ou de biobutanol), et kérosène (incorporation comme biocarburéacteur). On distingue trois générations de biocarburants selon l'origine de la biomasse utilisée et les procédés de transformation de cette biomasse. Présentement, seule la première génération a atteint le stade de commercialisation à grande échelle [1].

- Les biocarburants de première génération, actuellement disponibles sur le marché, sont principalement produits par fermentation des sucres contenus dans la biomasse de type betterave, canne à sucre, blé, maïs, sorgho, et par transestérification d'huiles végétales telles que l'huile de palme, de colza ou de soja;
- Les biocarburants non conventionnels sont produits à partir d'un éventail plus large de matières premières, à savoir les matières lignocellulosiques, les déchets fermentescibles, les microalgues ou l'huile de jatropha [2].

*Les biocarburants de 3<sup>e</sup> génération se distinguent de la 2<sup>e</sup> génération par le type de biomasse utilisée : la biomasse est dans ce cas issue des microalgues et également macroalgues en condition autotrophe (capacité à synthétiser de la matière organique à partir de matière minérale). Il faut noter qu'il n'y a pas encore de consensus sur la définition de la 3<sup>e</sup> génération. Certains, en plus des microalgues, y incluent l'ensemble des microorganismes et y classent les biocarburants où la biomasse utilisée ne provient pas de la surface terrestre [1].*

Les biocarburants de première génération ont généré le débat « **biocarburants contre nourriture** » qui accuse la production de carburants de première génération de détourner les cultures alimentaires de leur raison première, c'est-à-dire la production de nourriture et de fibres. Ainsi, la transition du bioéthanol produit à partir du maïs vers le bioéthanol cellulosique ou lignocellulosique a été amorcée depuis la dernière décennie.



Alors que le bioéthanol a de nombreuses propriétés bénéfiques comme produit de substitution à l'essence issu du raffinage du pétrole, il présente de nombreuses lacunes comprenant : une tension de vapeur élevée, une affinité pour l'eau et un pouvoir calorifique plus faible que l'essence, présentant ainsi une complexité logistique importante pour son mélange, son transport et son utilisation. Le bioéthanol est mélangé au niveau du terminal et non pas à la raffinerie même, car il ne peut pas être transporté par pipeline.

Les principaux inconvénients techniques et commerciaux des biocarburants existants ont incité et favorisé le développement de biocarburants de deuxième génération qui comprennent actuellement l'éthanol cellulosique ou lignocellulosique, le biobutanol et les alcools mixtes. Au vu des avantages qu'il offre, le biobutanol s'apprête à connaître une croissance significative.



Le bioéthanol a été largement testé et commercialisé comme carburant pour véhicules. Des investissements très importants ont déjà été consentis en recherche-développement (R-D) pour produire plus efficacement le bioéthanol à partir de l'amidon et de substrats de sucres par fermentation, à partir de biomasse lignocellulosique par combinaison de l'hydrolyse et de la fermentation, et par des procédés catalytiques. Des investissements massifs sont toujours en cours en Amérique du Nord et du Sud (États-Unis d'Amérique, Canada, Brésil, etc.), en Europe (Angleterre, Allemagne, France, Hollande, etc.) et en Asie (Chine). Ces investissements pourraient être adaptés pour certains types de production et d'utilisation du biobutanol. Plus récemment, depuis 2011, la conversion d'usines produisant du bioéthanol en usines fabriquant du biobutanol se met en œuvre aux États-Unis d'Amérique (Butamax, Gevo), au Brésil et en Chine. Une telle conversion est attribuée, entre autres, aux propriétés énergétiques du n-butanol supérieures de l'ordre de 30 % par rapport à celles du bioéthanol. En outre, de par son attribut « molécule plateforme », le biobutanol offre un marché de plus grande portée. Toutefois, une telle conversion nécessite des investissements dispendieux (5 millions de dollars et plus par usine de bioéthanol), d'où le besoin d'effectuer une rétroinstallation incrémentale et optimale des infrastructures existantes favorisant la réduction de ces investissements.

La biomasse lignocellulosique représente une matière première alternative d'un grand intérêt, car elle est disponible en grandes quantités et elle est relativement peu coûteuse. Le défi actuel avec ce type de biomasse réside dans les avancées technologiques et la rentabilité de sa production industrielle pour sa conversion en combustible liquide.

### 1.3 La filière des bio-alcools

La filière des « bio-alcools » est constituée de :

- **Le bioéthanol** est obtenu par fermentation de sucres (sucres simples, amidon hydrolysé) par des levures du genre *Saccharomyces*. Le bioéthanol peut remplacer partiellement l'essence. Une petite proportion de bioéthanol peut aussi être ajoutée dans du gazole, mais cette pratique est peu fréquente [3];
- **L'éthyl-tertio-butyl-éther (ETBE)** est un dérivé (un éther) de l'éthanol. Il est obtenu par réaction entre l'éthanol et l'isobutène et est utilisé comme additif à hauteur de 15 % à l'essence en remplacement du plomb. L'isobutène est obtenu lors du raffinage du pétrole;
- **Le biobutanol** (ou alcool butylique) est un alcool produit par fermentation acétonobutylique des sucres provenant de la biomasse [2]. Cette fermentation, connue sous le nom de « ABE » (Acétone, Butanol, Éthanol), utilise, entre autres, la bactérie *Clostridium acetobutylicum*. Après la conversion anaérobie des hydrates de carbone de la biomasse, trois produits sont obtenus : l'acétone, le butanol et l'éthanol. La fermentation « ABE » génère aussi d'autres produits : acides acétique, lactique et propionique, acétone, isopropanol, éthanol, et du dihydrogène. Les bactéries solvantogènes du genre *Clostridium* sont capables de valoriser un grand nombre de sucres différents tels que le glucose, galactose, cellobiose (produit de la dégradation de la cellulose composé de 2 unités de glucose), mannose, xylose et arabinose. Après l'étape de fermentation, le produit obtenu est purifié afin d'obtenir un rendement et une qualité maximale du biobutanol;
- **Le biométhanol** (ou « alcool de bois »), obtenu à partir du méthane est aussi utilisable, en remplacement partiel (sous certaines conditions) de l'essence, comme additif dans le gazole, ou, à terme, pour certains types de piles à combustible.

Ce rapport met l'accent sur le biobutanol comme une molécule chimique servant de base à d'autres produits chimiques (ou encore « molécule plateforme<sup>1</sup> »).

---

1 En anglais, il est commun d'utiliser l'expression « *basic chemical building block* » pour une molécule chimique servant de plateforme à de nombreux dérivés de produits chimiques.

## 2. LE BIOBUTANOL

### 2.1 Questions et problématiques

De multiples questions et problématiques doivent être prises en compte dans l'étude du potentiel de développement de la production du biobutanol, notamment lorsque cette filière est considérée comme une nouvelle alternative à la production du bioéthanol au cours des prochaines années.

Il y a lieu de noter qu'une étude effectuée par le groupe NEXANT a eu pour objectif de répondre aux problématiques suivantes [5] :

- Quels sont les avantages et les inconvénients du biobutanol par rapport au bioéthanol et comment ces avantages se reflètent-ils sur le marché?
- Comment le butanol s'inscrit-il dans les diverses réglementations en vigueur ou futures?
- Quelles sont les technologies développées pour produire de grandes quantités de biobutanol pour le marché de biocarburants?
- Quels sont les indices économiques comparatifs de la production de biobutanol par rapport à celle du bioéthanol et du carburant conventionnel?
- Quelles sont les synergies existantes avec l'industrie du bioéthanol? Est-ce que le biobutanol représente une véritable occasion économique?
- Comment les investisseurs peuvent-ils profiter de la production du biobutanol et de sa mise en marché?

En considérant l'ensemble des problématiques soulevées, quelles sont les recommandations favorables au développement de l'industrie du biobutanol en tant que biocarburant et molécule-plateforme?

## 2.2 Récents projets d'usines de production de biobutanol et marchés visés pour la commercialisation

Les technologies de biotransformation à valeur ajoutée sont relativement nouvelles sur le marché, en particulier dans les applications à grande échelle comme les produits chimiques de base et les carburants. Dans certains cas, les produits biosourcés peuvent être générés tout aussi économiquement que ceux fabriqués à partir de combustibles fossiles, tels que l'acide succinique. Dans d'autres cas, ils sont plus onéreux que ceux issus de la transformation du pétrole, mais cela ne devrait pas durer à jamais et, en même temps, il est important de combler rapidement l'écart de coût autant que possible. Du point de vue des débouchés pour les produits biosourcés et selon les dernières données disponibles, le biobutanol est en train de devenir une molécule-plateforme pour la deuxième génération de bioraffineries utilisant les biomasses lignocellulosiques, car il peut être un produit chimique primaire ou intermédiaire pour de nombreux produits dérivés ainsi que des biocarburants de pointe, qui sont moins affectés par les faibles prix du gaz naturel ou les soubresauts des prix du pétrole.

### 2.2.1 Récents projets d'usines dans le monde

Le faible rendement obtenu du processus de fermentation spécifique et le manque de sensibilisation des décideurs et de l'opinion publique sur les attributs du biobutanol retardent le développement de ce dernier à grande échelle [5, 6]. La production de biobutanol via la fermentation autonome « ABE<sup>2</sup> » de la biomasse lignocellulosique n'est pas encore viable économiquement par rapport au bioéthanol produit à partir du maïs, ou encore par rapport au bioéthanol cellulosique, car de nombreuses incertitudes persistent encore quant à la performance de sa production, en raison, entre autres, de la présence de plusieurs variétés de sucres au sein de cette biomasse. Ces incertitudes découlent, entre autres, de la faible performance des microorganismes commerciaux vis-à-vis du biobutanol.

La commercialisation et la contribution de cette filière au marché des biocarburants et des produits biosourcés à l'horizon 2020 semblent donc limitées, et des innovations technologiques majeures sont nécessaires pour une production efficace de biobutanol à grande échelle et à un prix concurrentiel. Ainsi, plusieurs groupes de recherches affiliés à des entreprises d'envergure internationale se penchent sur ces problématiques et apportent des éléments de réponse à ces enjeux. De nombreux projets sont actuellement réalisés en Chine, aux États-Unis d'Amérique, en France, en Angleterre et en Suisse conduisant à des avancées technologiques importantes dans les voies de production du biobutanol à partir d'amidon de maïs et de résidus agricoles tels que les pailles de céréales.

---

2 ABE : Acétone - Butanol - Éthanol

Par suite d'une association entre le groupe pétrolier « BP » et l'entreprise chimique « DuPont », l'entreprise « Butamax Advanced Biofuels LLC » a été établie en 2009. Elle a pour but la production de biobutanol, et une première usine de démonstration est actuellement en cours de construction en Angleterre [6]. Depuis 2009, Butamax Advanced Biofuels opère une unité à petite échelle au Delaware (États-Unis d'Amérique) produisant jusqu'à 20 000 litres par année. Une partie de la flotte de véhicules officiels des Jeux olympiques d'été de Londres de 2012 fut alimentée avec un mélange constitué de 76 % d'essence régulière et de 24 % de biobutanol.

Gevo WhitePaper, une entreprise américaine installée au Minnesota, s'est également lancée dans la construction d'une usine de démonstration pour l'horizon 2015 produisant jusqu'à 68 millions de litres par année [7]. Ce projet est temporairement suspendu en raison de poursuites judiciaires entre cette entreprise et Butamax Advanced Biofuels. En 2011, l'entreprise avait comme objectif de convertir une usine d'éthanol existante pour la production de biobutanol [11]. La production de biobutanol pourrait être intégrée au sein d'usines d'éthanol, car elle utilise les mêmes matières premières et des procédés de production similaires, en l'occurrence la fermentation [8]. Ce type de scénario semble être une voie potentielle pour le développement de cette filière en Belgique afin de diminuer les investissements liés à l'implantation à l'échelle industrielle. En 2010, leur estimation montrait que les coûts de production s'élevaient à 1,64 €/L soit environ 2,40 \$ CA/L (année de référence : 2014).

Au Royaume-Uni, Green Biologics a également développé un nouveau procédé de fermentation pour la production du biobutanol à base de souches microbiennes génétiquement modifiées [6]. Cette avancée technologique devrait se traduire par une amélioration substantielle de la viabilité économique de la fermentation et pourrait permettre la production plus efficace à grande échelle du produit Butafuel™ de Green Biologics.

En septembre 2008, Green Biologics a signé un accord avec Laxmi Bio Industries pour construire une usine commerciale de production de biobutanol en Inde. L'entreprise travaille également avec une nouvelle génération de producteurs de biobutanol en Chine.

En janvier 2012, Green Biologics Limited a annoncé une fusion avec Butylfuel™ Inc., (États-Unis d'Amérique). La nouvelle entreprise opérera sous le nom Green Biologics dont le siège est au Royaume-Uni, mais avec une forte présence opérationnelle et orientation commerciale aux États-Unis d'Amérique [6].

En février 2012, il a été annoncé que la garde côtière américaine a collaboré avec le laboratoire national Oak Ridge (US DOE) pour tester des mélanges de carburants à base de butanol pour les navires.



D'autres entreprises développent des technologies pour la production du biobutanol : Cobalt Technologies Biofuels (Californie, États-Unis d'Amérique) qui opère une usine pilote depuis 2010 produisant jusqu'à 20 000 litres de biobutanol par année, Tetravita Bioscience (États-Unis d'Amérique), et METabolic EXplorer (France).

En mars 2012, il a été annoncé qu'Albermale fabriquera du combustible *biojet* (carburacteur) à partir de biobutanol fourni par Cobalt Technologies Biofuels, en utilisant la technologie *Naval Air Warfare Center Weapons Division (NAWCWD)* [6].

Cobalt Technologies Biofuels et Rhodia ont formé un partenariat pour développer une usine de démonstration au Brésil pour convertir la bagasse de canne à sucre et d'autres matières premières non alimentaires en biobutanol [6].

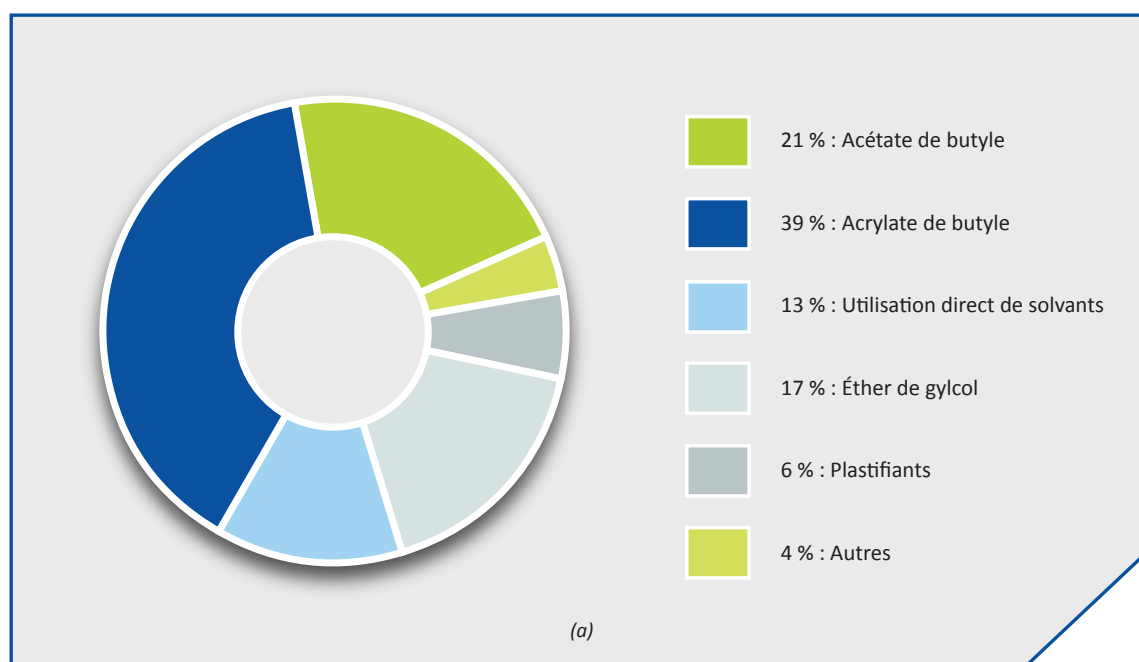
En Suisse, Butalco GmbH développe de nouveaux procédés de production du biobutanol à partir de levures génétiquement optimisées avec des partenaires spécialisés dans les technologies de prétraitement de biomasse.

En Chine, depuis 2008, l'entreprise Cathway Industrial Biotech, installée à Shanghai, produit commercialement du biobutanol à partir de l'amidon de maïs. Sa production annuelle a atteint 80 millions de litres en 2013. Des activités de R-D sont en cours au sein de cette entreprise pour la production de biobutanol à partir de résidus lignocellulosiques. Un des défis technologiques est le comportement instable du milieu microbien lors de la fermentation de biomasses lignocellulosiques comparée à celle d'amidon de maïs. Un tel comportement affecte le mécanisme de fermentation et, par conséquent, le rendement et la pureté du biobutanol. Cela se produit essentiellement en raison de la présence d'inhibiteurs de fermentation (tels les furfurals) et de mélange de sucres pouvant induire des effets synergiques et antagonistes. Cathway Industrial Biotech est actuellement reconnue comme la plus grande entreprise au monde productrice de biobutanol.



## 2.2.2 Les marchés visés pour la commercialisation

Le marché mondial annuel du n-butanol est estimé à 3 millions de tonnes, correspondant à une valeur marchande d'environ 5,7 milliards de dollars américains (2009 – année de référence). L'importance de la demande mondiale de butanol par application et par région est représentée dans les **Figures 1a et 1b**. Jusqu'à 39 % de butanol est utilisé pour produire des acrylates de butyle largement utilisés comme polymères pour la production de peintures au latex, de laques et de revêtements industriels [5]. La croissance annuelle prévue est de 4,7 % (**Figure 2**). Jusqu'à 38 % de butanol est utilisé pour produire les acétates de butyle et d'éthers de glycol utilisés dans des revêtements vinyliques, cellulosiques, époxydiques et uréthaniques. Globalement, 60 % de la demande de butanol est axée sur l'acrylate de butyle et l'acétate de butyle. La Chine représente 34 % des principaux marchés et régions productrices de butanol [5]. L'Amérique du Nord correspond à 24 % [5]. Présentement, le processus de fermentation pour la fabrication du biobutanol n'est économiquement viable qu'à partir de la transformation de l'amidon de maïs si le n-biobutanol est vendu comme produit de première qualité sur le marché des produits chimiques.



**Figure 1a : Données issues du rapport de Nexant (année de référence 2010)  
(adapté de [5]) : Demande mondiale par application**



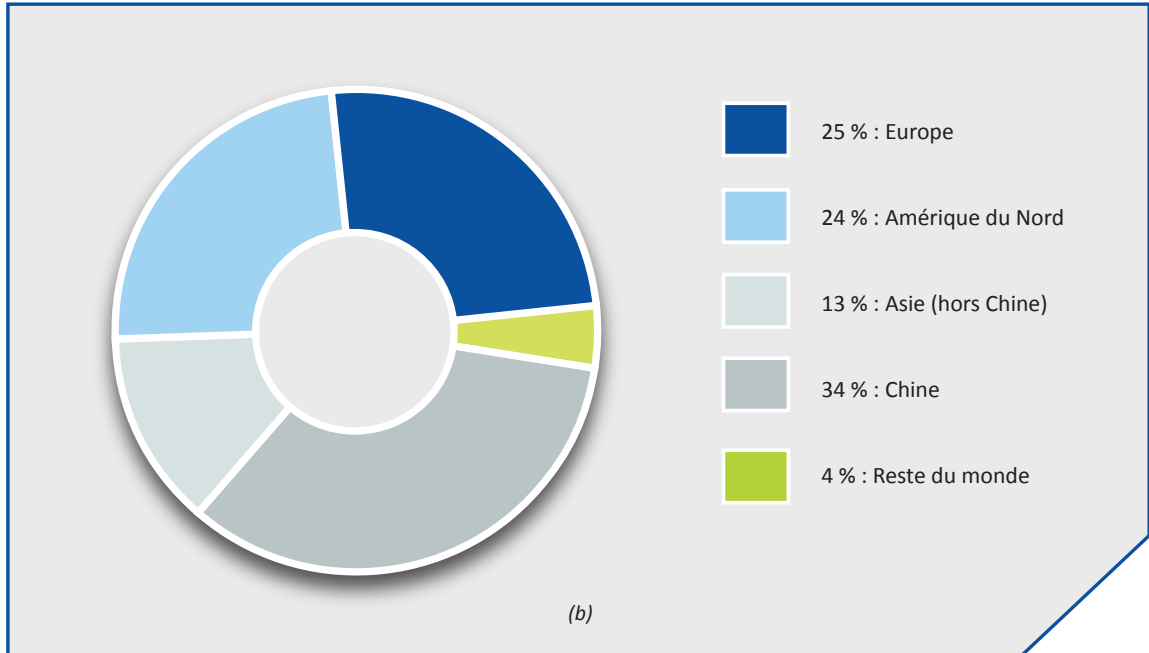


Figure 1b : Données issues du rapport de Nexant (année de référence 2010) (adapté de [5]) : Demande mondiale par région

La **Figure 2** présente la portée du marché désagrégée selon l'utilisation du biobutanol.

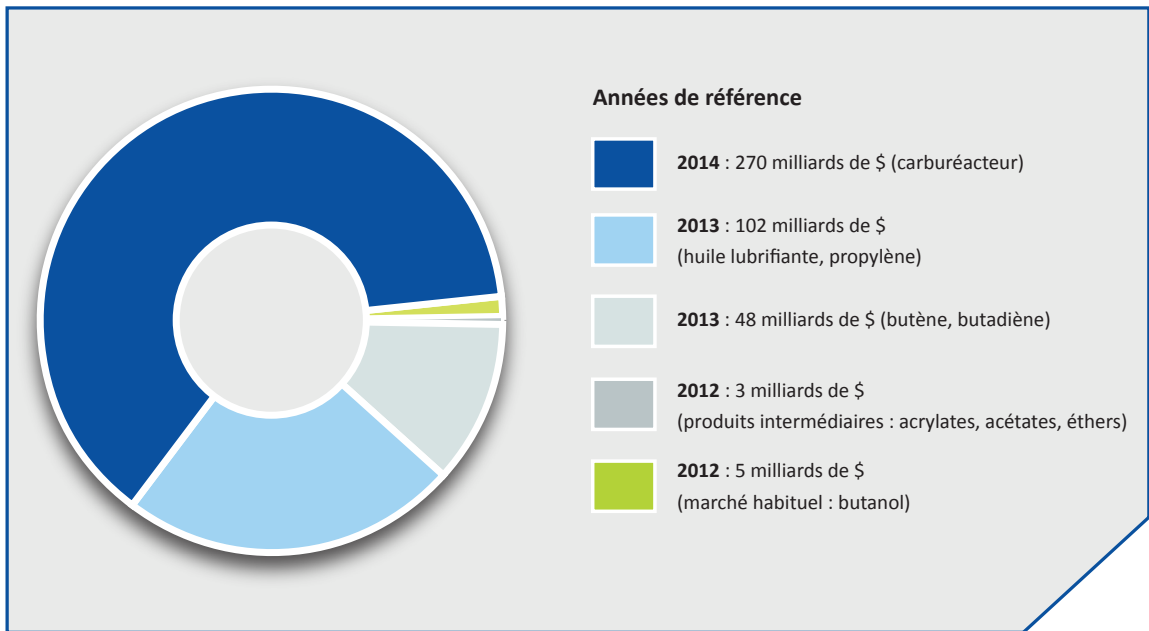
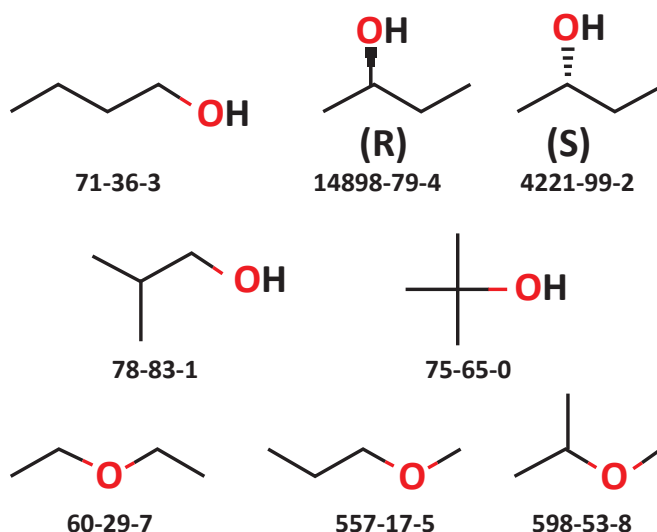


Figure 2 : Potentiel de ventes du biobutanol sur divers marchés

## 2.3 Les propriétés physiques et chimiques du biobutanol et comparaison au bioéthanol

### 2.3.1 Le butanol et ses isomères

Le butanol a pour formule brute :  $C_4H_{10}O$ . Cette formule brute constitue 8 isomères.



Les isomères de butanol de formule brute  $C_4H_{10}O$  sont :

- butane-1-ol ou n-butanol, numéro CAS 71-36-3
- butane-2-ol, numéro CAS 78-92-2 et 15892-23-6, mélange racémique des énantiomères
- (S)-(+)-2-butanol, numéro CAS 4221-99-2
- (R)-(-)-2-butanol, numéro CAS 14898-79-4
- 2-méthylpropane-1-ol ou isobutanol, numéro CAS 78-83-1
- 2-méthylpropane-2-ol ou ter-butanol, numéro CAS 75-65-0
- éthoxyéthane ou diéthyléther, numéro CAS 60-29-7
- méthoxypropane ou méthylpropyl éther, numéro CAS 557-17-5
- 2-méthoxypropane ou méthylisopropyl éther, numéro CAS 598-53-8

Seulement trois isomères du butanol ont une importance commerciale : le n-butanol, l'isobutanol et le tertio-butanol. Ils ont de multiples utilisations dans des produits industriels et de consommation. Le marché du n-butanol et de l'isobutanol représente plus de 11 milliards de \$ CA. Ces deux isomères peuvent être produits par fermentation à partir de ressources renouvelables et sont commercialisés en tant que biobutanol.

**Tableau 1 : Principales applications des isomères du butanol**

APPLICATIONS DU N-BUTANOL	APPLICATIONS DE L'ISOBUTANOL	APPLICATIONS DU TERTIO-BUTANOL
<ul style="list-style-type: none"> <li>• La production intermédiaire de :               <ul style="list-style-type: none"> <li>» l'acrylate de butyle</li> <li>» l'acétate-butyle</li> <li>» le phtalate de dibutyle</li> </ul> </li> <li>• L'extraction par solvant de :               <ul style="list-style-type: none"> <li>» antibiotiques</li> <li>» hormones</li> <li>» vitamines</li> </ul> </li> <li>• Les ingrédients de parfums</li> <li>• Le dégraissage et solutions de nettoyage</li> <li>• Hydrofuge</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Solvant pour les peintures</li> <li>• Ingrédient pour les encres</li> <li>• Additif à l'essence</li> <li>• Précurseur de dérivés d'ester</li> <li>• Réducteur de viscosité dans la peinture</li> <li>• Agent de polissage pour automobile et additif de nettoyant de peinture</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ingrédient de parfum</li> <li>• Additif dans l'essence</li> <li>• Ingrédient dans les dissolvants de peinture</li> <li>• Solvant</li> <li>• La synthèse intermédiaire de :               <ul style="list-style-type: none"> <li>» méthyl tertio-butyl éther (MTBE)</li> <li>» éthyl tertio-butyl éther (ETBE)</li> <li>» l'hydroperoxyde de tertio-butyle (TBHP)</li> </ul> </li> </ul>

### 2.3.2 Les propriétés du n-butanol

Le biobutanol visé dans ce rapport correspond au n-butanol. Certaines propriétés du biobutanol telles que son pouvoir calorifique, sa tension de vapeur plus faible et sa moindre miscibilité dans l'eau, le rendent plus attrayant que l'éthanol pour une incorporation dans les essences. Le **tableau 2** présente les caractéristiques physico-chimiques du biobutanol ( $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{-OH}$ ) [8].

**Tableau 2 : Caractéristiques physico-chimiques du biobutanol**

FORMULE CHIMIQUE	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$
Point d'ébullition (°C)	118 (versus 78 °C pour le bioéthanol)
Point d'éclair ou de vaporisation (°C)	35
Solubilité dans l'eau (g/L)	63,2
Pouvoir calorifique Inférieur (MJ/L)	29,2 (versus 32,0 MJ/L pour l'essence et 19,6 MJ/L pour le bioéthanol)
Pouvoir calorifique Inférieur (MJ/Kg)	33,4
Température d'auto-inflammation (°C)	343
Masse volumique (kg/L)	0,81
Indice d'octane	96

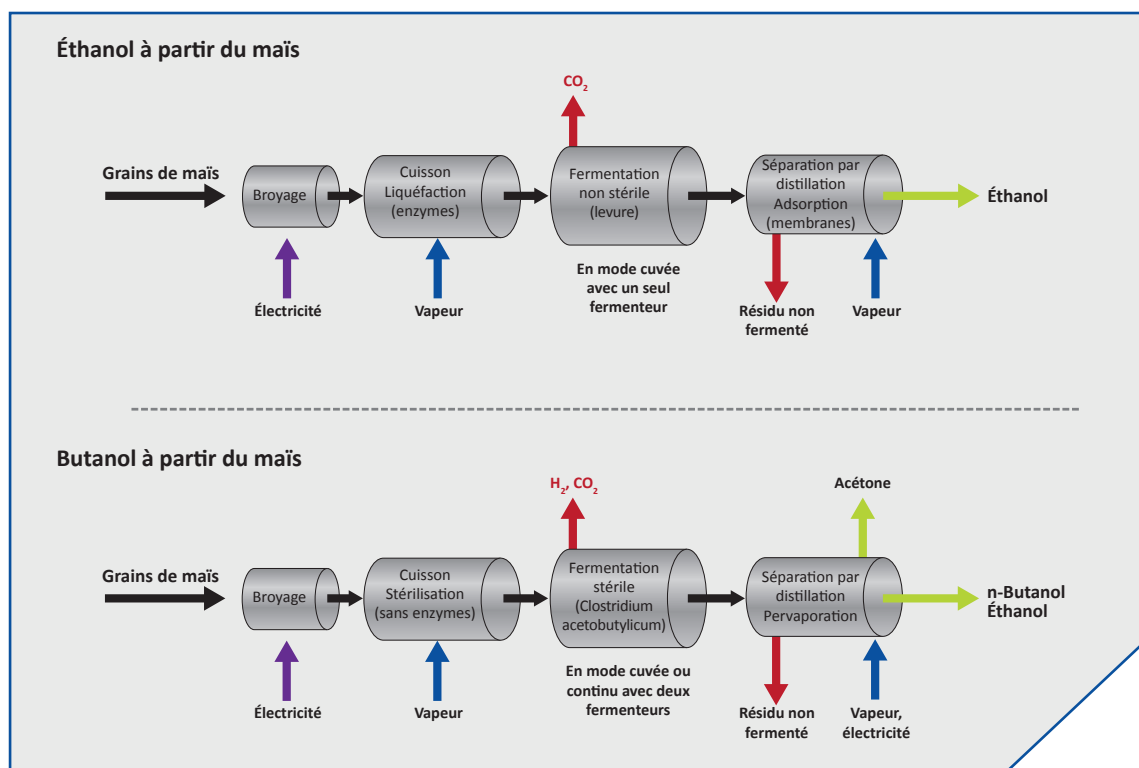
Le biobutanol peut être utilisé comme biocarburant pour alimenter les voitures et autres véhicules. Tel que le montre le **tableau 3**, le biobutanol, comparé au bioéthanol, fournit en moyenne 25 % plus d'énergie par unité de volume, autrement dit, plus d'autonomie. Le biobutanol peut également être mélangé à l'essence à des niveaux beaucoup plus élevés que le bioéthanol sans aucune modification du moteur nécessaire. Ceci est en raison de ses propriétés physiques qui sont plus proches de l'essence. Il a une pression de vapeur inférieure, ce qui le rend plus sûr pour le stockage et la manipulation.

Le biobutanol possède plusieurs caractéristiques qui en font un composant de biocarburant très attrayant. Le **tableau 3** présente ces divers avantages et les propriétés de ce biocarburant :

**Tableau 3 : Propriétés et avantages du biobutanol**

PROPRIÉTÉS	AVANTAGES ET COMPARAISON AU BIOÉTHANOL
Densité énergétique plus proche de celle de l'essence	Contrairement au bioéthanol, moins de compromis sur l'économie de carburant pour le consommateur. La quantité de biobutanol mélangé à de l'essence régulière est supérieure à celle utilisée dans les mélanges essence-bioéthanol. L'essence régulière peut même être remplacée à 100 % par le biobutanol.
Faible pression de vapeur	Peut être facilement ajouté à l'essence conventionnelle sans apporter la moindre modification au moteur à explosion.
Pas de nécessité pour les automobiles de faire des compromis sur la performance pour répondre aux réglementations environnementales	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Il peut être utilisé à des concentrations plus élevées dans les mélanges comparativement au bioéthanol et ceci, sans qu'il soit nécessaire d'adapter les véhicules.</li> <li>• Les spécifications relatives aux carburants aux États-Unis d'Amérique permettent, par exemple, que le biobutanol soit mélangé à hauteur de 16 % en volume et plus par rapport à 10 % en volume de bioéthanol, et ceci, sans avoir à faire de compromis sur la performance, la durabilité, l'économie de carburant ou les émissions de GES.</li> </ul>
Les mélanges biobutanol-essence sont moins sensibles à la séparation en présence d'eau que les mélanges éthanol-essence	Permet d'utiliser l'infrastructure de distribution existante de l'industrie de mélange des carburants sans avoir à effectuer des modifications dans les procédés de mélange, les réservoirs de stockage ou les pompes des stations d'essence.

La **Figure 3** illustre une comparaison des flux de matière et d'énergie générés par le procédé de transformation du maïs en bioéthanol ou en biobutanol.



**Figure 3 : Schémas de production du bioéthanol vs biobutanol à partir de la fermentation du maïs**

*Du fait que le biobutanol est un meilleur biocarburant que le bioéthanol, plusieurs projets actuels visent à évaluer la rentabilité d'usines de biobutanol en remplacement des usines de bioéthanol. En septembre 2013, Gevo avait annoncé le démarrage de la première usine de démonstration du biobutanol au monde issue de la transformation d'une usine existante produisant du bioéthanol. Cette adaptation réussie représente une voie prometteuse pour la production de biobutanol à moindre coût du fait de l'exploitation optimale d'une infrastructure existante [8].*

### 3. LES SUBSTRATS POUR LA PRODUCTION DE BIOBUTANOL

Le biobutanol peut être fabriqué à partir de divers types de biomasse. Tous les sucres fermentescibles (glucose, xylose, mannose, saccharose, etc.) peuvent être transformés en mélange ABE (acétone-butanol-éthanol) par fermentation. Ces sucres sont présents dans un état plus ou moins polymérisé dans de nombreuses espèces du monde végétal comme la betterave à sucre, la canne à sucre, le blé, le maïs, la pomme de terre, mais également présents dans la biomasse lignocellulosique telle que la paille de blé, les tiges de maïs, les plantes à croissance rapide (saule, panic érigé, miscanthus, etc.) ou encore la biomasse forestière (bois, écorces, copeaux, résidus des récoltes forestières, etc.).

Les analyses économiques indiquent que le substrat de fermentation est l'un des facteurs les plus importants influençant le coût de production du biobutanol. Le maïs et la mélasse étaient les substrats primaires pour la production d'ABE avant les années 1950. Toutefois, afin de rendre le processus plus durable et de ne pas faire concurrence aux besoins alimentaires par l'utilisation de tels substrats, des programmes de recherches ont commencé à développer des micro-organismes qui peuvent hydrolyser efficacement l'amidon et les substrats lignocellulosiques [9].

#### 3.1 Les sources de sucres de première génération

Les deux plus importantes cultures de sucres sont les cannes à sucre (*Saccharum spp.*) et les betteraves à sucre (*Beta vulgaris*), dans lesquelles le sucre représente 12 à 20 % du poids sec de la plante. De plus petites cultures commerciales de sucre comprennent les dattiers (*Phoenix dactylifera*), le sorgho (*Sorghum vulgare*), et les érables à sucre (*Acer saccharum*). Dans cette partie, nous allons également envisager la possibilité d'utiliser le sucre contenu dans la sève de l'érable à sucre (*Acer saccharum*) au Québec.

##### 3.1.1 Canne à sucre

La canne à sucre contient une très forte teneur en saccharose. C'est l'herbe récoltée pour la production de sucres [17]. La mélasse est un résidu sirupeux de couleur foncée obtenue à partir de la canne à sucre après extraction de tout sucre commercialement rentable. C'est aussi le principal sous-produit d'une raffinerie de sucre. La composition de la mélasse de canne à sucre varie en fonction de la localité, de la variété de la canne, du caractère du sol, du climat et de la méthode de traitement. La concentration en sucres dans la mélasse est d'environ 50-66 % en poids [10]. En moyenne, un champ représente 100 tonnes de cannes par hectare ou 15 tonnes de sucre par hectare. Un moissonneur qualifié peut couper en moyenne 500 kg de canne à sucre en une heure.



La mélasse est l'une des sources de carbone les moins chères du marché :

- Elle est relativement facile à manipuler lors de la fermentation (sous forme liquide, la mélasse peut être pompée);
- Le moût de mélasse est relativement facile à stériliser.

### 3.1.2 Betterave sucrière

La betterave à sucre se développe largement aux États-Unis d'Amérique, et est produite principalement dans les États du Dakota et du Minnesota. Les autres États produisant de grandes quantités de betteraves sucrières sont l'Idaho, la Californie, le Michigan, le Nebraska, le Wyoming, le Montana, le Colorado et le Texas. La betterave à sucre peut se développer dans une grande variété de sols. Elle produit du sucre dès la première année de plantation afin de passer l'hiver, et produit des fleurs et des graines lors de la seconde année. C'est donc au printemps qu'elle est semée, et la première récolte se fait en automne, voire presque en hiver. La betterave sucrière conserve du sucrose dans ses bulbes racinaires, ce qui lui donne une forte ressemblance au panais.

Une betterave mature contient 17 % de son poids en sucre, mais cette valeur peut varier selon la variété de betterave, les conditions saisonnières et le lieu de plantation. Ceci correspond substantiellement à une teneur en sucrose plus élevée que dans une canne à sucre mature. Malgré cet attribut, les rendements de betterave par hectare sont moindres que ceux des cannes à sucre, avec une production de seulement 7 tonnes par hectare.

La betterave à sucre demande plus d'énergie pour produire du sucre que la canne à sucre, parce que, contrairement à cette dernière, la betterave à sucre n'a pas de sous-produit comme la bagasse qui peut être brûlée pour produire de l'énergie. Cependant, les betteraves à sucre génèrent d'autres sous-produits qui sont utilisés dans l'alimentation animale.

Plusieurs études ont été consacrées à l'évaluation technico-commerciale du procédé de production du bioéthanol à partir de cette ressource [11, 12].

### 3.1.3 L'amidon

Les substrats sources d'amidon tels que le maïs, le manioc, la pomme de terre ou encore la patate douce ont également été utilisés pour la production de l'**ABE** (Acétone-Butanol-Éthanol), avant les années 1950 [9]. Cette industrie s'est rapidement développée en Chine et a connu un essor considérable [13]. Le rendement de production de biobutanol à partir de sources d'amidon s'élève à 35-37 % avec un rapport volumique de **A:B:E** égal à 3:6:1, et un rapport volumique de  $\text{CO}_2:\text{H}_2$  égal à 60:40.

L'utilisation de l'amidon pour la production de solvants implique un processus en deux étapes : (a) le prétraitement de l'amidon par l' $\alpha$ -amylase en oligosaccharides et l'hydrolyse des oligosaccharides par des enzymes telles que la glucoamylase ou l'amyloglucosidase en glucose, et (b) la fermentation subséquente du glucose [14].

Cependant, il est essentiel de rendre le procédé plus écologique et socialement viable, et de trouver une alternative à l'utilisation des cultures vivrières comme substrats. Dans cette optique, des programmes de R-D ont été mis en œuvre pour l'étude des micro-organismes pouvant accroître les performances de l'hydrolyse de l'amidon de maïs et des biomasses lignocellulosiques [9].

### 3.1.4 Autres sources de sucres

#### Le dattier

Le dattier est un palmier, substrat source du « bioéthanol arabe », comme aime à le définir Oasis Ltd. [15]. Il présente des caractéristiques à même de concurrencer les autres produits. Selon l'article de presse, le volume de production avoisine les 280 litres par tonne de dattes contre 116 litres par tonne de betteraves et 75 litres par tonne de canne à sucre. La teneur en sucre par hectare est plus importante dans les dattes : 90 tonnes contre 60 tonnes pour la betterave et 15-20 tonnes pour la canne à sucre [16].

#### Le sorgho

Le sorgho (*Sorghum bicolor*) est avant tout une culture céréalière. En revanche, le sorgho à sucre est utilisé essentiellement pour nourrir le bétail. Son taux élevé de photosynthèse produit des tiges feuillues pouvant atteindre 5 mètres de haut qui sont excellentes pour l'ensilage. Le sorgho est un genre de céréales regroupant environ 20 espèces d'herbes, d'origines tropicales et subtropicales, des régions de l'Afrique de l'Est. Une espèce est également originaire du Mexique. Cette plante est aussi cultivée dans le Sud de l'Europe, en Amérique centrale et dans le Sud de l'Asie.

Du sucre peut être extrait des graines, mais comme pour le dattier, cela n'est fait que localement à une petite échelle.

## L'érable à sucre

Le sucre d'érable (*Acer saccharum*), produit en Amérique du Nord depuis des siècles, est essentiellement utilisé en tant que sirop d'érable partiellement raffiné. Le Canada et les États-Unis sont les deux seuls pays producteurs de sirop d'érable au monde. Le Québec compte à lui seul 75 % du sirop d'érable produit mondialement. L'industrie acéricole, avec ses 6 840 exploitations et ses 43 millions d'entailles en 2010, a généré près de 4 000 emplois directs et indirects au Québec. En 2014, la récolte de sirop d'érable au Québec a été supérieure de 23 % à celle de 2010, soit l'équivalent de 52 000 tonnes comparativement aux 40 000 tonnes en 2010 [17].

Le sucre d'érable contient principalement les sucres simples : sucrose, appelé aussi saccharose ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ), et glucose ( $C_6H_{12}O_6$ ). Il faut 40 litres d'eau d'érable pour obtenir un seul litre de sirop d'érable!

La sève d'érable est une solution de sucre principalement diluée dans l'eau, avec des traces d'autres substances, notamment des acides organiques, des acides aminés libres, des protéines, des minéraux et des composés phénoliques. Bien que les proportions soient quelque peu variables, la sève est normalement composée de 95-99 % d'eau et de 1-5 % de sucre [18]. Le principal sucre trouvé intact dans la sève est le sucrose, qui représente de 96 à 99 % du sucre total présent (**tableau 4**).

**Tableau 4 : Composition en sucres (% masse anhydre) de la fraction solide de la sève d'érable à sucre [26]**

SUCROSE	96-99 %
Polysaccharides	0-0,5 %
Oligosaccharides	0-0,02 %
Glucose	0-0,17 %
Fructose	0-0,10 %
Québrachitol	0-0,15 %
Autres	0-0,67 %

La concentration totale des sucres dans la sève varie en raison de plusieurs facteurs. La variabilité entre les arbres individuels peut être assez importante en raison des différences génétiques, du taux de croissance et de la densité de la couronne. Toutefois, le classement d'un arbre par rapport à ses voisins tend à rester relativement constant à la fois au sein d'une saison et d'une saison à l'autre.

Pour considérer la possibilité d'une production rentable de biobutanol à partir de l'eau d'érable, tout en évitant d'affecter l'utilisation alimentaire du sirop d'érable, il faudrait envisager la récupération des récoltes de qualité inférieure ou déclassées. La production annuelle du Québec est très variable, selon la sévérité des aléas climatiques. Cette variabilité de la production est déstabilisatrice pour les prix et les inventaires. Un plan conjoint est administré depuis 1990 par la Fédération des producteurs acéricoles du Québec (FPAQ) afin de pallier l'impact de cette variabilité [18]. La FPAQ est devenue l'agent de vente exclusif des producteurs en 2001. Elle impose un contingentement de la production depuis 2004. Un rapport d'un groupe d'analyse pour la régie des marchés agricoles et alimentaires du Québec publié en 2005 mettait en évidence l'objectif de réduire à 10 millions de litres des stocks invendus des 21 millions de litres qui se sont accumulés depuis 1999. Ces stocks invendus pourraient alors être considérés pour la conversion en bio-alcool ainsi que les érables non entaillés.

## 3.2 Les sources de sucres de deuxième génération

La biomasse lignocellulosique est constituée des trois principales fractions que sont la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. La production de biobutanol consiste à récupérer le maximum de sucres issus à la fois de la cellulose et de l'hémicellulose par hydrolyse ou toute autre forme de prétraitement, puis de fermenter ces sucres en ABE (acétone, butanol, éthanol). Ils peuvent représenter jusqu'à 70 % de la biomasse lignocellulosique [19]. Considérant le fait que la matière première représente une part significative de l'ensemble des coûts du procédé, un processus de fermentation économiquement rentable nécessiterait une conversion rapide et efficace de tous les sucres présents. La biomasse lignocellulosique peut être scindée en deux familles : la biomasse agricole et la biomasse forestière.

### 3.2.1 La biomasse agricole

Les usines russes ont été les premières à utiliser les déchets agricoles hydrolysés (par exemple : les déchets de chanvre, les épis de maïs et les coques de tournesol) pour la fermentation de type ABE. De plus, ces usines pouvaient fonctionner avec un mélange de farine d'amidon, de déchets agricoles et de mélasse.

Les substrats lignocellulosiques, en particulier les déchets agricoles, ont un contenu en sucres de plus de 80 %. La biomasse agricole est considérée comme étant la source ayant le plus grand potentiel pour la fermentation de type ABE en raison de sa grande disponibilité, de son faible coût et de sa composition attrayante en sucres. En effet, la biomasse agricole est composée de 28 à 40 % de cellulose, de 25 à 38 % d'hémicellulose et de 12 à 18 % de lignine. La fraction cellulosique est constituée exclusivement de glucose (hexose, soit des sucres en C6), tandis que la fraction hémicellulosique est constituée principalement de pentoses (xylose et arabinose, soit des sucres en C5).

### Exemple : Production d'ABE à partir de sucres contenus dans la paille de blé [29]

La composition chimique de la paille de blé est de 35 à 40 % de cellulose, de 20 à 30 % d'hémicellulose, et une faible teneur en lignine (< 20 %).

Selon l'étude de Qureshi et coll. [20], en utilisant 48,9 g/L de glucose (sucre initial 62,0 g/L), la fermentation en présence du *Clostridium beijerinckii* permet de produire 20,1 g/L d'ABE avec une productivité et un rendement respectivement de 0,28 g/(L.h) et 0,41. Dans une expérience similaire, où on utilise la paille de blé comme substrat (60,2 g/L sucres totaux obtenus par hydrolyse de 86 g/L paille de blé), on obtient 25,0 g/L d'ABE avec une productivité et un rendement respectivement de 0,60 g/(L.h) et 0,42.

### 3.2.2 La biomasse forestière

Pour favoriser la biodiversité et répondre aux besoins en bioénergie sur le plan local et régional tout en assurant une gestion durable des forêts, la biomasse forestière constitue une composante importante en ce qui concerne l'approvisionnement en matières premières pour le développement futur de la bioéconomie. La biomasse forestière présente de nombreux avantages en matière de disponibilité, de production, de récolte, de stockage et de transport par rapport à la biomasse agricole pour toute forme de bioconversion. Elle se différencie de la biomasse agricole par une teneur en lignine plus importante. Sa composition en cellulose, en hémicellulose et en lignine, ainsi que la structure chimique de ces constituants, dépend de leur catégorie (feuillue *versus* résineuse). Les arbres feuillus sont constitués de 40-55 % de cellulose, de 24-40 % d'hémicellulose et de 18-25 % de lignine, tandis que les arbres résineux sont composés de 45-50 % de cellulose, de 25-35 % d'hémicellulose et de 25-35 % de lignine. Ces deux catégories se différencient également par la structure de la lignine et de l'hémicellulose. Les glucuronoxylanes (xylose et acide glucuronique) sont les constituants majeurs des hémicelluloses des arbres feuillus, tandis que les glucomannanes (mannose et glucose) sont des hémicelluloses issues des arbres résineux.



### 3.2.3 Composition chimique de différentes biomasses lignocellulosiques au Québec

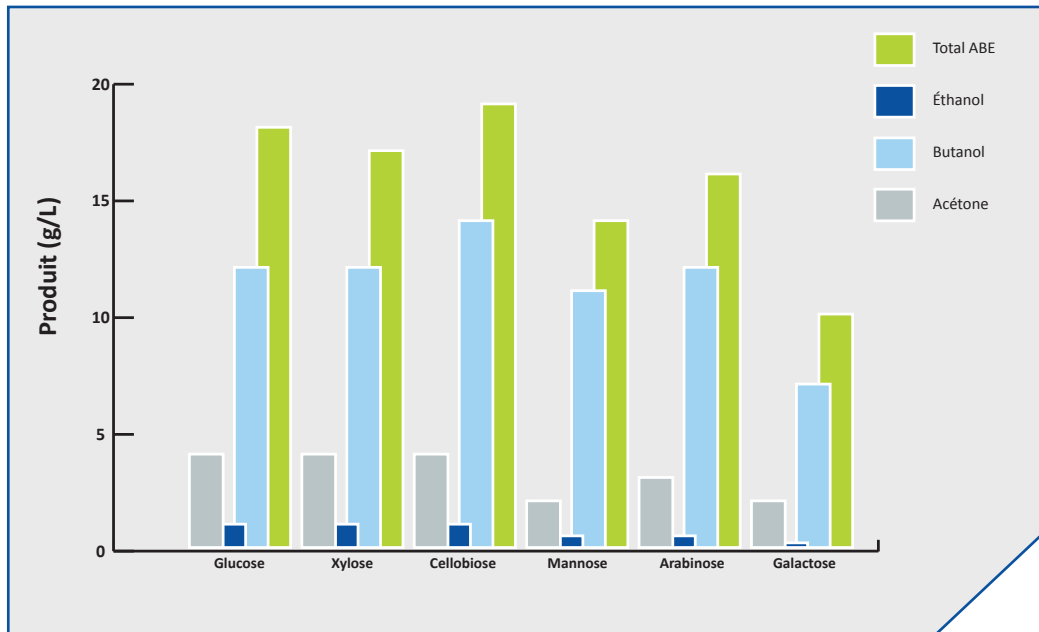
Le **tableau 5** résume la composition chimique de différentes biomasses lignocellulosiques du Québec.

**Tableau 5 : Composition chimique de différentes biomasses au Québec**

ESSENCES	Composition initiale de différentes biomasses au Québec (%-massique)						
	Glucane	Xylane	Galactane	Arabinane	Mannane	Lignine	Autres (extractibles, cendres et silice)
Épinette noire	44,0	6,0	2,0	1,5	9,4	30,0	7,1
Épinette blanche	45,0	9,1	1,2	1,5	11,0	27,0	5,2
Sapin baumier	46,0	6,4	1,0	0,5	12,0	29,0	5,1
Pin gris	46,0	7,1	1,4	1,4	10,0	29,0	5,1
Pin blanc	45,0	6,0	1,4	2,0	11,0	29,0	5,6
Pin rouge	42,0	9,3	1,8	2,4	7,4	29,0	8,1
Érable à sucre	52,0	15,0	0,0	0,8	2,3	23,0	6,9
Érable rouge	46,0	19,0	0,6	0,5	2,4	24,0	7,5
Bouleau blanc	43,0	26,0	0,6	0,5	1,8	19,0	9,1
Bouleau jaune	47,0	20,0	0,9	0,6	3,6	21,0	6,9
Peuplier	45,9	16,7	0,6	0,5	1,2	23,0	12,1
Peuplier hybride DN34	43,7	17,4	0,6	0,6	2,9	23,9	10,9
Saule	41,4	15,0	2,3	1,2	3,2	26,4	10,5
Canne de maïs	37,5	21,7	1,6	2,7	0,6	19,0	16,9
Panic érigé	34,2	22,8	1,4	3,1	0,3	19,0	19,2
Paille de blé	32,1	19,5	1,1	2,8	0,6	19,0	24,9
Chanvre	51,0	14,3	0,7	1,3	1,5	14,5	16,7
Paille de triticale	43,5	17,7	0,0	2,3	0,0	17,0	19,5
Miscanthus	44,0	21,0	0,0	0,0	0,0	19,0	16,0

### 3.2.4 Rendement de production d'ABE en g/L par type de sucres après fermentation par *Clostridium beijerinckii*

La **Figure 4** adaptée de l'étude menée par Ezeji et coll. [20] propose les rendements en ABE obtenus pour différents sucres, pris séparément [28].



**Figure 4 : Production en g/L d'ABE à partir de sucres individuels après fermentation en présence de *Clostridium beijerinckii* BA101 [20]**

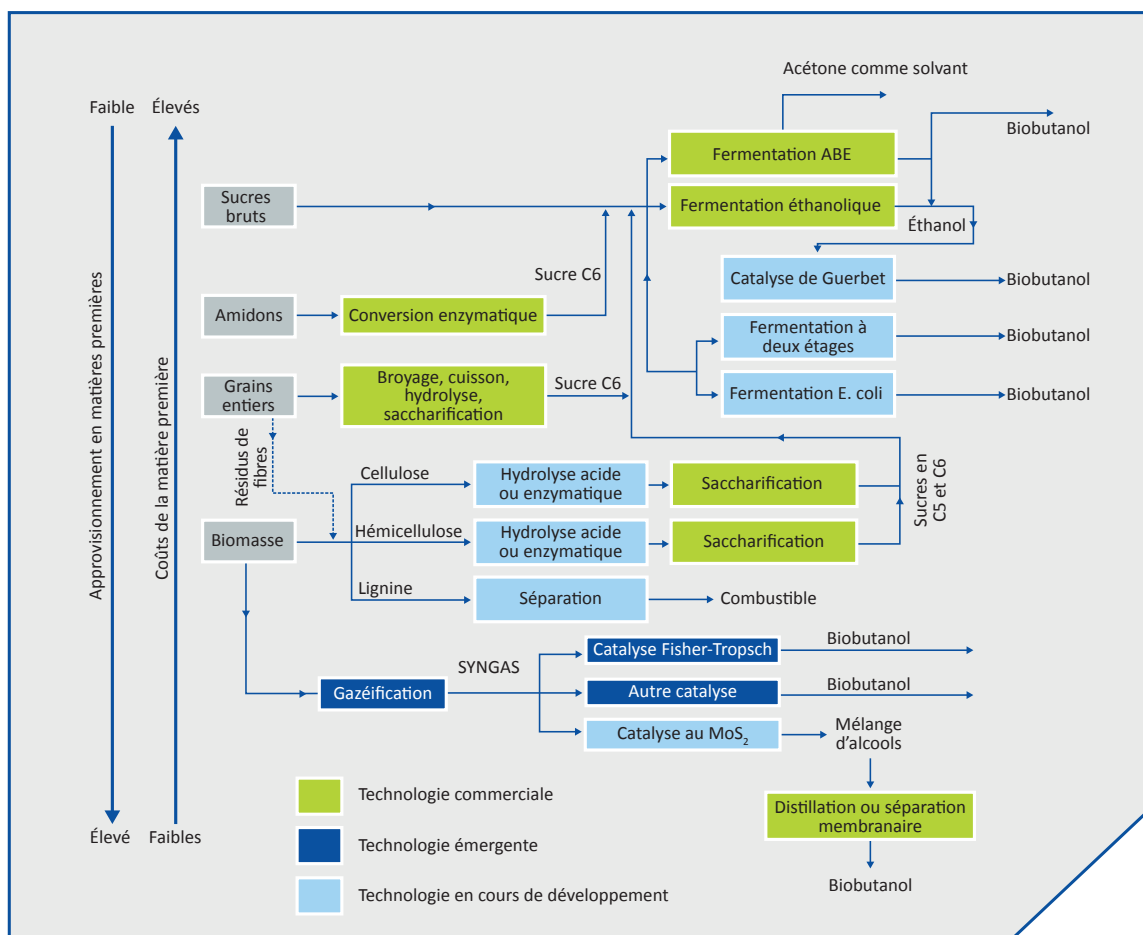


## 4. TECHNOLOGIES DE PRÉTRAITEMENT

La **Figure 5**, extraite et adaptée du rapport publié par Nexant [5], présente sommairement les enjeux technologiques vis-à-vis des substrats considérés pour la production du biobutanol.

### 4.1 Problématique

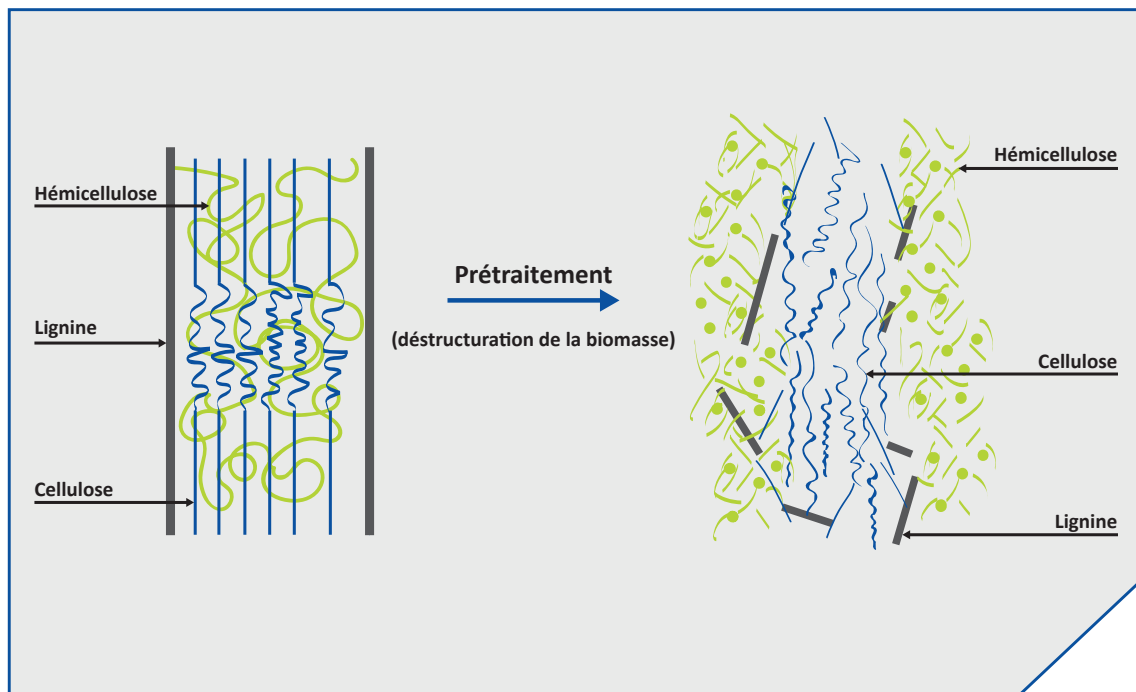
Contrairement à la première génération de matière première, la biomasse lignocellulosique présente un caractère récalcitrant vis-à-vis des micro-organismes. En effet, elle n'est pas directement accessible aux enzymes, et doit subir au préalable une phase de prétraitement, dont l'objectif est d'améliorer l'efficacité de l'hydrolyse enzymatique de la cellulose et des hémicelluloses riches en sucres fermentescibles. Actuellement, les efforts sont axés sur le développement de procédés de prétraitement viables économiquement pour améliorer les rendements en sucres fermentescibles, en tenant compte des consommations d'énergie qui leur sont associées, tout en considérant la maturité relative des technologies disponibles.



**Figure 5 : Technologies commerciales, émergentes et en cours de développement pour la production du biobutanol et corrélation avec le type de ressource et sa disponibilité (adapté de [5])**

L'hydrolyse enzymatique des matières lignocellulosiques sans prétraitement est peu efficace : le rendement théorique est généralement de l'ordre de 20 % et moins. La plupart des méthodes de prétraitement modifient la structure physique et chimique de la biomasse lignocellulosique et améliore l'hydrolyse enzymatique pour la conversion des sucres constitutifs, comme l'illustre la **Figure 6** [21]. Tout prétraitement de biomasse lignocellulosique doit répondre à plusieurs critères pour être considéré comme « efficace » [22] :

- Rendements élevés de monomères de sucres;
- Cellulose hautement digestible pour l'hydrolyse rapide avec une moindre utilisation d'enzymes;
- Constituants lignocellulosiques séparés avec une rentabilité supérieure;
- Libération minimale de produits de dégradation des sucres et de la lignine;
- Consommation réduite d'énergie, d'eau, de produits chimiques et d'enzymes;
- Coûts d'exploitation faibles;
- Application élargie pour une variété de matières premières.



**Figure 6 : Fractionnement des constituants de la matière lignocellulosique par les méthodes de prétraitement**

## 4.2 Les méthodes de prétraitement

Il existe diverses catégories de prétraitement [22] :

- **Procédés physiques :**
  - broyage et radiation à haute énergie
- **Procédés chimiques faisant intervenir :**
  - de l'eau chaude liquide (hydrothermolyse, aquathermolyse ou autohydrolyse)
  - des acides
  - des bases
  - des solvants organiques (Organosolv)
  - des agents oxydants
  - des liquides ioniques
- **Procédés thermochimiques :**
  - explosion à la vapeur (steam explosion)
  - prétraitement à l'ammoniac (AFEX)
  - explosion au CO<sub>2</sub>
  - prétraitement mécanique/alcalin
  - torréfaction
- **Procédés biologiques**
  - Procédés utilisant les champignons de moisissure ligninolytique

### 4.2.1 Les prétraitements physiques

Le but des prétraitements physiques est d'augmenter l'aire de la surface accessible ainsi que la taille des pores de la cellulose et de diminuer sa cristallinité et son degré de polymérisation.

Plusieurs types de procédés physiques ont été développés tels que le broyage, la rectification, l'extrusion et l'irradiation (rayons gamma, faisceau d'électrons, ultrasons, micro-ondes). La plupart du temps, cela consiste en un broyage mécanique intense jusqu'à obtention de fragments de taille inférieure à 2 mm (**tableau 6**) [23].

En général, ces méthodes ne sont pas satisfaisantes si elles sont utilisées séparément. Le plus souvent, elles sont employées en combinaison avec les méthodes chimiques ou thermo-chimiques dans le but d'améliorer l'efficacité du processus (par exemple : broyage + explosion à la vapeur) [23]. L'exigence de la puissance de ces prétraitements mécaniques est relativement élevée et dépend du type de biomasse et de la taille des particules finales. Au-delà d'une certaine taille de particules (> 250  $\mu\text{m}$ ), ces méthodes deviennent économiquement irréalistes [24].

**Tableau 6 : Taille des particules en fonction du type de broyage employé pour les prétraitements mécaniques [23]**

BROYAGE	TAILLE DES PARTICULES ( $\mu\text{M}$ )
Couteaux (grille avec des trous de 2,0 mm de diamètre)	759 $\pm$ 19
Centrifuge (grille avec des trous de 0,5 mm de diamètre)	269 $\pm$ 8
Jet d'air	23 $\pm$ 0
Boulets : <ul style="list-style-type: none"> <li>• 48 heures</li> <li>• 120 heures</li> <li>• 240 heures</li> </ul>	108 $\pm$ 2 57 $\pm$ 1 9 $\pm$ 0

#### 4.2.2 Les procédés chimiques

##### Le prétraitement hydrothermique

Les traitements hydrothermiques en phase liquide renvoient à l'utilisation de l'eau sous son état liquide et de la chaleur pour traiter la biomasse lignocellulosique. Ces traitements sont désignés par les termes suivants : autohydrolyse, hydrothermolyse et fractionnement ou solvolysé ou aquasolv à l'eau ou à l'eau/vapeur [36]. Le fractionnement aqueux, AQUASOLV ou hydrothermolyse s'effectue à haute température (180-230 °C) et à pression élevée (5-10 MPa) avec des temps de contact de quelques minutes à une heure et une concentration en matières solides < 20 % en poids.

Dans ce procédé, la biomasse est immergée dans de l'eau liquide. Ce procédé sans produits chimiques dissout environ 50 % de la biomasse totale : élimination presque complète de l'hémicellulose.

**Performance :** Retrait de 5-20 % de la cellulose, augmentation de la digestibilité de la cellulose. Élimination de 30 à 60 % de lignine.

L'acide acétique et d'autres composants acides libérés catalysent l'autohydrolyse, mais le procédé génère de faibles concentrations d'inhibiteurs de la fermentation microbienne tels que le furfural en provenance des pentoses et le 5-hydroxyméthylfurfural en provenance des hexoses. Il s'agit d'une approche simple et écologique [24].

Comme le montre le **tableau 7**, la concentration en solides influence de nombreux paramètres :

- Le rendement de récupération des xylanes diminue et leur dissolution augmente;
- La concentration de furfural (inhibiteur de fermentation) augmente;
- L'inhibition de l'étape de fermentation augmente;
- Le pH de l'hydrolysat diminue;
- Le rendement de la SSF augmente.

**Tableau 7 : Influence de la concentration initiale en solides sur le rendement de prétraitement de la bagasse de canne à sucre pour la saccharification successive et la fermentation (SSF)**

Concentration en solides (%)	Rendement en xylanes (%)	Dissolution des xylanes (%)	Conversion SSF (%)	Concentration en furfural (hydrolysat) (%)	pH de l'hydrolysat
1	91	79	75	0,1	3,8
2	83	85	84	0,2	3,7
3	64	93	95	0,5	3,4
8	41	98	92	0,6	3,3

### L'hydrolyse acide

Des acides concentrés ou dilués (acide sulfurique, chlorhydrique, phosphorique, nitrique, etc.) sont utilisés pour briser ou « ramollir » la structure rigide de la matière lignocellulosique. L'acide le plus utilisé est l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ). Les conditions sont variables et le traitement consiste, en général, à ajouter des concentrations d'acide allant de 0,2 % à 2,5 % (w/w) à une biomasse, suivi d'une agitation mécanique constante à des températures allant de 130 °C à 210 °C. Le temps de traitement varie de quelques minutes (5-10 min.) à plusieurs heures (4-5 h) selon la concentration d'acide et la température d'opération.

Le grand avantage du prétraitement (l'élimination de l'hydrolyse enzymatique) est contrebalancé par la nécessité de procéder à plusieurs lavages ou de procéder à une série de détoxifications pour éliminer les traces d'acides avant la fermentation.

Le prétraitement acide présente deux autres inconvénients : l'utilisation de matériel résistant à la corrosion et la présence d'inhibiteurs de fermentation tels que le furfural et l'hydroxyméthylfurfural (HMF) [24].

### Acide dilué

L'hydrolyse à l'acide dilué se fait généralement en deux étapes, la première faisant également office de prétraitement. L'hydrolyse en deux étapes évite la dégradation des sucres, augmente le rendement et réduit les temps de réaction. Ainsi, on peut hydrolyser successivement l'hémicellulose et la cellulose. Les sucres sont ensuite fermentés séparément ou ensemble.

Le NREL (*National Renewable Energy Laboratory*, États-Unis d'Amérique) a développé ce procédé (pilote avec circulation à contre-courant) et Celunol (BCI) exploite commercialement un tel procédé, avec hydrolyse et fermentation séparées de l'hémicellulose et de la cellulose.

Il faut se rappeler que les temps de séjour dépendent de la température utilisée, par exemple, 10 secondes à 200 °C dans un réacteur piston et 30 minutes à 120 °C dans des réacteurs à percolation. Les deux modes ont été étudiés :

- Procédé continu à haute température (> 160 °C) pour les teneurs faibles en solides (5 à 10 %);
- Procédé en discontinu (batch) à basse température (< 160 °C) pour les teneurs élevées en solides (10 et 40 %).

**Performance** : Forte élimination des hémicelluloses, mais formation d'inhibiteurs.

### Acide concentré

L'avantage par rapport à l'acide dilué est le rendement élevé de la réaction (90 %), à des températures moindres (< 100 °C). La formation de coproduits nuisibles est aussi réduite. Les inconvénients viennent de la corrosion des réacteurs et de la nécessité de recycler l'acide.

Des procédés ont été développés aux États-Unis d'Amérique par Masada Resource Group et Arkenol. Ce dernier se fait en deux étapes à l'acide sulfurique : 40 % à 60 °C, puis 20-30 % à 100 °C. L'acide est séparé du sucre par chromatographie (sur résines échangeuses d'ions) et recyclé.

**Performance** : Haut rendement en sucres monomériques, mais toxique et corrosif.

## Le prétraitement alcalin

Un des prétraitements alcalins est connu dans l'industrie papetière sous le nom de **procédé kraft** (ou au sulfate), utilisant un mélange de NaOH et Na<sub>2</sub>S pour traiter les copeaux de bois. Le prétraitement alcalin utilise des bases (NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, etc.) pour délignifier, enlever une partie des hémicelluloses et augmenter l'accessibilité des enzymes à la cellulose.

Les conditions habituelles d'opération sont : 8 à 12 % de NaOH (par rapport à la matière sèche), 80 à 120 °C, 30 à 60 min. Dans certains cas, des températures de l'ordre de 180 à 200 °C ont été utilisées. Cette technique est beaucoup plus efficace sur les résidus agricoles que sur les bois tendres très ligneux. Ce prétraitement s'accompagne d'une perte de 30 à 35 % de la matière sèche initiale et la récupération des coproduits est assez onéreuse. Par ailleurs, le coût des réactifs utilisés, particulièrement celui de la soude, pénalise ce prétraitement.

### Performances :

- Faible élimination des hémicelluloses, forte élimination de la lignine;
- Emploi de basses températures et de pressions (procédé qui peut s'effectuer aux conditions ambiantes), comparé aux autres technologies de prétraitement;
- Par rapport aux procédés acides, les procédés alcalins affectent moins la dégradation des sucres;
- De nombreux sels corrosifs peuvent être récupérés et régénérés;
- Le temps est plus long que d'autres traitements : quelques heures, voire jours selon le type de base utilisée;
- Ce traitement **est plus efficace avec les résidus agricoles qu'avec les résidus forestiers**, en raison essentiellement du caractère récalcitrant de ces derniers à leur bioconversion causé par leur structure moléculaire rigide et complexe, en plus de leur composition chimique variable;
- Parmi les inconvénients, les réactifs alcalins peuvent également supprimer des substitutions d'acides et acétyles sur les hémicelluloses, réduisant ainsi l'accessibilité de l'hémicellulose et de la cellulose aux enzymes.

Le prétraitement à l'aide de NaOH augmente la digestibilité de la cellulose de 14 à 55 % tout en diminuant la teneur de la lignine de 25 % à 20 % [22].



Un rendement en éthanol de 80,3 % a été obtenu à partir de ce mélange de fibres agricoles, ce qui est notablement plus élevé qu'avec du glucose pur (59,5 %). Les concentrations en glucose de fermentation sont de 36,6 g/L avec le mélange de fibres, 38,8 g/L avec le panic érigé, 45,8 g/L avec les cannes de maïs et 59,4 g/L avec le glucose pur [25].

Le prétraitement alcalin peut être également effectué en présence de chaux ( $\text{Ca(OH)}_2$ ). Il a été démontré que le prétraitement à la chaux du panic érigé pouvait permettre de diminuer la perte en matière sèche initiale de 35,5 % à 16,7 %, ce qui est inférieur à la perte engendrée par l'utilisation de NaOH ou d'ammoniac [26]. Comparé au NaOH, le prétraitement avec du  $\text{Ca(OH)}_2$  est préférable, car :

- Réactif moins coûteux : 66 \$/tonne de  $\text{Ca(OH)}_2$  comparé à 228 \$/tonne de NaOH;
- Plus sécuritaire (moins réactif) et moins nocif selon les exigences environnementales comparativement au prétraitement au NaOH;
- $\text{Ca(OH)}_2$  est plus facile à récupérer à partir de l'hydrolysate à la suite d'une réaction avec le  $\text{CO}_2$ . Dans le cas du NaOH, le système de récupération des sous-produits est plus onéreux.

Le procédé de prétraitement à la chaux ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) en suspension nécessite la chaux combinée avec de l'eau. La chaux est pulvérisée sur la matière première et on laisse s'accumuler la matière en tas pour une période de quelques heures à quelques semaines. Après le traitement, les tailles de particules de biomasse sont généralement de 10 mm ou moins. Ce traitement peut être réalisé selon trois modes :

1. Prétraitement à court terme qui dure jusqu'à 6 heures, nécessitant des températures de 100-160 °C, et peut être appliqué avec ou sans oxygène (pression d'environ 1,4 MPa);
2. Prétraitement à long terme qui dure jusqu'à 8 semaines, ne nécessitant que 55-65 °C, et capable de fonctionner avec ou sans air (pression atmosphérique);
3. Le simple prétraitement nécessitant 1 heure dans de l'eau bouillante, sans air ou avec de l'oxygène. Les conditions non oxydatives sont efficaces à faible teneur en lignine (en dessous d'environ 18 % de lignine), tandis que des conditions oxydantes sont nécessaires pour une teneur élevée en lignine (supérieures à environ 18 % de lignine).

Une étape de neutralisation est nécessaire pour éliminer les sous-produits indésirables (sels, acides phénoliques, aldéhydes, furfural) avant l'hydrolyse enzymatique. Pour l'étape de neutralisation (séparation solide-liquide), une approche novatrice a été proposée pour de la paille de riz : neutraliser la chaux par du dioxyde de carbone [27]. Avec cette approche, 89 % en masse de glucose est récupéré avant l'hydrolyse enzymatique [28, 29].

### Le procédé Organosolv

Le procédé Organosolv, illustré sur la **Figure 7**, est une approche très prometteuse pour la solubilisation de la lignine dans un milieu organique, ce qui fournit une cellulose résiduelle adaptée à l'hydrolyse enzymatique.

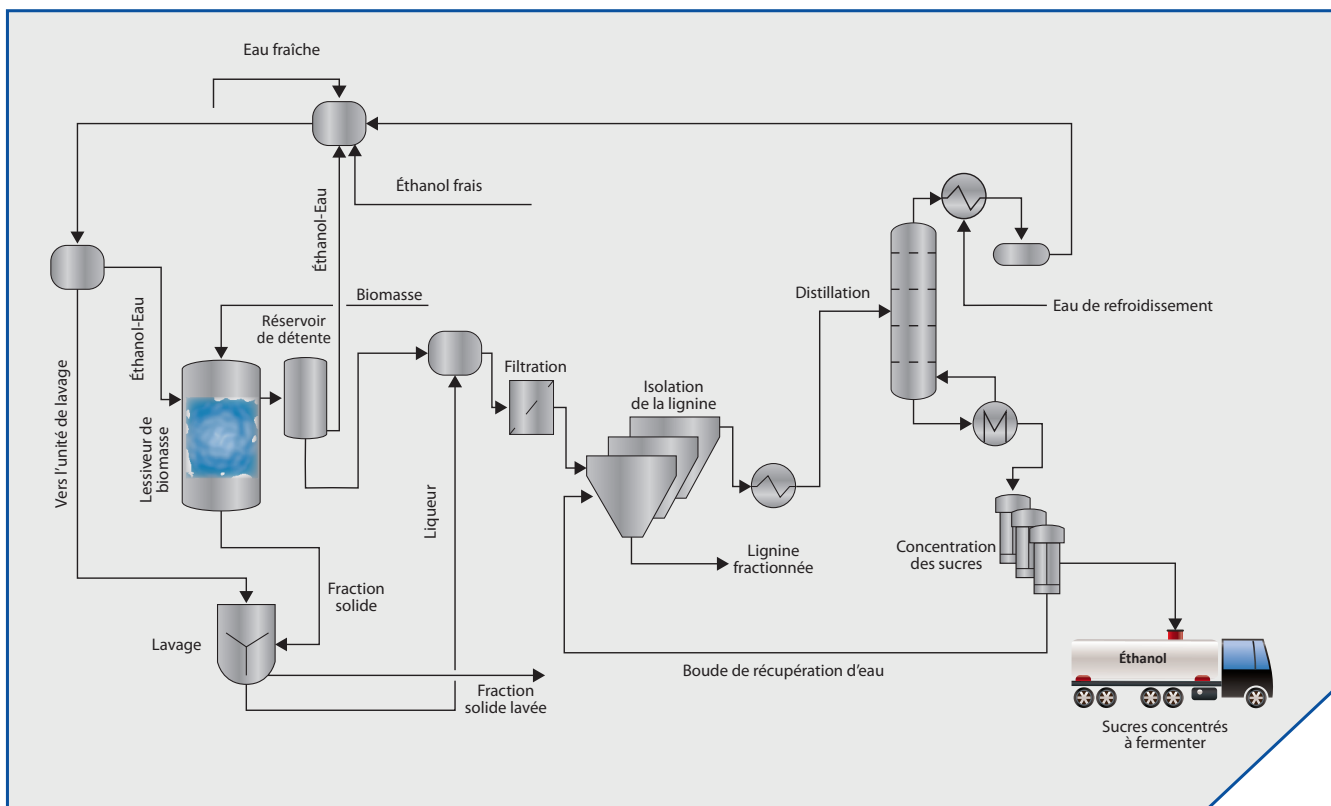


Figure 7 : Procédé Organosolv (éthanol) (adapté de [30])

Après précipitation, la lignine récupérée (*Organosolv lignin*) est une lignine sans soufre avec une grande pureté et une faible masse moléculaire qui peut être utilisée, entre autres, dans le secteur pharmaceutique. Les solvants les plus fréquemment utilisés dans le procédé Organosolv sont l'acétone, le méthanol, l'éthanol, le phénol, l'éthylène glycol et l'alcool tétrahydrofurfuryle. Ces solvants sont souvent combinés à l'eau fraîche.

Pour des raisons économiques, l'éthanol aqueux est généralement le solvant de choix, ayant un faible point d'ébullition, une faible toxicité et un faible coût. Cependant, ce procédé de prétraitement est toujours effectué sous une pression élevée, ce qui augmente le coût des équipements.

Les principaux produits de prétraitement sont :

1. Les fibres cellulosiques, des quantités variables d'hémicelluloses et de la lignine résiduelle (de 0,3 % à 14 % quand le méthanol est réduit de 70 % à 30 % et < 18,4 % avec l'éthanol dans le procédé Lignol) [30];
2. La lignine solide obtenue après l'élimination du solvant volatil de la liqueur noire par distillation. Il peut contenir des extraits lipophiles de la matière lignocellulosique initiale;
3. Une solution aqueuse de sucres d'hémicelluloses, qui se compose essentiellement de xylose dans le cas de bois feuillus ou de résidus agricoles. Ce type de traitement est moins adapté aux résineux.

En général, les températures inférieures à 150 °C ne sont pas suffisantes pour obtenir un taux de délignification acceptable. L'opération de délignification à 180 °C a donné lieu à un rendement en lignine de 26,0 % en masse, soit presque la teneur totale en lignine dans la matière première initiale (28,4 %) [31].

Au-dessus de 200 °C, le rendement en lignine continue d'augmenter jusqu'à 40 % à 250 °C (les hémicelluloses ont été éliminées, donc en pourcentage massique, la proportion de lignine par rapport à la masse de matière sèche est plus importante). La température de 180 °C est donc optimale pour l'extraction de la lignine.

Comme le montre le **tableau 8**, plusieurs variantes du procédé ont été développées. Le nom du procédé change selon la nature du solvant utilisé, le principe restant le même.

**Tableau 8 : Quelques procédés Organosolv importants**

NOM DU PROCÉDÉ	SYSTÈME SOLVANT
ASAM	Eau + sulfure alcalin + anthraquinone + méthanol
Organocell	Eau + hydroxyde de sodium + méthanol
Alcell (APR)	Eau + éthanol
Milox	Eau + acide formique + peroxyde d'hydrogène (formant de l'acide peroxyformique)
Acetosolv	Eau + acide acétique + acide chlorhydrique
Acetocell	Eau + acide acétique
Formacell	Eau + acide acétique + acide formique
Formosolv	Eau + acide formique + acide chlorhydrique

#### Performances :

- Rapport liquide-solide (LSR) utilisé dans le prétraitement doit être optimisé;
- Un faible LSR réduit les quantités d'eau et de solvant dans le système, avec réduction des coûts d'investissement (petits réservoirs et pompes nécessaires pour les mêmes quantités de matières premières);
- Les coûts d'exploitation (en particulier l'énergie requise pour le pompage et la récupération de solvant) sont également réduits lorsqu'un faible LSR est sélectionné;
- Équipement de séparation requis;
- À un très faible LSR (tel que 4:1), la précipitation de la lignine dissoute sur les fibres de cellulose peut avoir lieu, ce qui limitera l'hydrolyse enzymatique.

## Oxydation humide

Le procédé consiste à sécher et à broyer la biomasse pour obtenir des particules ayant un diamètre équivalent moyen de 2 mm, et à ajouter 1 litre d'eau pour chaque masse de 60 g de biomasse. Pour minimiser les sous-produits ou composés indésirables, on procède à l'ajout de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Ensuite, de l'air est introduit dans le réacteur jusqu'à une pression de 1.2 MPa. Le prétraitement dure de 10 à 20 minutes à une température de 195 °C [32, 33].

Le traitement **semble efficace sur les matières agricoles** : paille de riz, paille de maïs, la bagasse de la canne à sucre, manioc, canola, etc. [32]. Sur des pailles de blé traitées pendant 10 minutes, suivi d'une hydrolyse enzymatique à 50 °C pendant 24 h en utilisant un mélange de Celluclast 1,5 L de 36 FPU/g et de Novozyme-188 à 37 CBU/g, des rendements de 400 et 200 g/kg, sur une base sèche, ont été obtenus pour le glucose et le xylose, respectivement [33].

Lors d'une oxydation humide, la lignine se décompose en dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), en eau et en acides carboxyliques [34]. La délignification peut atteindre 50 à 70 % selon la biomasse traitée.

Comparée au prétraitement par explosion à la vapeur, l'oxydation humide génère plus de sous-produits (acide succinique, acide glycolique, acide formique, acide acétique, phénoliques, furfural) inhibant, ainsi, la fermentation [35].

Afin de minimiser les sous-produits, des chercheurs ont suggéré la combinaison de l'oxydation humide avec d'autres prétraitements : prétraitement alcalin [36]; explosion à la vapeur [37]; prétraitement acide [39]. Il y a lieu de noter que tous les travaux rapportés portent sur les matières agricoles comme substrats.

## Liquides ioniques

Plus récemment, l'attention s'est portée sur l'utilisation des liquides ioniques pour le prétraitement de biomasse [40, 41, 42, 43, 44, 45]. Un liquide ionique est généralement composé d'un anion inorganique et d'un cation organique contenant des atomes d'azote ou de phosphore. Leurs propriétés physico-chimiques peuvent être ajustées en fonction de la nature du cation et de l'anion. Par exemple, la température de fusion d'un liquide ionique possédant le cation éthylméthylimidazolium peut passer de -14 °C à 87 °C en changeant l'anion. Les liquides ioniques restent liquides à des températures inférieures à 100 °C et possèdent une faible viscosité. Les liquides ioniques sont considérés comme des substituts aux solvants organiques, car leur tension de vapeur est extrêmement faible. Dès lors, la génération de composés organiques volatils (COV) est pratiquement éliminée (ils ne sont pas distillables). Ils possèdent d'autres caractéristiques physico-chimiques intéressantes : une très grande stabilité chimique et thermique, une forte conductivité, un grand potentiel électrochimique et des propriétés catalytiques. De plus, la plupart sont ininflammables. Les recherches sur le prétraitement à l'aide des liquides ioniques ont porté sur la dissolution de la cellulose ou la dissolution de la lignine (**tableau 9**).

Les principales caractéristiques de la solubilisation de la cellulose dans des liquides ioniques sont :

- La cellulose peut être précipitée à partir de la solution à l'aide d'un antisolvant tel que l'éthanol, le méthanol ou l'eau [40];
- La cellulose précipitée a un plus faible degré de cristallinité que la cellulose initiale [41];
- Les celluloses précipitées dans des liquides ioniques retiennent 25 à 42 % de la cristallinité de la cellulose initiale.

Les caractéristiques de la délignification dans les liquides ioniques pour générer une lignine valorisable (sans thiolation ou sulfonation) sont :

- La majorité des études ont utilisé des sels imidazolium contenant des groupes méthyl, allyl, éthyl, butyl, hexyl et comme anions des chlorure, bromure, acétate, tétrafluoroborate, trifluorométhanesulfonate, méthylsulfonate;
- L'anion joue un rôle majeur dans la solubilité;
- Les liquides ioniques ayant un anion acétate semblent être un bon choix [41].

**Performance** : Dissolution partielle voire totale de la biomasse avec récupération aisée de la cellulose par addition d'un antisolvant.

Tableau 9 : Prétraitement des lignocelluloses par des liquides ioniques

CATION	ANION	BIOMASSE	SOLUBILITÉ
1-Allyl-3-méthylimidazolium	Chlorure	Cellulose Farine bois érable Sciure épinette norvégienne Pâte thermomécanique épinette norvégienne Pâte thermomécanique pin du sud	9 % poids > 30 g/kg 5 – 8 % poids 7 % poids 5 % poids
	Acétate	Miscanthus Farine bois érable Cellulose	4 % poids < 5 g/kg ND
1-Éthyl-3-méthylimidazolium	Diéthyl phosphate Chlorure	Cellulose	13 %
	1-Butyl-3-méthylimidazolium	Cellulose Farine bois érable Cellulose coton Sciure épinette norvégienne Pâte thermomécanique épinette norvégienne Pâte thermomécanique pin du sud Lignine kraft résineux Cellulose	25 % poids > 30 g/kg > 10 % 8 % poids 7 % poids 5 % poids 13,9 g/l 5 – 7 % poids 17,5 g/l 312 g/l 19 %
1,3-diméthylimidazolium	Bromure	Cellulose	Insoluble
	Méthylsulfate	Farine bois érable Lignine kraft résineux Cellulose	< 0,1 g/kg 344 g/l
1-Hexyl-3-méthylimidazolium	Tétrafluoroborate	Farine bois érable Lignine kraft résineux Cellulose	> 0,1 g/kg 5 % poids 275 g/l
	Méthylsulfate	Farine bois érable Lignine kraft résineux Cellulose	14,5 g/l 5 % poids 5 % poids > 10 g/kg 2 % poids
1-Butyl-2,3-diméthylimidazolium	Chlorure	Lignine kraft résineux	14,5 g/l
	Tétrafluoromethanesulfonate	Lignine kraft résineux	5 % poids
1-Méthyl-3-benzylimidazolium	Chlorure	Pâte thermomécanique épinette norvégienne Pâte thermomécanique pin du sud Farine bois érable Pâte thermomécanique pin du sud	5 % poids > 10 g/kg 2 % poids
	Tétrafluoroborate	Cellulose	2 % poids
1-Méthyl-3-benzylimidazolium	Chlorure	Cellulose	2 % poids
	Dicyanamide	Cellulose	2 % poids

### 4.2.3 Les procédés thermochimiques

#### Procédé d'explosion à la vapeur

La biomasse est traitée par de la vapeur saturée à haute pression (**Figure 8**). Ensuite, la pression est réduite soudainement, entraînant une décompression explosive de la matière.

L'explosion à la vapeur (en anglais, « steam explosion ») se produit à des températures allant de 160 à 260 °C et à des pressions de 0,69 à 4,83 MPa. Le traitement dure de quelques secondes à quelques minutes avant que le matériel ne soit exposé à la pression atmosphérique. Des traitements plus sévères peuvent causer la dégradation de la cellulose.

Les actions combinées de haute pression et de détente modifient les propriétés physiques du matériau (surface spécifique, rétention d'eau, coloration, taux de cristallinité de la fraction cellulosique, etc.), tout en améliorant l'hydrolyse des fractions hémicellulosiques (formation de monosaccharides et d'oligosaccharides) et en induisant des modifications dans la structure des lignines, ce qui facilite leur extraction.

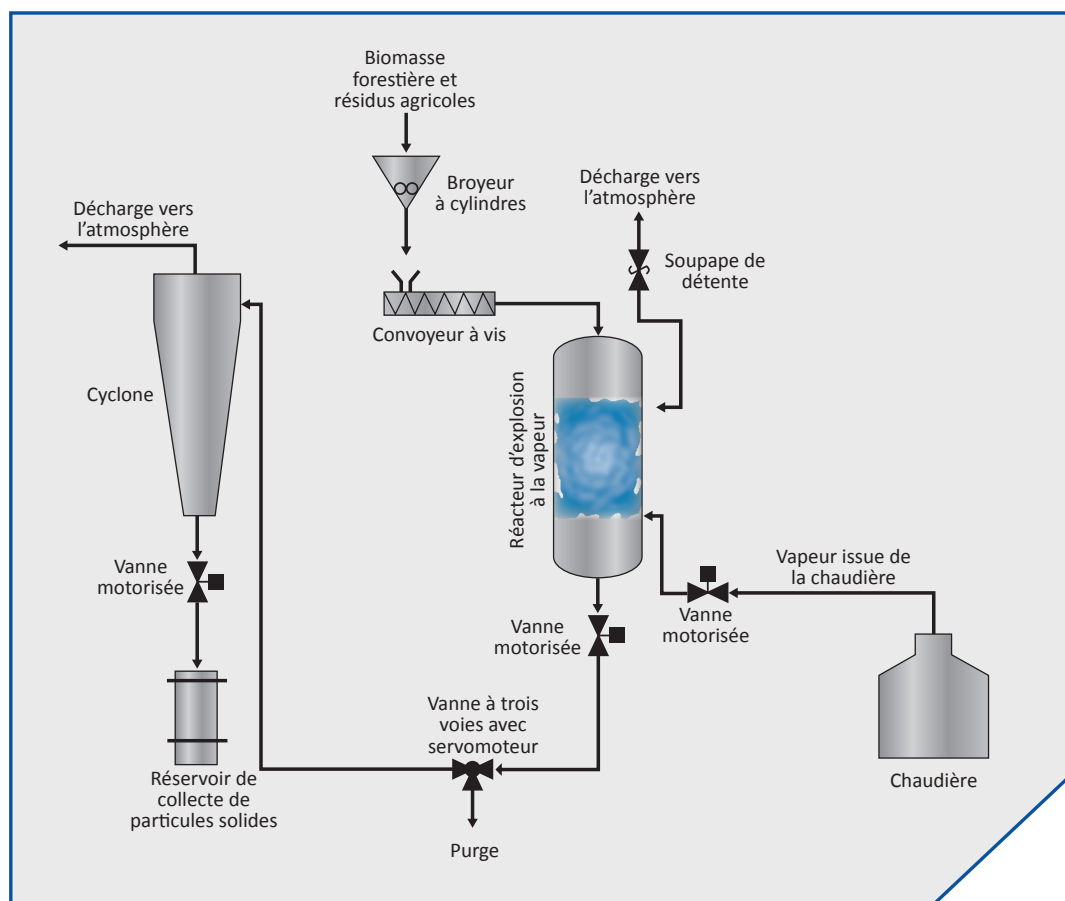


Figure 8 : Illustration typique du prétraitement par explosion à la vapeur



## Prétraitement à l'ammoniac

### *Décomposition des fibres à l'ammoniac « AFEX™ Process »*

Bien que la cellulose soit la molécule organique la plus abondante, sa sensibilité à l'hydrolyse est limitée en raison de la lignine rigide et la protection de l'hémicellulose qui entourent les microfibrilles de cellulose. Par conséquent, un prétraitement efficace est nécessaire pour, d'une part, libérer la cellulose de la structure liée « lignine-hémicellulose » et, d'autre part, réduire la cristallinité cellulosique. Outre la réduction de la lignocellulose réfractaire, un prétraitement idéal doit aussi minimiser la formation de produits de dégradation qui inhibent l'hydrolyse et la fermentation subséquente. AFEX™ est une technologie de prétraitement importante qui utilise à la fois la voie physique (température et pression élevées) et la voie chimique (ammoniac) pour réaliser un prétraitement efficace. En plus d'accroître l'accessibilité à la surface spécifique de la biomasse pour l'hydrolyse, AFEX™ favorise la décristallisation de la cellulose et la dépolymérisation partielle de l'hémicellulose, tout en réduisant la lignine résiduelle dans la biomasse traitée. Le rendement théorique en glucose de l'hydrolyse enzymatique optimale des tiges de maïs traitées par le procédé AFEX est d'environ 98 %. En outre, AFEX offre plusieurs avantages uniques par rapport aux autres prétraitements, notamment une récupération quasi totale de l'ammoniac utilisé dans le prétraitement, l'ajout de nutriments pour la croissance microbienne par l'ammoniac résiduel dans la biomasse prétraitée, et l'élimination de l'étape de lavage (**Figure 10**).

Ce procédé est similaire à l'explosion à la vapeur, à la différence que la biomasse est mise en présence d'ammoniac liquide à pression et températures réduites, et subit une décompression rapide. La température est de l'ordre de 60 à 100 °C. Les temps de réaction sont de 5 à 30 minutes. La quantité d'ammoniac ajoutée, paramètre critique, est généralement de 1 kg d'ammoniac par kg de matière sèche [46].

L'expansion rapide du gaz ammoniacal provoque le gonflement de la biomasse, créant une rupture des liens lignine-carbohydrate, une hydrolyse des hémicelluloses, une ammonolyse des liaisons glucuroniques et une décristallisation partielle de la cellulose. Par conséquent, une plus grande surface spécifique est rendue accessible à une attaque enzymatique. La récupération de l'ammoniac gazeux est indispensable afin de réduire les coûts du prétraitement.



Les différentes revues consacrées à cette technologie ont relevé des avantages et un inconvénient :

- Les avantages : teneur réduite en humidité, faible dégradation des sucres, récupération totale de la biomasse solide et la capacité de l'ammoniac à réduire l'effet inhibiteur de la lignine, facilitant ainsi l'hydrolyse enzymatique;
- L'inconvénient majeur est représenté par les coûts élevés de recyclage et de disposition de l'ammoniac.

La charge d'ammoniac et le temps de séjour ont le plus d'impact sur le coût du procédé. L'ammoniac doit être récupéré et recyclé après le prétraitement et le coût de la récupération représente un frein important pour les applications à grande échelle. Les coûts d'électricité ont aussi un fort impact sur le coût total d'exploitation de la bioraffinerie utilisant un tel prétraitement.

### ***Percolation à l'ammoniac avec recyclage (Ammonia Recycled Percolation, ARP)***

Tel que le montre la **Figure 11**, l'ammoniac (solution aqueuse) passe à travers la biomasse à haute température, puis l'ammoniac est récupéré.

#### **Principe du procédé :**

- La biomasse humide est mise en contact avec de l'ammoniac (10-15 % m/m);
- La température et la pression sont respectivement de l'ordre de 150-170 °C et de 2,24 MPa;
- La pression et la température sont maintenues constantes pendant un temps déterminé;
- La pression est réduite brutalement pour obtenir une explosion;
- L'ammoniac est recyclé.

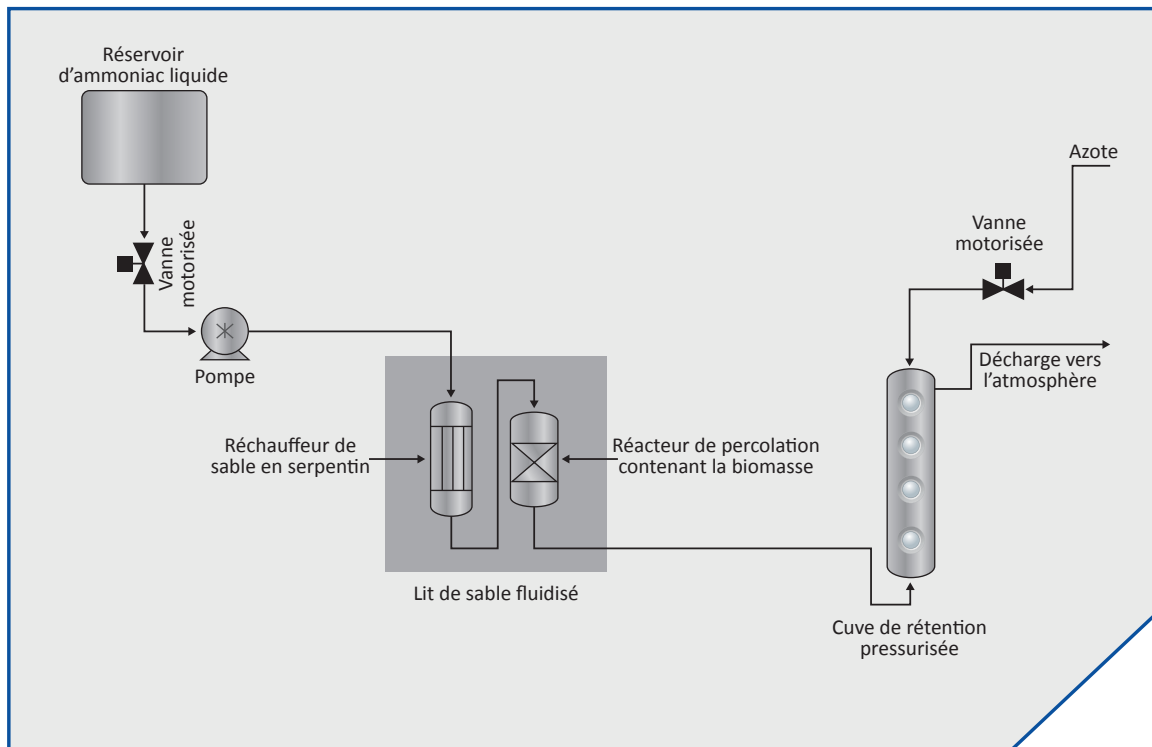


Figure 10 : Procédé ARP (adapté de [47])

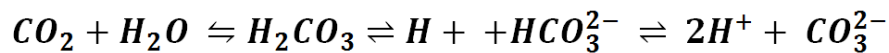
La percolation à l'ammoniac avec recyclage (ARP) est un procédé de dégradation efficace. L'ARP est une méthode de prétraitement favorable à la digestibilité enzymatique et à un degré élevé de dégradation. La lignine et les composés étrangers libérés pendant le prétraitement sont connus pour inhiber l'hydrolyse enzymatique et l'activité microbienne, limitant ainsi l'efficacité de la bioconversion de la production d'éthanol par fermentation. L'ARP peut donc améliorer l'activité microbienne et l'efficacité de l'enzyme, suite à l'abaissement de la condition de l'enzyme. Les principaux facteurs influençant les réactions qui se produisent durant la percolation sont principalement le temps de réaction, la température, les concentrations d'ammoniac et le débit de liquide. Parmi ceux-ci, le débit de liquide et la température de réaction ont été identifiés comme des facteurs affectant le plus le coût du prétraitement.

### Prétraitement au CO<sub>2</sub> supercritique

Les propriétés à géométrie variable (densité d'un liquide et propriétés de transport d'un gaz) des fluides supercritiques en font des candidats potentiels pour le prétraitement.

Ses propriétés critiques ( $T_c = 31 \text{ °C}$ ,  $P_c = 7.2\text{-}7.4 \text{ MPa}$ ) font que le dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  est le fluide supercritique le plus étudié, particulièrement lorsqu'il est associé à l'eau, formant ainsi l'acide carbonique. L'acide carbonique favorise l'hydrolyse de la biomasse. Les molécules de  $\text{CO}_2$  sont de taille comparable à celles de l'eau et de l'ammoniac et peuvent donc pénétrer de la même façon les petits pores des lignocelluloses. Ce mécanisme est facilité par des pressions élevées (au-delà de 75 MPa).

Cette technique a été développée afin d'adopter des températures plus basses que celles habituellement utilisées dans le procédé d'explosion à la vapeur (« steam explosion ») et de réduire le coût par rapport au procédé AFEX [48, 49].



Après la chute de pression du  $\text{CO}_2$ , la scission de la structure de la cellulose et de l'hémicellulose est observée. Par conséquent, la surface accessible pour l'attaque enzymatique augmente. Les avantages de ce procédé sont nombreux :

- La disponibilité du  $\text{CO}_2$  à un coût relativement faible;
- Sa non-toxicité;
- Son ininflammabilité;
- Sa récupération facile après extraction;
- Son acceptabilité environnementale;
- L'emploi de températures plus basses par rapport à celles utilisées dans d'autres prétraitements;
- La réduction significative de la dégradation des monosaccharides;
- Le  $\text{CO}_2$  supercritique est plus rentable que l'explosion à l'ammoniac;
- La formation d'inhibiteurs est plus faible comparée à celle du procédé d'explosion à la vapeur;
- L'explosion affecte la cristallinité de la cellulose et le rendement de glucose à partir de l'hydrolyse enzymatique subséquente ou de la saccharification simultanée et fermentation;
- La possibilité d'utiliser des concentrations élevées en matières solides prétraitées;
- La capacité d'augmenter la surface de biomasse accessible.

Cependant, ce procédé n'est pas encore considéré comme suffisamment rentable à l'échelle industrielle. En particulier, le coût d'investissement est élevé essentiellement en raison des conditions de pression élevée, ce qui peut représenter un obstacle à la commercialisation à grande échelle de cette méthode de prétraitement de biomasse lignocellulosique.

Comme le montre le **tableau 10**, Luterbacker et ses collaborateurs [50] ont développé un procédé  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  à haute pression (20 MPa) pour le prétraitement de plusieurs biomasses lignocellulosiques (bois, panic érigé, paille de maïs, barbon de Gérard soit des graminées indigènes appelées aussi *andropogon gerardii*, et des graminées pérennes mixtes correspondant à une co-culture du barbon et du panic érigé) à des fortes teneurs en solides (40 %-massique) [50]. Les températures sont de l'ordre de 150 à 250 °C avec un temps de séjour variant de 20 secondes à 60 minutes. Les échantillons sont ensuite soumis à l'hydrolyse enzymatique.

**Tableau 10 : Rendement en biomasse pour différentes espèces et conditions de prétraitement**

	Sans prétraitement		Prétraitement à 160 °C pendant 1 h				Prétraitement à 170 °C pendant 1 h			
	Glu (%)	Hémi (%)	Glu (%)	Hémi (%)	5-HMF (%)	Fur (%)	Glu (%)	Hémi (%)	5-HMF (%)	Fur (%)
<b>Feuillus (20 %)</b>	5,1 ± 0,3	3,9 ± 0,8	57 ± 2	28 ± 1	0,6 ± 0,1	11,6 ± 0,2	77 ± 4	27 ± 3	1,1 ± 0,1	21,7 ± 0,3
<b>Panic érigé</b>	10,4 ± 0,4	6,6 ± 0,4	81 ± 1	13 ± 1	0,8 ± 0,2	11,8 ± 0,5	79 ± 1	12 ± 1	0,9 ± 0,1	13,1 ± 0,6
<b>Tiges de maïs</b>	36,0 ± 1	17,0 ± 1	85 ± 2	10 ± 1	1,3 ± 0,1	11,2 ± 0,5	67 ± 2	10 ± 2	1,2 ± 0,1	9,1 ± 0,2
<b>Plantes annuelles</b>	12,2 ± 0,4	3,5 ± 0,3	65 ± 2	8,7 ± 0,4	0,6 ± 0,1	5,5 ± 0,2	68 ± 1	6,2 ± 0,3	1 ± 0,1	12 ± 0,1

\* Composition chimique déterminée selon la méthode aux détergents neutre et acide de Van. Soest : Glu = glucanes, Hém = sucres des hémicelluloses, 5-HMF = 5-(hydroxyméthyle)-furfural, Fur = furfural.

Le prétraitement  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  peut produire des rendements en glucanes de 73 % pour le bois, de 81 % pour le panic érigé et de 85 % pour les tiges de maïs en utilisant des conditions expérimentales très voisines (160 à 170 °C, 60 minutes de temps de séjour et un contenu en solides de 40 % en poids) et aucun produit chimique supplémentaire.

Toutefois, d'autres améliorations sont nécessaires pour augmenter les rendements en sucres d'hémicellulose et réduire la formation du furfural.

## Traitement mécanique alcalin

Parfois, le prétraitement alcalin est effectué en combinaison avec les micro-ondes et les radiofréquences. En particulier, le prétraitement alcalin micro-ondes du panic érigé et du chiendent littoral a été étudié afin d'améliorer la production de sucres fermentescibles à partir de l'hydrolyse enzymatique.

Les prétraitements ont été effectués en immergeant la biomasse dans des réactifs alcalins dilués. Puis, la suspension est exposée à un rayonnement de micro-ondes de 250 watts pour des temps de séjour variant de 5 à 20 minutes. L'hydroxyde de sodium a permis d'obtenir un prétraitement efficace pour les deux types de matières premières testées [51].

**Performance** : Faible élimination des hémicelluloses, mais forte élimination de la lignine.

## Torréfaction

La torréfaction est un procédé de traitement thermique de la biomasse à des températures comprises entre 200 et 300 °C sous atmosphère inerte. Ce traitement thermique détruit la structure fibreuse. La biomasse devient hydrophobe et conserve globalement 70 % de sa masse initiale. L'objectif est d'améliorer la qualité de la biomasse en termes de propriétés physiques et de composition chimique.

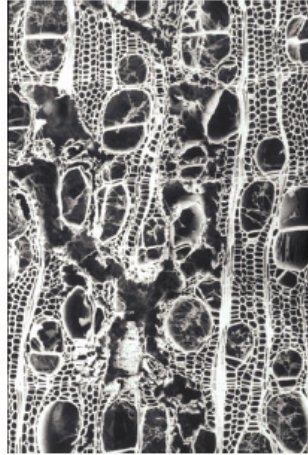
**Performance** : Élimination d'hémicelluloses.

L'environnement du réacteur de traitement est inerte en injectant un flux continu d'azote afin d'éviter la combustion. La torréfaction produit des gaz condensables et incondensables, correspondant à 30 % de la masse initiale de la biomasse, dont la valorisation présente un intérêt industriel pouvant améliorer le rendement global du procédé. En torréfaction, l'hémicellulose se dégrade vers 200 °C et les produits formés sont les acides acétiques et les acides formiques.

### 4.2.4 Les procédés biologiques

La plupart des technologies de prétraitement examinées précédemment exigent des équipements dispendieux qui, souvent, nécessitent une consommation énergétique élevée, particulièrement les procédés physiques et thermiques. Le prétraitement biologique, utilisant divers types de champignons de moisissure ligninolytique, est de plus en plus préconisé comme un procédé moins énergivore capable d'éliminer la lignine contenue dans la biomasse lignocellulosique. Toutefois, ce type de prétraitement est lent et peut induire une dégradation de la structure de la lignine.

Les champignons de moisissure ligninolytique blanche sont les plus efficaces pour causer la dégradation de la lignine (**Figure 11**) [52].



Source : R.A. Blanchette, 2006

**Figure 11 : Dégradation de lignine par les moisissures ligninolytiques blanches [52]**

**Performance** : Forte élimination des hémicelluloses et de la lignine, vitesse d'hydrolyse très faible.

#### 4.2.5 Comparaison des performances relevées des principaux procédés de prétraitement

Tous les prétraitements énumérés éliminent partiellement ou totalement les hémicelluloses (**tableau 11**) :

- L'oxydation, l'éclatement des fibres à l'ammoniac AFEX™ et l'explosion au CO<sub>2</sub> réduisent la cristallinité de la cellulose;
- Les prétraitements alcalins, à solvants organiques (appelés communément organosolv), oxydants, AFEX et biologiques éliminent partiellement ou totalement la lignine;
- Des inhibiteurs de fermentation sont formés lors du traitement hydrothermique, de l'hydrolyse acide et de l'explosion à la vapeur;
- Le traitement hydrothermique et l'explosion à la vapeur ont un rapport coût/efficacité concurrentiel;
- Le traitement biologique a une cinétique d'hydrolyse très lente.



Tableau 11 : Effets des différentes technologies de prétraitement sur la composition chimique et la structure physico-chimique de la biomasse lignocellulosique [70]

Prétraitement	Augmentation de la surface accessible par les enzymes	Décristallisation de la cellulose	Élimination des hémicelluloses	Élimination des lignines	Altération de la structure des lignines
Hydrothermique	■	ND	■		□
Acide dilué	■		■		□
Alcalin	■	ND	□	■	■
Organosolv	■		□	■	
Oxydation par voie humide	■	□	□	■	□
Liquides ioniques	■	Dissolution	Dissolution	Dissolution	
Explosion à la vapeur	■		■		□
Éclatement (ou déstructuration) des fibres à l'ammoniac (AFEX)	■	■	□	□	■
Prétraitement au CO <sub>2</sub> supercritique	■	□	□		
Torréfaction	■		□		
Biologique	■		□	□	

■ Effet majeur  
 □ Effet mineur  
 ND : non déterminé

### 4.3 Avantages et inconvénients des diverses méthodes

Tableau 12 : Avantages et inconvénients des diverses méthodes de prétraitement

PROCÉDÉS	AVANTAGES	INCONVÉNIENTS
<b>Alcalin</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Élimination efficace de la lignine</li> <li>Faible formation d'inhibiteurs</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Coût élevé en catalyseur alcalin</li> <li>Altération de la structure de la lignine</li> </ul>
<b>Acide</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Rendement élevé en glucose</li> <li>Solubilisation des hémicelluloses</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Coût élevé pour la récupération de l'acide</li> <li>Coût élevé des équipements résistants à la corrosion</li> <li>Formation d'inhibiteurs</li> </ul>
<b>Explosion à la vapeur</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Rentable</li> <li>Transformation de la lignine et solubilisation des hémicelluloses</li> <li>Rendement élevé en glucose et en hémicellulose</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Dégradation partielle des hémicelluloses</li> <li>Nécessité d'utiliser un catalyseur acide pour assurer l'efficacité du procédé</li> <li>Formation de composés toxiques</li> <li>Pas efficace pour les résineux</li> </ul>
<b>Hydrothermique</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Séparation des hémicelluloses</li> <li>Catalyseurs non requis</li> <li>Hydrolyse des hémicelluloses</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Énergivore</li> <li>Importante quantité d'eau requise</li> <li>Nécessité de traiter la masse solide résiduelle (cellulose et lignine)</li> </ul>
<b>AFEX</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Très efficace pour les herbacés et la biomasse de faible teneur en lignines</li> <li>Amélioration de l'accessibilité de la cellulose</li> <li>Faible formation d'inhibiteurs</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Nécessité de recycler l'ammoniac</li> <li>Altération de la structure des lignines</li> <li>Coût élevé de l'ammoniac</li> </ul>

PROCÉDÉS	AVANTAGES	INCONVÉNIENTS
<b>Organosolv</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Hydrolyse de la lignine et des hémicelluloses</li> <li>Rendement élevé en combinant un catalyseur acide</li> <li>Application aux biomasses issues d'arbres feuillus et résineux</li> <li>Lignines de haute qualité</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Coût d'investissement élevé</li> <li>Coût élevé des solvants</li> <li>Nécessité de recycler les solvants</li> <li>Formation d'inhibiteurs</li> </ul>
<b>Explosion au CO<sub>2</sub></b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Plus efficace que l'AFEX</li> <li>Rentable</li> <li>Peu de formation d'inhibiteurs</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Aucune modification de la lignine et de l'hémicellulose</li> <li>Rendement faible</li> </ul>
<b>Biologique</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Respectueux de l'environnement</li> <li>Faible consommation d'énergie et de produits chimiques</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Conversion lente</li> </ul>

Bien que la recherche sur les prétraitements de la biomasse ait permis d'identifier toute une série de technologies prometteuses, il faut cependant noter que la conversion de la biomasse s'inscrit dans une démarche économiquement compétitive et écologiquement durable (**tableau 12**). Par rapport à cet aspect, les principaux obstacles des prétraitements existants sont très différents d'une technologie à l'autre : fractionnement limité du matériau par ces différents constituants, formation d'inhibiteurs de fermentation, utilisation de produits chimiques onéreux et/ou toxiques, consommation énergétique relativement élevée, production considérable de déchets [53].

Finalement, il est important de souligner que dans toute approche de valorisation de biomasse lignocellulosique, le choix d'une technologie ou d'une combinaison de technologies de prétraitement est déterminant pour la viabilité économique, car le prétraitement à lui seul représente en moyenne 30 % de l'investissement total.

## 5. LES MICROORGANISMES ET LA FERMENTATION

### 5.1 Microorganismes

Le butanol est naturellement formé par un certain nombre de clostridia. Les clostridia se présentent comme des tiges qui forment des spores de bactéries à Gram positif et anaérobies strictes. Une caractéristique typique de la production clostridienne est de produire un solvant diphasique en fermentation.

La première phase est la phase acidogène, au cours de laquelle les acides formant des voies chimiques sont activés. Durant cette phase, l'acétate, le butyrate, l'hydrogène, et le dioxyde de carbone sont obtenus en tant que produits principaux. Cette phase acidogène a lieu généralement pendant l'étape de croissance exponentielle.

La deuxième phase est la phase au cours de laquelle les acides solvantogènes sont réassimilés et utilisés dans la production de l'acétone, du butanol et de l'éthanol (ou d'isopropanol, au lieu d'acétone dans certaines souches de *beijerinckii Clostridium*). La transition de la phase acidogène à la phase solvantogène est le résultat d'un changement radical dans le profil d'expression génique.

La solvantogénèse est étroitement couplée à la sporulation (mécanisme de formation et de libération des spores). La transcription est le facteur responsable de l'initiation de la sporulation (Spo0A); celle-ci initie également la production de solvants (acétone, éthanol et butanol). L'utilisation sélective de l'effet positif de Spo0A sur la formation de solvants est nécessaire pour la production de solvants dont la réactivité est améliorée.

### 5.2 Fermentation

Les progrès récents dans la fermentation du butanol, y compris le traitement en amont et en aval, ont été évalués dans une étude publiée par Ezeji et coll. [54]. Selon cette étude, l'utilisation d'un excès de carbone sous atmosphère d'azote est nécessaire pour atteindre des niveaux élevés de production de solvants. Le fer, qui est un supplément minéral important pour la conversion de pyru-privé de l'acétyl-CoA<sup>3</sup>, implique une oxydoréductase ferrédoxine fer-soufre protéine. Le pH du milieu est très important pour la fermentation diphasique acétone-butanol [55].

Le coût total d'investissement en procédé de fermentation combiné à la récupération du butanol est de l'ordre de 35 à 50 millions de dollars.

---

3 CoA (Coenzyme A) correspond au transporteur des groupes acides jouant un rôle central dans le métabolisme cellulaire.

L'analyse économique a démontré que le substrat de fermentation a été l'un des facteurs les plus importants ayant influencé le prix du butanol [56]. La fermentation représente en moyenne 20 % des coûts d'investissement. Les enzymes utilisées correspondent à elles seules à 20-25 % des coûts d'exploitation de la technologie de fermentation. La prise en compte de ce paramètre a conduit à accentuer l'exploration de certains substrats renouvelables et économiquement rentables pour la production de butanol par fermentation. Les substrats exploités à cette fin (production de l'acétone-butanol) comprennent les matériaux d'emballage à base d'amidon, les fibres d'hydrolysat de maïs, la mélasse de soja, les déchets de fruits issus de la transformation industrielle ainsi que le perméat de lactosérum. Les quantités de solvants produites à partir de ces ressources alternatives et renouvelables variaient de 14,8 à 30,1 g/L.

### 5.3 Toxicité des solvants

L'un des problèmes les plus importants posés par la fermentation de l'ABE est la toxicité du solvant. Le métabolisme cellulaire de *Clostridium* est stoppé en présence de solvants toxiques après une production ABE de 20 g/L ou plus. Cela limite la concentration du substrat de carbone qui peut être utilisé pour la fermentation. Le solvant butanol lipophile est toxique, car il perturbe les composants phospholipides de la membrane cellulaire, provoquant une augmentation de la fluidité membranaire. En outre, le butanol est le seul solvant produit à un niveau qui est toxique pour les cellules pendant la fermentation en présence de *Clostridium*.

Trois facteurs principaux déterminent la compétitivité économique de la production biotechnologique du butanol : les coûts de production, les rendements du substrat de produits à faible toxicité par rapport aux solvants et les coûts du prétraitement en aval de la fermentation.

### 5.4 Ingénierie métabolique du *Clostridium acetobutylicum*

Les premiers gènes codant pour des enzymes solvantogéniques de *Clostridium acetobutylicum* ont été clonés et séquencés en 1990 [57]. La séquence génomique complète de ces enzymes a également été déterminée. Par ailleurs, plusieurs exemples de génie métabolique de *C. acetobutylicum* ont été rapportés dans la littérature au cours des dernières années.

Le métabolisme de solvantogénèse clostridies comme le *C. acetobutylicum* ou le *C. beijerinckii* nécessite une série de réactions biochimiques transformant les sucres tels le glucose, les polysaccharides ou l'hexose en pyruvate, tout en libérant de l'adénosine triphosphate (ATP) et de la NADH<sup>4</sup> [58].

---

4 NADH : Sigle désignant le nicotinamide-adénine-dinucléotide sous forme réduite : composé « plaque tournante » du transfert des électrons chez les êtres vivants.

Le *C. acetobutylicum* et le *C. beijerinckii* utilisent le pyruvate pour subir la fermentation diphasique qui permet d'obtenir des produits intermédiaires issus de la phase d'acidogénèse tels que l'acétate et le butyrate.

Au cours de leur étude sur sept types d'enzymes intermédiaires impliqués dans l'acétate et dans la formation du butyrate (dans les fermentations batch butanol), Hartmanis et Gatenbeck ont montré que l'acétyl-CoA peut être converti in vivo en acétate et en butyrate [78]. La réassimilation de ces acides organiques conduit à la formation d'ABE.

Bien que les mécanismes complexes impliqués dans cette transition ne soient pas totalement maîtrisés, il a été observé depuis longtemps que le passage à la production de solvants est associé à l'induction des enzymes solvantogènes et à une diminution de l'activité des enzymes acidogènes.

## 5.5 Approches pour améliorer le processus de fermentation

### 5.5.1 Les technologies de fermentation

Les premières études qui emploient le *Clostridium beijerinckii* BA101 ont été réalisées dans des réacteurs discontinus dont la taille varie de 1 à 10 litres en utilisant du maïs concassé, de l'amidon de maïs, de la maltodextrine ou du glucose.

Dans des conditions de fonctionnement par lots, la culture était capable de produire 18 à 33 g/L d'ABE en 72 h de fermentation à partir de glucose ou d'amidon comme substrat.

La productivité obtenue dans des réacteurs discontinus est souvent faible en raison du temps d'arrêt, des longs délais et de l'inhibition du produit. Ce problème peut être éliminé en utilisant des techniques de fermentation en mode discontinu à alimentation programmée en substrat (« Fed-batch ») [54]. Une autre raison de la faiblesse de productivité du réacteur est la faible concentration de cellules dans le bioréacteur. Dans un réacteur discontinu, la concentration de cellules supérieures atteint rarement 3 g/L. Par conséquent, la productivité du réacteur peut être améliorée en augmentant la concentration cellulaire dans le réacteur.

Une concentration cellulaire accrue peut être obtenue par la fixation des cellules sur des supports ou des particules de gel.

## 5.5.2 Utilisation des réacteurs discontinus

Traditionnellement, le butanol est produit dans des réacteurs discontinus (**Figure 12a**) et le produit est récupéré par distillation. Le système de fermentation en mode discontinu est initié avec 60 g de substrat (glucose)/L de solution composée généralement de mélasse, d'amidon de maïs ou d'éléments nutritifs. Le milieu contenant le substrat et les éléments nutritifs est stérilisé en autoclaves à 121 °C, suivi d'un refroidissement sous atmosphère d'azote ou de dioxyde de carbone.

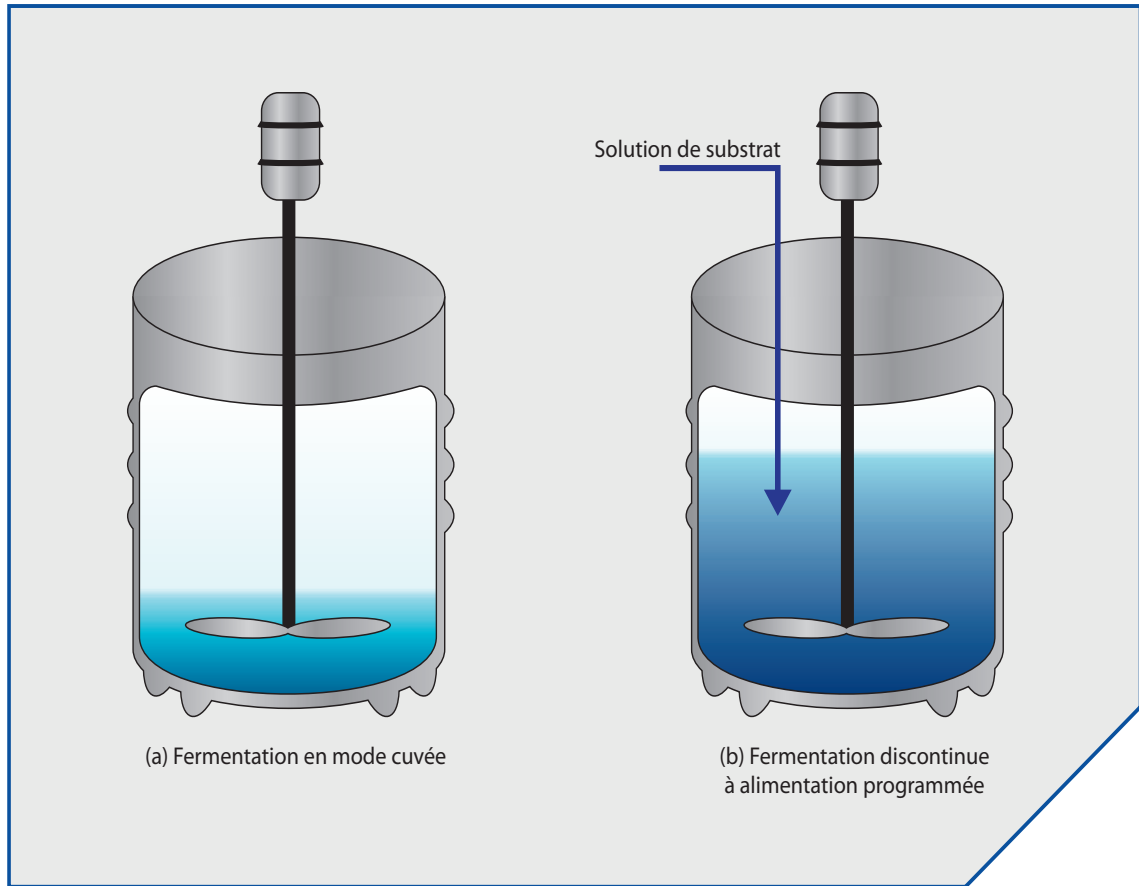
Après refroidissement, le réacteur est inoculé avec la culture et la fermentation est démarrée. Au cours de la fermentation, qui dure de 36 à 72 h, les solvants ABE sont accumulés jusqu'à 20-25 g/L. Le butanol est toxique pour la culture et la réaction d'inhibition se produit à des concentrations de 5-10 g/L.

Les réacteurs discontinus entraînent une faible productivité de l'ABE en raison, entre autres, de la toxicité du butanol et de la maintenance du réacteur qui comprend le chargement, la stérilisation et le nettoyage.

## 5.5.3 Mode discontinu à alimentation programmée en substrat

Le mode discontinu à alimentation programmée en substrat, appelé communément « Fed-batch », est une technique industrielle appliquée lorsqu'une concentration élevée de substrat est toxique pour la culture. Dans de tels cas (**Figure 12b**), le réacteur est lancé en mode discontinu avec une faible concentration du substrat (sans inhibiteur à la culture) et un faible volume.

Comme le substrat est utilisé par la culture, il est remplacé en ajoutant une solution de substrat concentrée à un taux lent, gardant ainsi la concentration de substrat dans le fermenteur au-dessous du niveau toxique pour la culture. La culture est récoltée quand le volume de liquide est d'environ 75 % du volume du réacteur. En mode discontinu (ou en cuvée sans alimentation, ce qui est appelé communément « batch fermentation »), le milieu est entièrement éliminé du réacteur de fermentation. Au cours de la croissance microbienne, aucune solution de substrat n'y est ajoutée.



Figures 12 a et b : Principe de la fermentation discontinue à alimentation programmée en substrat

## 6. LE BIOBUTANOL COMME MOLÉCULE-PLATEFORME

Les utilisations de n-butanol (biobutanol) sont très diverses, mais il est utilisé en général pour fabriquer d'autres produits chimiques, ou utilisé comme solvant ou comme ingrédient dans les produits formulés tels que les cosmétiques. La **Figure 13** représente les différents dérivés du biobutanol correspondant à la production de solvants, de polymères, de plastifiants et de produits issus de la déshydratation du butanol tel le 1-butène.

### 6.1 Les solvants

Le butanol permet à différents types de solvants tels que l'acétate de butyle d'être obtenus par la réaction de son estérification catalysée par l'acide acétique. L'acétate de butyle est un excellent solvant pour les encres et les revêtements de surface.



Le n-(n-dibutyl-éther) est obtenu via la réaction catalytique de déshydratation intermoléculaire du butanol. Il est utilisé comme agent d'extraction et solvant pour les résines, les matières grasses et les huiles. Il est aussi utilisé comme exhausteur de cétane du carburant diesel [80].

Les éthers n-butyliques de glycol résultent de la réaction de l'oxyde d'éthylène avec le butanol. Dans le cas où n prend des valeurs de 1, 2 ou 3, les produits de cette réaction sont connus commercialement sous les noms respectifs de « Butyle Cellosolve » (2-butoxyéthanol), (2-(2-butoxyéthoxy)-éthanol). Ces éthers ont une large application industrielle comme solvants dans les peintures, les encres chimiques agricoles, la formulation de produits nettoyants, dégivreurs dans les carburateurs et dans la teinture des textiles.

## 6.2 Monomères

L'ester de l'acide acrylique et méthacrylique représente un grand marché pour les polymères en émulsion et une solution pour les peintures au latex, le revêtement, les liants et les adhésifs. Les esters de butyle accaparent le plus gros volume commercial parmi les produits dérivés du butanol.

Un marché plus petit, mais potentiellement intéressant, est également présent pour le butylvinyléther, qui peut être utilisé dans la production de copolymères amphiphiles (autrement dit, des copolymères ayant un groupe hydrophile et un groupe hydrophobe). Celui-ci est facilement obtenu par la réaction de l'acétylène avec du butanol. Les amphiphiles sont de très bons co-solvants, permettant dans la même solution des substances hydrophiles et des substances hydrophobes pour les faire réagir efficacement ensemble.

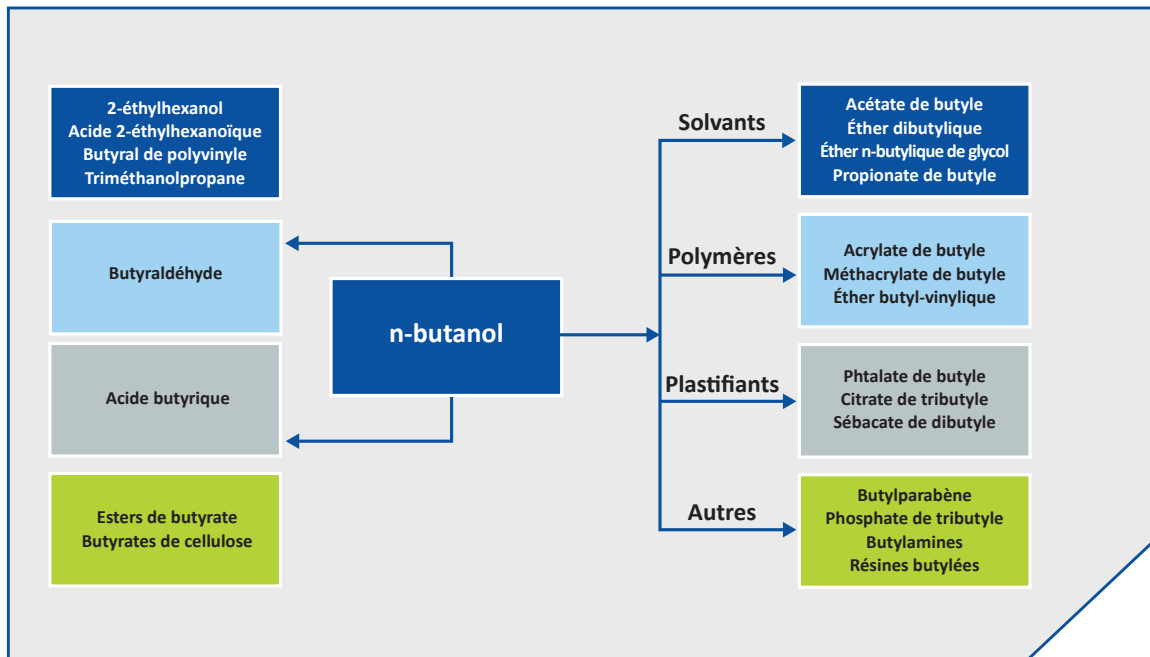


Figure 13 : Principaux dérivés du butanol (adapté de [5])

### 6.3 Plastifiants

Le butanol est utilisé dans la production de phtalate de dibutyle et de phtalate de butylbenzyle, qui font partie d'une série de phtalates utilisés principalement dans la formulation du chlorure de polyvinyle et d'acétate de polyvinyle. La consommation annuelle de phtalates est de 1 600 tonnes, ce qui représente environ 2 % du marché total de butanol.

Les citrates de tributyle et dibutylsébacate sont utilisés comme plastifiants non toxiques, particulièrement dans les emballages alimentaires et dans les industries médicales, pharmaceutiques et cosmétiques.

### 6.4 Des dérivés de butyraldéhyde

Le butyraldéhyde est obtenu par la déshydrogénation du butanol. Puis, le butyraldéhyde donne accès à 2-éthylhexanol via une réaction d'hydrogénation.

Le 2-éthylhexanol est utilisé dans la fabrication d'une variété de produits. Il fait partie des alcools de synthèse les plus importants : on en produit 2 millions de tonnes par année dans le monde. L'utilisation la plus répandue est la fabrication de plastifiants tels que le dioctylphtalate (un plastifiant de matière organique non volatile ajouté aux plastiques pour les rendre plus faciles à traiter et contribuer à leur souplesse et ténacité.). Il est également utilisé pour produire du 2-éthylhexylacrylate, un acrylate monomère employé comme une huile de lubrification et comme additif du carburant de diesel. Il est autant utilisé comme solvant dans l'extraction des métaux, dans des revêtements et dans la production de certains tensio-actifs et herbicides.

## 6.5 Les dérivés de l'acide butyrique

L'oxydation catalytique transforme le butyraldéhyde en acide butyrique avec un rendement élevé.

L'estérification de l'acide butyrique avec les alcools conduit à des esters butyrates qui servent comme solvants non toxiques pour une variété d'applications industrielles.

En plus du domaine de la parfumerie, le mélange constitué de cellulose et d'acétate butyrate de polymère est largement utilisé dans les bâches, les moulages de matières plastiques et dans les produits cinématographiques. Comparé à l'acétate de cellulose, il présente l'avantage de compatibilité avec les plastifiants et les résines synthétiques.

## 7. DYNAMIQUE DES PARTENARIATS INDUSTRIELS

Dans le cadre d'une compétition relativement interne, intense et risquée dans la course à la recherche et au développement, la majorité des données concernant les performances de production et l'état avancé des projets sur le développement de la filière butanol reste confidentielle. Cependant, les industriels font régulièrement des annonces stratégiques concernant le lancement de partenariats forts, la démonstration de maîtrise d'une technologie et des projections de performances à long terme. À cet effet, au cours des cinq dernières années, trois entreprises ont été très actives dans la réalisation de partenariats et d'alliances de codéveloppement technologique et de commercialisation du butanol biosourcé. Il s'agit de Butamax Advanced Biofuels, Cobalt Technologies et le groupe Gevo.

## 7.1 Butamax

En 2009, la Commission européenne a autorisé, en vertu du règlement CE sur les concentrations, le projet de création d'une entreprise commune entre les sociétés américaines **BP Biofuels North America** et **DuPont Nemours**. Nommé Butamax Advanced Biofuels, l'entreprise commune développe et commercialise des technologies pour la production de biobutanol, essentiellement aux États-Unis d'Amérique. Il faut rappeler qu'avant la création de Butamax, BP et DuPont ont mis au point des catalyseurs qui leur permettent de produire des isomères de butanol à plus forte teneur en octane (le 1-butanol, le 2-butanol et l'isobutanol) et, donc, plus intéressants pour une utilisation en biocarburant. En outre, les deux groupes ont finalisé le développement d'un procédé optimisé de production de biobutanol depuis 2010, et ont déposé plus de 60 brevets pour protéger leurs travaux.

Déjà en décembre 2011, Butamax avait annoncé le premier accord de principe avec **Highway Ethanol**, pour la conversion d'une usine de production d'éthanol en biobutanol aux États-Unis d'Amérique. Par ailleurs, en octobre 2013, Butamax s'est associé de nouveau avec **Highwater Ethanol** afin de démarrer la conversion de son usine de production d'éthanol située à Lamberton, dans le Minnesota (États-Unis), en unité de production de biobutanol.

En juillet 2012, Butamax a enregistré l'arrivée du producteur d'éthanol américain **Big River Resources** dans le groupe des premiers adoptants de sa technologie de production d'isobutanol biosourcé. Ceci porte à 11 le nombre d'usines d'éthanol qui devraient être converties en usines de biobutanol. Au total, Butamax recense ainsi des capacités de 3,4 milliards de litres par an à convertir, alors que l'objectif était de recenser des capacités à convertir d'un total de 1,9 milliard de litres par an en début 2013.

En août 2012, les groupes américains **Lincolnway Energy et Corn**, producteurs d'éthanol, ont décidé de passer à l'isobutanol biosourcé. À cet égard, ils ont été convaincus par la technologie de Butamax. La décision des deux groupes a été motivée par le fait que le biobutanol est un biocarburant qui peut être mélangé à de plus fortes concentrations que l'éthanol dans les mêmes conditions, tout en offrant un contenu énergétique deux fois plus important que les mélanges de biocarburant actuels. Les deux usines d'éthanol de **Lincolnway Energy et Corn** devraient ainsi être reconverties pour la production de biobutanol via l'aide de **Fagen**. Cette firme de génie-conseil avait signé en avril 2012 un contrat de collaboration avec Butamax pour le développement des productions à une échelle commerciale du biobutanol. **Fagen**, qui a construit 85 unités d'éthanol jusqu'ici dans le monde, avait construit les deux usines qui seront converties. Mises en service en 2005 et 2006, elles disposent actuellement, chacune, de capacités annuelles de 190 millions de litres d'éthanol.

Par ailleurs, en plus des producteurs de biocarburants, Butamax vise aussi des partenariats avec des raffineurs et des acteurs de la distribution de carburants qui seraient intéressés par sa technologie.

## 7.2 Cobalt

Cobalt Technologies est une entreprise californienne spécialisée dans la production de biobutanol à partir de résidus forestiers. En avril 2011, Cobalt a conclu un partenariat avec la firme américaine **American Process**. Grâce à ce partenariat, Cobalt a intégré sa technologie de fermentation et de distillation au sein de la bioraffinerie d'**American Process** qui était alors en cours de construction à Alpena, dans le Michigan (États-Unis). Le site a prévu de produire 1,8 million de litres de biobutanol par an. Ce projet permettrait aussi de valider deux technologies développées par les deux groupes :

- La première technologie d'**American Process** consiste à extraire des sucres hémicellulosiques de la biomasse ligneuse à l'aide d'eau chaude ou de vapeur et à les convertir en sucres fermentables;
- La deuxième technologie, de **Cobalt**, permettra de convertir ces sucres en biobutanol.

Ce partenariat avait aussi prévu que les deux groupes commercialisent conjointement ces deux technologies.

Par ailleurs, en octobre 2011, l'entreprise **Rhodia** (affiliée à Solvay) a conclu un protocole d'accord avec Cobalt pour la construction de bioraffineries au Brésil pour la production de n-butanol à partir de bagasse, résidu de canne à sucre. Cette approche émane du fait que le Brésil est déjà identifié par **Rhodia** comme le lieu idéal de démarrage du projet, en raison de la disponibilité locale de matières premières avantageuses, telles que la bagasse et la canne à sucre. Cela faciliterait aussi la possibilité d'adosser les potentielles bioraffineries à des producteurs de sucre, ce qui ne manque pas au Brésil. De son côté, Cobalt apportera des technologies et procédés pour la production de biobutanol. Les marchés visés sont ceux de la chimie, en particulier pour les produits intermédiaires utilisés dans la production de peintures, de laques ou de revêtements, ainsi que les biocarburants. **Rhodia** a également estimé que ce projet lui permettrait d'élargir sa gamme de solvants biosourcés.

En avril 2013, Cobalt a réussi une campagne de production de plus de 100 000 litres de n-butanol, avec le concours d'un sous-traitant, la société **LS9**, dans son usine d'Okeechobee, en Floride. À la même période, Cobalt a démarré une association avec deux sociétés chimiques asiatiques afin de développer une technologie de conversion de la biomasse en butadiène. Ce projet sera suivi par la construction d'une bioraffinerie à grande échelle en Asie. Les partenaires prévoient aussi mettre en place ou acquérir des unités additionnelles afin de répondre à la demande croissante mondiale en butadiène. La phase de développement amorcée à l'automne 2014 sera suivie d'une construction de la première unité à la fin de 2015. C'est dans ce cadre que les groupes asiatiques sont entrés dans le capital de Cobalt.

### 7.3 Gevo

Fondé en 2005, le groupe américain Gevo a mis au point une technologie de conversion en alcools lourds et en hydrocarbures, des sucres issus de la biomasse. En outre, le groupe s'est spécialisé dans la conversion d'unités d'éthanol en bioraffineries pour la production d'isobutanol biosourcé.

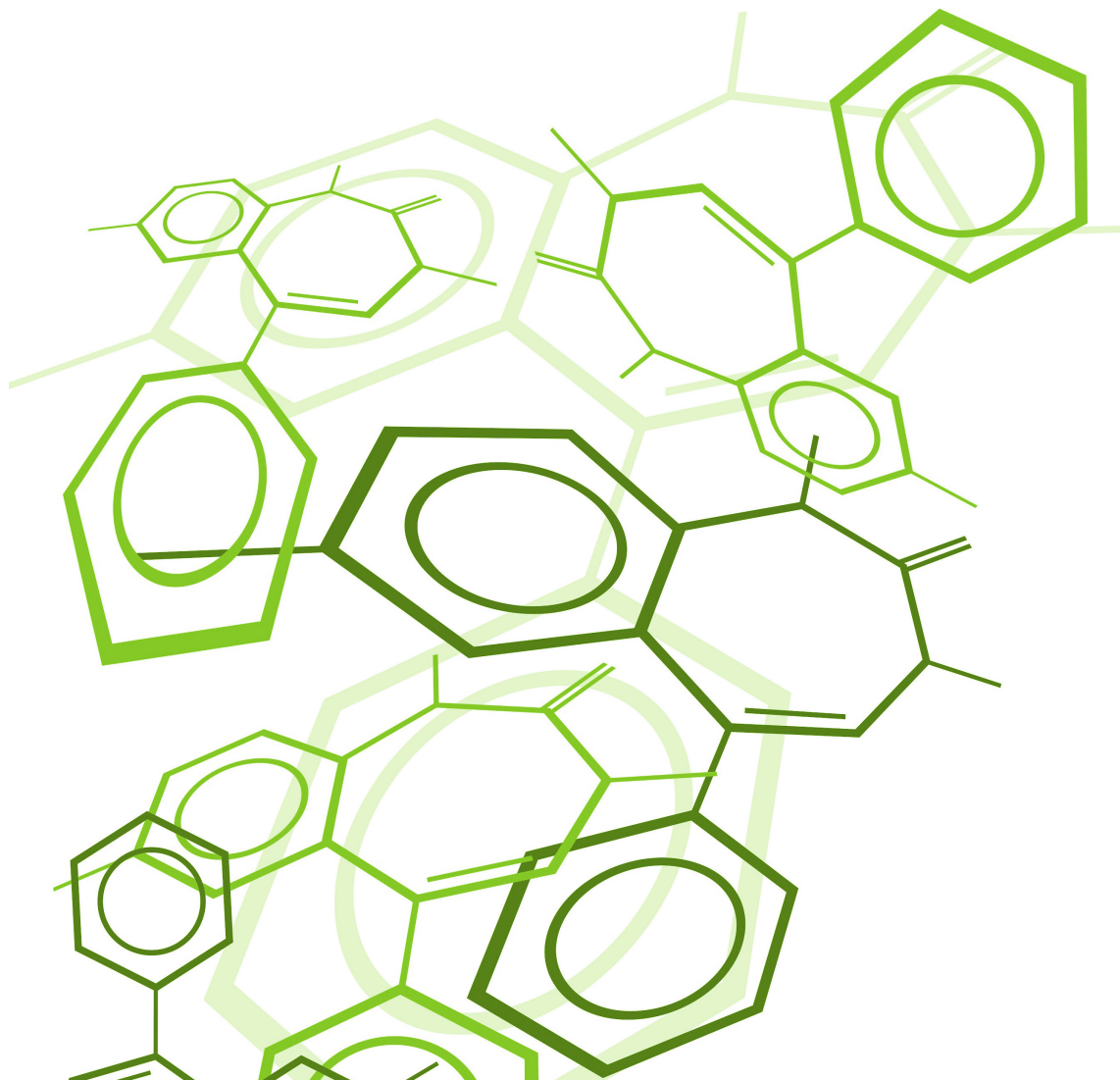
En mai 2009, l'entreprise française **Total** a annoncé son entrée au capital de Gevo. L'objectif du groupe français était alors d'adapter ses unités de production d'éthanol pour la transformation de biomasse en hydrocarbures. L'investissement de **Total** entre dans le cadre de son activité de capital développement, destiné à accompagner des sociétés innovantes dans les domaines des énergies renouvelables et alternatives, de l'efficacité énergétique, et de la valorisation des résidus.

Par ailleurs, en juin 2010, le groupe allemand **Lanxess** a investi 10 millions de dollars dans le capital de Gevo avec l'objectif de développer un procédé de production d'isobutène (fermentation des sucres pour la production d'isobutanol, puis déshydratation en isobutène) à partir de ressources renouvelables. Ceci constitue un enjeu important pour le groupe allemand, pour lequel l'isobutène est une matière première pour ses caoutchoucs butyles qu'il produit à Sarnia (Canada) et à Zwijndrecht (Belgique).

Plus tard, en septembre 2010, Gevo a acquis auprès d'**Agri-Energy** le site de Luverne, dans le Minnesota (États-Unis d'Amérique), qui a une capacité de 68 millions de litres d'isobutanol par an. En juin 2012, le groupe a décidé de s'implanter industriellement en Malaisie, en signant un accord de collaboration avec différents partenaires pour sécuriser la chaîne de valeur nécessaire à la production d'isobutanol biosourcé. L'objectif est de construire et de démarrer une usine d'isobutanol cellulosique à la fin 2015, ou au début 2016. En Malaisie, le groupe a déjà repéré l'emplacement idéal pour son projet, dans l'État de Terengganu, à proximité du complexe de bioraffinage implanté à Kertih, sur la côte orientale de la Malaisie.

Vers la même période, soit en juillet 2012, Gevo a signé un accord de codéveloppement avec **Beta Renewables**, une coentreprise entre l'entreprise italienne **Mossi et Ghisolfi** (M&G) et l'entreprise américaine **TPG Biotech** formée en octobre 2011. Dans le cadre de cet accord, les deux groupes développeront un procédé intégré pour la production d'isobutanol biosourcé issu de biomasses cellulosiques telles que des résidus agricoles, le panic (espèce de céréale), le miscanthus (espèce de plante herbacée), etc. Pour mener à bien ce projet, les deux groupes combineront Proesa, une technologie développée par Beta Renewables pour l'extraction du sucre issu de la biomasse, et les technologies GIFT et ATJ de Gevo qui permettent de fermenter le sucre en isobutanol. Les partenaires prévoient ensuite de commercialiser ce procédé intégré. L'accord a prévu aussi développer des licences pour d'éventuelles tierces parties intéressées par le procédé en question.

Le groupe est aussi entré en partenariat en juillet 2012 avec l'entreprise japonaise **Toray** pour la fabrication du polyéthylène téréphtalate (PET) biosourcé. Déjà, à la fin de 2011, **Toray** avait annoncé être parvenu à produire des échantillons de fibres de polyéthylène téréphtalate (PET) entièrement biosourcées. Pour cela, il s'était appuyé sur le savoir-faire de Gevo, qui avait réussi à convertir de l'isobutanol par des procédés de biologie synthétique et, ainsi, synthétiser du paraxylène, à partir duquel Toray avait fabriqué de l'acide téréphtalique puis, en utilisant du monoéthylène glycol renouvelable, avait réussi à produire des échantillons de PET. Les deux groupes vont plus loin via la signature de cet accord d'approvisionnement concernant du paraxylène biosourcé produit via une future unité pilote de Gevo qui fournira ensuite ce produit au groupe japonais, lui permettant ainsi de produire à l'échelle pilote des fibres et films de PET biosourcé. **Toray** a prévu d'offrir des échantillons de ce PET biosourcé à des partenaires industriels, qui sont les utilisateurs finaux pour une évaluation sur le marché, ce qui représentera une première mondiale. Il faut rappeler que le PET est produit à l'échelle commerciale à partir d'acide téréphtalique et de monoéthylène glycol (MEG), tous deux dérivés du pétrole. Environ 50 millions de tonnes de PET sont fabriquées chaque année dans le monde, pour produire des fibres, des films et des bouteilles.



## 8. COPRODUITS DE LA PRODUCTION DU BIOBUTANOL

Outre le biobutanol, l'acide lactique, l'acide succinique et l'acide lévulinique sont certains des coproduits qui peuvent en être produits dans une plateforme technologique intégrée produisant du biobutanol. L'acide lactique est un produit chimique en vrac démontrant une forte croissance du marché dans la production de matériaux biodégradables et renouvelables à base d'acide polylactique (plus connu sous le sigle « PLA »<sup>5</sup>). La capacité de production mondiale est de plus de 500 kilotonnes avec une production annuelle actuelle variant de 300 à 400 kilotonnes. L'acide lactique est considéré parmi les 30 meilleurs produits biosourcés prometteurs comme molécules-plateformes chimiques issus de la fermentation de sucres biosourcés, avec un potentiel pour une croissance importante dans la commercialisation efficace du « PLA » et des solvants qui peuvent y résulter. L'acide succinique, connu comme antibiotique naturel depuis des siècles, est largement utilisé comme édulcorant dans les produits alimentaires et les boissons ou précurseur pour activer les ingrédients pharmaceutiques. D'autres applications industrielles potentielles comme la production de plastiques techniques, les fibres de Lycra (*spandex*) et les solvants sont limitées par le prix actuel de l'acide succinique. On prévoit que le marché mondial de l'acide succinique en termes de chiffre d'affaires pourrait atteindre 496 millions de dollars d'ici 2016. La production d'acide succinique biosourcé peut contribuer à réduire les émissions de gaz à effet de serre de jusqu'à 94 % comparé à l'acide succinique d'origine pétrochimique générant en moyenne 3 kg de CO<sub>2</sub> - eq par kg d'acide succinique produit.

L'Europe et l'Amérique du Nord dominant le marché mondial de l'acide succinique, correspondant à 66,0 % de la demande mondiale d'acide succinique, selon les données de marché de 2010. La croissance potentielle annuelle de l'acide succinique et ses dérivés est estimée à 7-10 milliards de dollars. Le niveau d'atteinte de cette part de marché demeure sensible aux réductions éventuelles de prix. Le prix de l'acide succinique biosourcé est d'environ 0,65 \$ US/kg et devrait tomber à 0,45 \$ US/kg, alors que le prix de l'acide succinique dérivé de la filière pétrochimique est environ 35 % plus élevé. Comme l'acide succinique biosourcé est encore un marché niche et soumis à une série d'approbations et d'avis réglementaires, il est difficile d'obtenir des données précises.

Quant à l'acide lévulinique, il peut être utilisé comme acidulant dans les aliments et les boissons. Il est également utilisé comme intermédiaire pour la fabrication de fibres synthétiques, les produits pharmaceutiques, les pesticides et les matières plastiques. L'acide lévulinique et ses esters sont utilisés comme plastifiants et les solvants dans les polymères, les textiles et les revêtements. Il est considéré comme un produit de remplacement potentiel des plastifiants tout usage à base de phtalates. La quantité d'acide lévulinique consommé dans le monde était de 2 500 tonnes en 2012. Aux prix courants allant de 8 à 9 \$ US/kg, les fabricants sont confrontés à un défi technologique pour pouvoir atteindre des prix cibles de 1,20 à 1,50 \$/kg afin de pouvoir pénétrer le marché des dérivés de l'acide lévulinique.

---

5 PLA : polylactic acid



La **Figure 14** illustre sommairement le marché du biobutanol et des coproduits visés par la valorisation des biomasses lignocellulosiques.



**Figure 14 : Aperçu de l'évaluation du marché du biobutanol et coproduits**

## 9. BREVETS

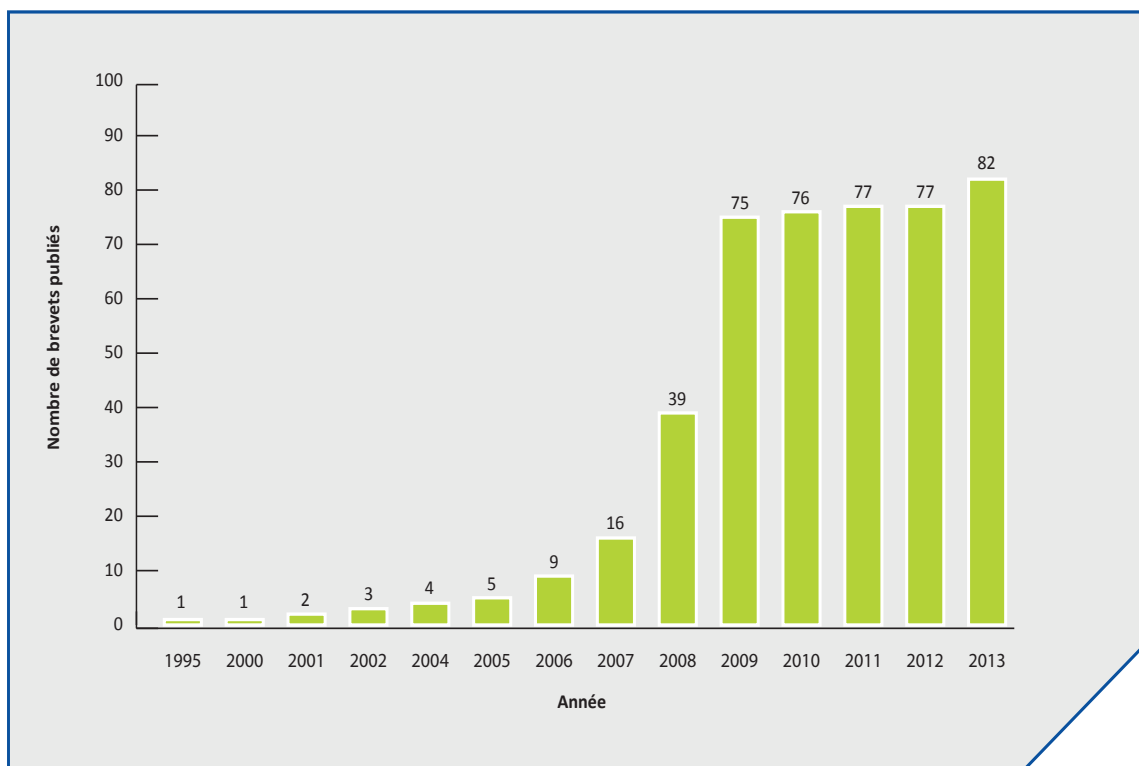
L'analyse des brevets<sup>6</sup> en lien avec le butanol biosourcé a révélé qu'au cours des dix dernières années (2004-2014), plus de 470 familles de brevets<sup>7</sup> ont été publiées avec des revendications couvrant toutes les facettes de développement technologique de cette filière : procédés de traitement des biomasses, fermentation, amélioration génétique, construction de vecteur génétique pour augmenter les rendements de production, procédés de séparation et de purification, contrôle des concentrations dans le milieu de culture, ingénierie des réacteurs, etc. Uniquement pour les années 2012-2013, 55 nouveaux<sup>8</sup> brevets en lien avec la production du butanol par voie microbienne (voir annexe A) ont été recensés. L'analyse de l'évolution temporelle 2004-2014 a révélé que la publication de brevets en lien avec le biobutanol a connu une croissance fulgurante à partir de 2007-2008 (**Figure 15**), démontrant ainsi l'intérêt croissant de l'innovation dans cette filière. Au-delà de 65 % des brevets recensés couvrent des revendications qui sont associées au mode de production du butanol par fermentation, et plus de 30 % concernent des revendications associées à l'utilisation de microorganismes recombinants aux fins d'amélioration de rendements. Par ailleurs, plus de 20 % couvrent des revendications en lien avec des procédés de séparation et de purification à partir des milieux de culture.



6 L'analyse de brevets a été effectuée grâce au Logiciel ORBITE de la firme Questel.

7 D'une façon générale, une famille de brevets est un groupe englobant des brevets qui, comme les membres d'une famille, sont tous apparentés, en l'occurrence à travers la ou les priorités d'un document de brevet donné.

8 Seuls les brevets dont la plus ancienne date d'antériorité ont été retenus.



**Figure 15 : Évolution temporelle de la publication des brevets dans la filière butanol biosourcé**

Les industriels les plus actifs en innovation au cours de la dernière décennie dans la filière butanol biosourcé sont les Américains Butamax (66 familles de brevets), DuPont Nemours (29), GEVO (19) et Xyleco (19) (**Figure 16**). Du côté de la recherche universitaire, les institutions publiques de recherche chinoises ont été les plus actives avec à leur tête l’Institute of Process Engineering, la Chinese Academy of Sciences, la Nanjing University, le Shanghai Institute et l’Institute of Microbiology-Chinese Academy of Sciences.

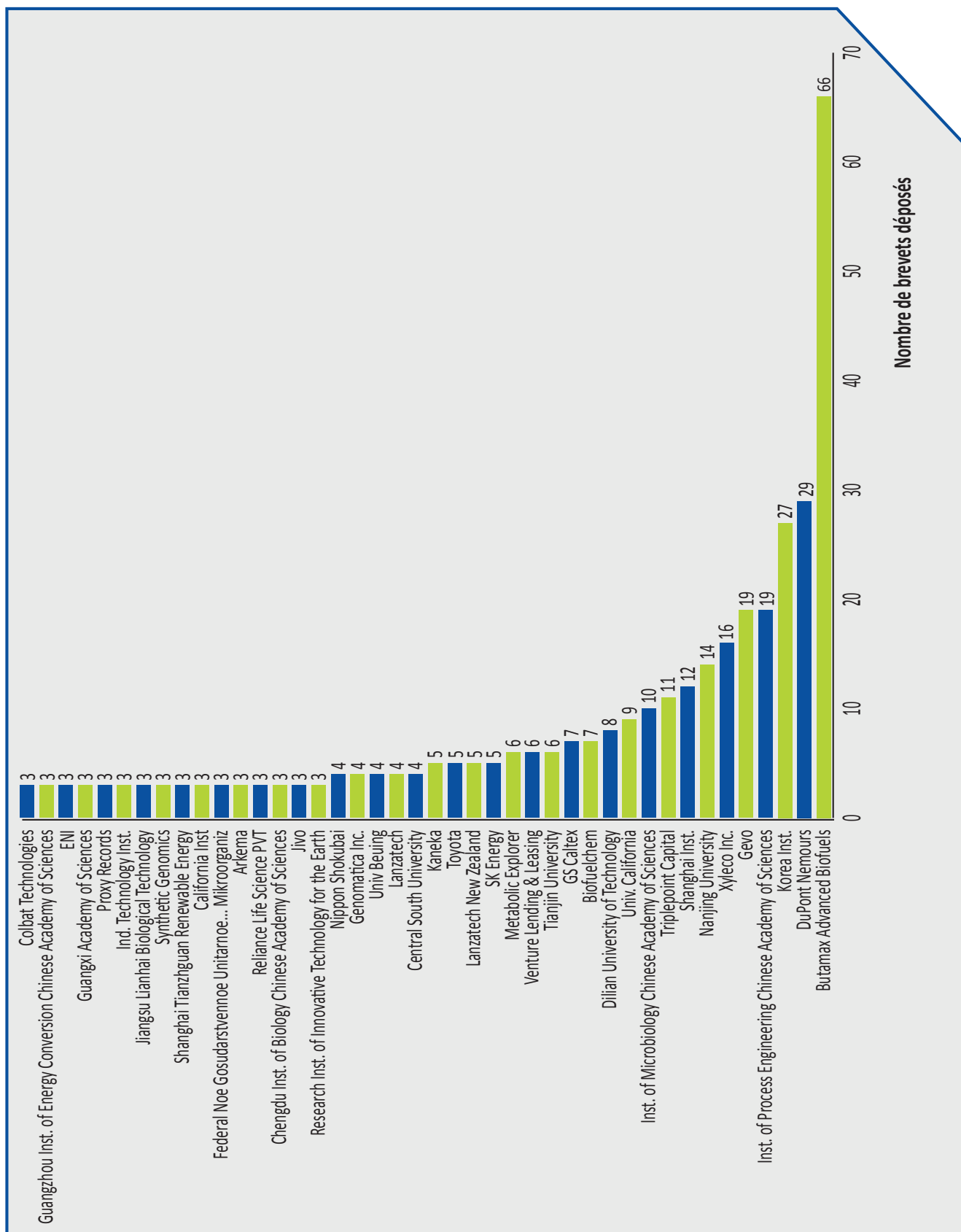


Figure 16 : Principaux déposants de brevets entre 1994 et 2014 en lien avec la filière butanol biosourcé

## 10. CONCLUSIONS

Il y a encore de nombreux défis associés à la mise en œuvre de plateformes technologiques intégrées viables à grande échelle pour produire de façon écologique du biobutanol et toute une série de coproduits biosourcés :

- Le coût de fabrication de produits biosourcés dépasse encore le coût de production de produits équivalents issus de la filière pétrochimique. Par ailleurs, les propriétés des produits biosourcés, des biocomposites et des biocarburants doivent être prouvées au moins aussi performantes que leurs équivalents pétrochimiques, qu'ils soient produits de substitution (par exemple : l'acide polylactique) ou de remplacement (par exemple : le biobutanol, l'acide succinique, etc.);
- Contrairement aux raffineries de pétrole, les bioraffineries devront faire face à un éventail beaucoup plus large de matières premières, ce qui signifie qu'elles feront appel à une large gamme de technologies de prétraitement. Les technologies prouvées pour produire ces produits à haute valeur ajoutée sont principalement fondées sur la biomasse agricole comme matière première (par exemple : l'amidon de maïs) ayant une composition chimique invariable dont la structure moléculaire est facile à briser, alors que la biomasse lignocellulosique est récalcitrante à la biodégradation en raison de sa structure rigide et complexe ainsi que de sa composition chimique variable;
- Il est difficile de définir une expression standard pour l'évaluation de l'efficacité des procédés de conversion de la biomasse, en particulier pour les bioraffineries produisant plusieurs produits;
- Le manque de capitaux a affaibli la capacité d'innovation de ces industries et agit comme un obstacle majeur à l'investissement dans les projets de bioraffinerie.

Dans la filière des biocarburants, le biobutanol ou butanol biosourcé est un carburant alcoolique de deuxième génération avec une densité énergétique élevée et une faible volatilité par rapport à l'éthanol. Plus d'une douzaine d'entreprises se concentrent sur le développement de biobutanol à l'échelle commerciale. C'est un biocarburant de nouvelle génération sans impact sur l'approvisionnement alimentaire et qui a la capacité de soutenir la concurrence des 60 à 80 \$ le baril de pétrole. Les efforts au niveau des avancées technologiques portent sur l'optimisation à grande échelle tant du prétraitement des biomasses lignocellulosiques en termes de rendement d'extraction en sucres et de consommation énergétique que de la fermentation des mélanges de sucres. Le biobutanol a une grande variété d'applications commerciales dans un marché existant d'une valeur de plus de 5 milliards de dollars.

Dans ce rapport, nous avons mis en lumière le potentiel que représente la biomasse lignocellulosique comme nouvelle source de sucres pour la fabrication d'alcools et d'acides organiques biosourcés. La biomasse lignocellulosique est un substrat complexe, constitué des trois principales fractions que sont la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. Le procédé de production de l'éthanol ou de biobutanol consiste à récupérer par hydrolyse le maximum de sucres issus à la fois des fractions cellulosiques et hémicellulosiques, puis de les fermenter en solvants et acides organiques. Les premiers procédés d'hydrolyse utilisés étaient surtout chimiques, mais ils sont peu compétitifs à l'heure actuelle, en raison notamment du coût des réactifs et de la formation de nombreux sous-produits et de composés inhibiteurs rendant les hydrolysats peu fermentescibles. Ils sont désormais concurrencés par les procédés enzymatiques, plus spécifiques et qui permettent de meilleurs rendements d'hydrolyse dans des conditions moins sévères. Cependant, la biomasse lignocellulosique n'est pas directement accessible aux enzymes, et elle doit subir au préalable une phase de prétraitement dont l'objectif est d'améliorer la susceptibilité à l'hydrolyse enzymatique de la cellulose et d'hydrolyser la fraction hémicellulosique en sucres monomères.

Parmi les nombreuses méthodes de prétraitement qui ont été étudiées, nous en avons identifié trois qui répondent aux objectifs précédemment cités : le prétraitement à l'acide dilué, l'explosion à la vapeur avec utilisation d'un catalyseur, et la thermohydrolyse. Ces trois méthodes permettraient d'atteindre des rendements d'hydrolyse enzymatique de la cellulose de presque 100 %, tout en permettant un taux d'hydrolyse des hémicelluloses supérieur à 80 %, et en minimisant la formation de composés de dégradation.

La conclusion de cette étude montre que le coût élevé actuel de la matière première peut être un véritable frein à la rentabilité économique du procédé choisi pour la production du biobutanol. Nous avons alors mis en évidence l'importance de valoriser les sous-produits tels que la lignine résiduelle d'un tel procédé. La rentabilité d'une usine de production pourrait être également accrue par une adaptabilité du procédé à divers types de biomasse et donc un approvisionnement en biomasses à un coût moindre.

## 11. BIBLIOGRAPHIE

- [1] Laurent P, Roiz J, Wertz J-L, Richel A, Paquot M. Le bioraffinage, une alternative prometteuse à la pétrochimie. *Biotechnology, Agronomy, Society and Environment*. 2011 15 (4) : 597-610.
- [2] Boukhetaia N, Blanquet P. Biocarburants [Web]. Direction Générale de l'Énergie et du Climat; 2010. Disponible à partir de : <http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/Biocarburants.pdf>.
- [3] Mertens L, Roiz J. Les biocarburants non conventionnels : quelles opportunités pour la Belgique en 2020? ValBiom, 2010.
- [4] Vispute TP, Huber GW. Breaking the chemical and engineering barriers to lignocellulosic biofuels. *International Sugar Journal*. 2008; 110 : 138-148.
- [5] Pfromm PH, Amanor-Boadu V, Nelson R, Vadlani P, Madl R. Bio-butanol vs. bio-ethanol : A technical and economic assessment for corn and switchgrass fermented by yeast or *Clostridium acetobutylicum*. *Biomass and Bioenergy*. 2010 4;34 (4) : 515-524.
- [6] [www.biobutanol.com](http://www.biobutanol.com).
- [7] Gevo. About biofuels. Gevo- Next generation biofuels. 2010. Disponible à partir de : [www.gevo.com](http://www.gevo.com).
- [8] Gevo, News Release, September 30<sup>th</sup>, 2013. <http://ir.gevo.com/phoenix.zhtml?c=238618&p=irol-newsArticle&ID=1491570&highlight=>.
- [9] Ezeji T, Qureshi N, Blaschek H. Acetone-butanol-ethanol production from concentrated substrate : reduction in substrate inhibition by fed-batch technique and product inhibition by gas. *Appl. Microbiol. Biotechnol*. 2004; 63 : 653-659.
- [10] Blignault van der Merwe A. Evaluation of Different Process Designs for Biobutanol Production from Sugarcane Molasses. Master Thesis. 2010, University of Stellenbosch (South Africa).
- [11] Damjan G. Vučurović, Siniša N. Dodić, Stevan D. Popov, Jelena M. Dodić, Jovana A. Grahovac. Process model and economic analysis of ethanol production from sugar beet raw juice as part of the cleaner production concept. *Bioresource Technology*. 2012; 104 : 367-372.



- [12] Ogbonna JC, Mashima H, Tanaka H. Scale up of fuel ethanol production from sugar beet juice using loofa sponge immobilized bioreactor. *Bioresource Technology*. 2001; 76 (1) : 1-8.
- [13] Chiao J-S, Sun Z-H. History of the Acetone-Butanol-Ethanol Fermentation Industry in China : Development of Continuous Production Technology *Journal of Molecular Microbiology and Biotechnology*. 2007; 13 : 12-14.
- [14] Ezeji TC, Qureshi N, Blaschek HP. Continuous butanol fermentation and feed starch retrogradation : butanol fermentation sustainability using *Clostridium beijerinckii* BA101. *J Biotechnol*. 2005 1/26/; 115 (2) : 179-187.
- [15] Azzoug S. Nakhoil, un nouveau bioéthanol à partir du palmier dattier. *La Tribune* [Internet]. 2008. Disponible à partir de : <http://www.latribune-online.com/index.php?news=7764>.
- [16] Ould El Hadj Md, Cheick M, Hamdi W, Sayah Z, Bouaziz S. Étude comparative de la production d'éthanol brut à partir de trois variétés de dattes communes (deglâ beida, tacherwit et hamraya) réparties dans les différentes classes de dattes (molle, demi-molle et sèche) de la cuvette de ouargla (sahara septentrional est algérien). *Algerian journal of arid environment*. 2012; 2 (2) : 78-87.
- [17] Fédération des producteurs acéricoles du Québec, [www.siropperable.ca](http://www.siropperable.ca).
- [18] Perkins TD, Van den Berg AK. Maple Syrup—Production, Composition, Chemistry, and Sensory Characteristics. *Adv Food Nutr Res*. 2009; 56.
- [19] Fortin P, Van Audenrode M. Les surplus de sirop d'érable, le contingentement de la production et le dommage causé aux producteurs-transformateurs. *Association des érablières transformateurs des produits de l'érable & Fédération des producteurs acéricoles du Québec*, 2005.
- [20] Ezeji T, Qureshi N, Blaschek H. Butanol Production From Agricultural Residues : Impact of Degradation Products on *Clostridium beijerinckii* Growth and Butanol Fermentation. *Biotechnol. Bioeng. Symp*. 2007; 97 : 1460-1469.
- [21] Qureshi N, Saha B, Cotta M. Butanol production from wheat straw hydrolysate using *Clostridium beijerinckii*. *Bioprocess Biosyst. Eng*. 2007; 30 (6) : 419-427.
- [22] Yang B, Wyman CE, 2, 26-40. Pretreatment : the key to unlocking low-cost cellulosic ethanol. *Biofpr*. 2008; 2 : 26-40.
- [23] Zhang YHP. Reviving the carbohydrate economy via multi-product lignocelluloses biorefineries. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol*. 2008; 35 : 367-375.



- [24] Rouau X, da Silva GGD, Moalic J-B. Prétraitement physique de la biomasse lignocellulosique. Jean-Michel Commandré UPR 42 Biomasse-Energie, CIRAD ed : UMR IATE, INRA-CIRAD-Supagro Montpellier-Université Montpellier2.
- [25] Hendriks ATWM, Zeeman G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*. 2009; 100 (1) : 10-18.
- [26] Teater C, Yue Z, MacLellan J, Liu Y, Liao W. Assessing solid digestate from anaerobic digestion as feedstock for ethanol production. *Bioresource Technology*. 2011; 102 (2) : 1856-1862.
- [27] Xu J, Cheng JJ, Sharma-Shivappa RR, Burns JC. Lime pretreatment of switchgrass at mild temperatures for ethanol production. *Bioresource Technology*. 2010; 101 (8) : 2900-2903.
- [28] Park J-y, Shiroma R, Al-Haq MI, Zhang Y, Ike M, Arai-Sanoh Y, et al. A novel lime pretreatment for subsequent bioethanol production from rice straw – Calcium capturing by carbonation (CaCCO) process. *Bioresource Technology*. 2010; 101 (17) : 6805-6811.
- [29] Ibrahim MM, El-Zawawy WK, Abdel-Fattah YR, Soliman NA, Agblevor FA. Comparison of alkaline pulping with steam explosion for glucose production from rice straw. *Carbohydrate Polymers* 2011; 83 (2) : 720-726.
- [30] Sills DL, Gossett JM. Assessment of commercial hemicellulases for saccharification of alkaline pretreated perennial biomass. *Bioresource Technology*. 2011; 102 (2) : 1389-1398.
- [31] Zhao X, Cheng K, Liu D. Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis. *Appl Microbiol Biotechnol*. 2009; 82 (5) : 815-827.
- [32] Wang M, Leitch M, Xu C. Synthesis of phenol–formaldehyde resol resins using organosolv pine lignins. *Eur Polym J*. 2009; 45 (12) : 3380-3388.
- [33] Martín C, Thomsen AB. Wet oxidation pretreatment of lignocellulosic residues of sugarcane, rice, cassava and peanuts for ethanol production. *J. Chem. Technol. Biotechnol*. 2007; 82 (2) : 174-181.
- [34] Pedersen M, Meyer AS. Influence of substrate particle size and wet oxidation on physical surface structures and enzymatic hydrolysis of wheat straw. *Biotechnol. Prog*. 2009; 25 (2) : 399-408.
- [35] Banerjee S, Sen R, Pandey RA, Chakrabarti T, Satpute D, Giri BS, et al. Evaluation of wet air oxidation as a pretreatment strategy for bioethanol production from rice husk and process optimization. *Biomass and Bioenergy*. 2009; 33 (12) : 1680-1686.

- [36] Martin C, Marcet M, Thomsen AB. Comparison between wet oxidation and steam explosion as pretreatment methods for enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse. *BioResources*. 2008; 3 (3) : 670-683.
- [37] Schmidt A, al. e. Comparison of the chemical properties of wheat straw and beech fibers following alkaline wet oxidation and laccase treatments. *Journal of Wood Chemical Technology*. 2008; 22 (1) : 39-53.
- [38] Georgieva T, Hou X, Hilstrøm T, Ahring B. Enzymatic Hydrolysis and Ethanol Fermentation of High Dry Matter Wet-Exploded Wheat Straw at Low Enzyme Loading. *Appl. Biochem. Biotechnol*. 2008; 148 (1-3) : 35-44.
- [39] Sørensen A, al. e. Hydrolysis of Miscanthus for bioethanol production using dilute acid presoaking combined with wet explosion pretreatment and enzymatic treatment. *Bioresource Technology*. 2008; 99 (14) : 6602-6607.
- [40] Dadi AP, Varanasi S, Schall CA. Enhancement of cellulose saccharification kinetics using an ionic liquid pretreatment step. *Biotechnol Bioeng*. 2006; 95 (5) : 904-910.
- [41] Sun N, Rahman M, Qin Y, Maxim ML, Rodriguez H, Rogers RD. Complete dissolution and partial delignification of wood in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate. *Green Chemistry*. 2009; 11 (5) : 646-655.
- [42] I. Kilpelainen, H. Xie, A. King, M. Granstrom, S. Heikkinen, D.S. Argyropoulos. Dissolution of wood in ionic liquids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2007; 55 (22) : 9142-9148.
- [43] Jiafu Zhang, Yixun Wang, Liye Zhanga, Ruihong Zhang, Guangqing Liu, Gang Cheng. Understanding changes in cellulose crystalline structure of lignocellulosic biomass during ionic liquid pretreatment by XRD . *Bioresource Technology*. 2014; 151, 402-405.
- [44] Nicole Labbé, Lindsey M. Kline, Luc Moens, Keonhee Kim, Pyoung Chung Kim, Douglas G. Hayes. Activation of lignocellulosic biomass by ionic liquid for biorefinery fractionation. *Bioresource Technology*. 2012; 104 : 701-707.
- [45] Jing Gao, Li Chen, Ke Yuan, Hemaoy Huang, Zongcheng Yan. Ionic liquid pretreatment to enhance the anaerobic digestion of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*. 2013; 150 : 352-358.
- [46] Chundawat SPS, Venkatesh B, Dale BE. Effect of particle size based separation of milled corn stover on AFEX pretreatment and enzymatic digestibility. *Biotechnol. Bioeng*. 2007; 96 (2) : 219-231.

- [47] Yoon HH, Wu ZW, Lee YY. Ammonia-recycled percolation process for pretreatment of biomass feedstock. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 1995; 51-52 (1) : 5-19.
- [48] Srinivasan N, Ju LK. Pretreatment of guayule biomass using supercritical carbon dioxide-based method. *Bioresource Technology.* 2010; 101 : 9785-9791.
- [49] Kim TH, Lee YY. Pretreatment and fractionation of corn stover by ammonia recycle percolation process. *Bioresource Technology.* 2005; 96 (18) : 2007-2013.
- [50] Luterbacher JS, Tester JW, Walker LP. High-solids biphasic CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O pretreatment of lignocellulosic biomass. *Biotechnol Bioeng.* 2010; 107 (3) : 451-460.
- [51] Keshwani DR, Cheng JJ. Microwave-based alkali pretreatment of switchgrass and coastal bermudagrass for bioethanol production. *Biotechnol. Prog.* 2010; 26 (3) : 644-652.
- [52] Held BW., Jurgens JA., Duncan SM., Farrell RL., Blanchette RA. Assessment of fungal diversity and deterioration in a wooden structure at New Harbor, Antarctica. *Polar Biology.* 2006; 29 (6) : 526-531.
- [53] Eggeman T, Elander RT. Process and economic analysis of pretreatment technologies. *Bioresource Technology*, 2005, 96 (8) : 2019-2025.
- [54] Ezeji, T.C, Qureshi. N, Blaschek, H.P. Butanol fermentation research : upstream and downstream manipulations. *Chem. Rec.*, 2004, 4 (5) : 305-314.
- [55] Qureshi, N, Blaschek, HP. Evaluation of recent advances in butanol fermentation, upstream, and downstream processing. *Bioprocess Biosyst. Eng.*, 2001; 24 : 219-226.
- [56] Lépiz-Aguila, r L, Rodríguez-Rodríguez, C.E, Arias, M.L, Lutz, G, Ulate, W. *World J. Microbiol. Biotechnol.* 2011, doi:10.1007/s11274-010-0630-1
- [57] Bowles, L.K, Ellefson, W.L. Effects of butanol on *Clostridium acetobutylicum*. *Appl. Environ. Microbiol.* 1985; 50 : 1165-1170.
- [58] Cary, J.W, Petersen, D.J, Papoutsakis, E.T, Bennett, G.N. Cloning and expression of *Clostridium acetobutylicum* ATCC 824 acetoacetyl-coenzyme A : acetate/butyrate : coenzyme A-transferase in *Escherichia coli*. *Appl. Environ. Microbiol.* 1990; 56 : 1576-1583.

## 12. ANNEXE A : LISTE DES BREVETS DONT LA DATE DE PRIORITÉ EST LE 1<sup>ER</sup> JANVIER 2012

Tableau 13 : Liste des brevets dont la date de priorité est le 1<sup>er</sup> janvier 2012<sup>9</sup>

Titres	Résumés	Déposants
Recombinant microorganism having increased ability to produce butanol, and butanol production method using same	(WO201421533). The present invention relates to a microorganism having an acetyl CoA biosynthesis pathway and a butyryl CoA biosynthesis pathway; the microorganism being a recombinant microorganism having an increased ability to produce butanol, wherein a pathway for converting acetyl CoA into acetate is suppressed, and a pathway for converting acetate into acetyl CoA and a pathway for converting butyryl CoA into butanol are promoted.  Also, the present invention concerns a method for producing butanol by using the recombinant microorganism.	Gs Caltex
Processes and systems for the production of fermentative alcohols	(US20140024064). The present invention relates to processes and systems for the production of fermentative alcohols such as ethanol and butanol. The present invention also provides methods for separating feed stream components for improved biomass processing and productivity.	Butamax™ Advanced Biofuels
Genetically modified isopropanol producing microorganisms and the method for preparing isopropanol using the same	(KR20130129654). The invention relates to the isopropanol production mutant strain AND the isopropanol manufacturing method using the same. AND more specifically, the secondary alcohol dehydrogenase of the present invention As to acetone which is the by-product the imported recombinant microorganism produces the isopropanol AND butanol As the high concentration and nearly does not produce. Therefore it can be usefully used for the commercialization technology of the biofuel.	Korea Research Institute of Chemical Technology
Engineered <i>Clostridium</i> strain for butanol production	(WO201406203). The present invention relates to improved thiolase variants, as well as to microorganisms expressing the same and to processes of using the same. Such processes can be used for improved production of butanol. Preferably the improved thiolase variants have a thiolase activity with higher specific activity and/or reduced sensitivity towards the inhibitor coenzyme A compared to the activity and sensitivity of wildtype thiolase thIA from <i>C. acetobutylicum</i> .	Clariant

Titres	Résumés	Déposants
Engineered yeast with improved growth under low aeration	<p>(WO201404616). The present application relates to recombinant yeast microorganisms comprising biosynthetic pathways and methods of using said recombinant yeast microorganisms to produce various beneficial pyruvate-derived metabolites, e.g., isobutanol. In some embodiments, the recombinant yeast microorganisms may comprise a metabolic pathway for the production of a pyruvate-derived metabolite, wherein said metabolic pathway comprises at least one exogenous gene and/or at least one overexpressed endogenous gene encoding an enzyme that catalyzes a pathway step in the production of the pyruvate-derived metabolite, wherein said recombinant yeast microorganism is engineered to comprise reduced pyruvate decarboxylase (PDC) activity, and wherein said recombinant yeast microorganism is engineered to reduce or eliminate the expression or activity of an endogenous polypeptide encoded by a gene selected from NDE1 and NDE2.</p>	Gevo
Recombinant microorganisms and uses therefor	<p>(WO2013185123). Carboxydrotrophic acetogenic microorganisms do not produce MEK and/or 2-butanol. They lack the biosynthesis pathways to make these products. In addition, they produce the intermediate (R,R)-2,3-butanediol whereas the production of MEK and 2-butanol requires production of the intermediate (R,S)-2,3-butanediol.</p> <p>Nonetheless, the production of MEK and/or 2-butanol can be accomplished using recombinant microorganisms adapted to express or overexpress key enzymes in the MEK and/or 2-butanol biosynthesis pathways. Such microorganisms, such as the carboxydrotrophic acetogen <i>Clostridium autoethanogenum</i>, can ferment substrates comprising CO. The overall scheme involves the production of 2-butanol from (R,S)-2,3-butanediol and the conversion of (R)-acetoin to (S)-2,3-butanediol. These steps are involved in the production of both MEK and 2-butanol.</p> <p>Such fermentation methods offer a means of using carbon monoxide from industrial processes which would otherwise be released into the atmosphere and pollute the environment.</p>	Lanzatech New Zealand

Titres	Résumés	Déposants
Ketol-acid reductoisomerase enzymes and methods of use	(WO2013176909). Provided herein are polypeptides having ketol-acid reductoisomerase activity as well as microbial host cells comprising such polypeptides. Polypeptides provided herein may be used in biosynthetic pathways, including, but not limited to, isobutanol biosynthetic pathways.	Butamax Advanced Biofuels
Engineered yeast for production of renewable chemicals	<p>(WO2013173412). The present application relates to recombinant microorganisms comprising biosynthetic pathways and methods of using said recombinant microorganisms to produce various beneficial, renewable metabolites, e.g., isobutanol. In some embodiments, the recombinant yeast microorganisms may be engineered to comprise an isobutanol producing metabolic pathway, wherein said isobutanol producing metabolic pathway comprises at least one exogenous gene and/or at least one overexpressed endogenous gene encoding an enzyme that catalyzes a pathway step in the conversion of pyruvate to isobutanol.</p> <p>In certain exemplary embodiments, said recombinant yeast microorganisms may additionally or independently be engineered to alter the regulation, expression, and/or activity of a Mac1 pathway component.</p>	Gevo
Processes and systems for alcohol production and recovery	<p>(WO2013166458). The present invention relates to processes for recovering butanol produced in a fermentative process using, for example, an ethanol production plant which has been reversibly retrofitted for butanol production, that is, the ethanol production plant may be converted for butanol production, but can also revert to an ethanol production.</p> <p>The present invention also relates to processes for recovering butanol produced in a fermentative process in a butanol production plant that may be converted to ethanol production plant.</p>	Butamax Advanced Biofuels

Titres	Résumés	Déposants
Alcohol dehydrogenase participating in butanol generation and application thereof	<p>(CN103374589). The invention relates to an alcohol dehydrogenase participating in butanol generation and application thereof. Particularly, from numerous genes participating in butanol generation, the inventor discovers that CA_C3375 alcohol dehydrogenase is a positive regulation and control gene for solvent biosynthesis (particularly butanol generation) in <i>Clostridium acetobutylicum</i>; the yield of butanol in the <i>Clostridium acetobutylicum</i> is obviously improved due to the existence of the gene; and the productivity of the butanol in the <i>Clostridium acetobutylicum</i> can be obviously reduced due to the deletion of the gene.</p> <p>According to the invention, the <i>Clostridium acetobutylicum</i> over-expressed by the CA_C3375 alcohol dehydrogenase for improving the productivity of the butanol is also constructed.</p>	Shanghai Institute Biological Sciences
Method for improving xylose consumption rate of <i>Clostridium beijerinckii</i>	<p>(WO2013159710). Provided is a method for improving the xylose consumption rate of <i>Clostridium beijerinckii</i>. By knocking out a transcription regulation factor xylR of <i>Clostridium beijerinckii</i>, knocking out araR of <i>Clostridium beijerinckii</i> and/or enhancing the activity of xylose transport protein, a higher concentration of xylose and/or arabinose in a culture medium can be used up by <i>Clostridium beijerinckii</i>, with a higher concentration of products being produced, such as ethanol, acetone and butanol.</p>	Shanghai Institute Biological Sciences
Engineered microorganisms with improved growth properties	<p>(WO2013158749). The present application relates to recombinant microorganisms comprising biosynthetic pathways and methods of using said recombinant microorganisms to produce various beneficial pyruvate-derived metabolites, e.g., isobutanol. In some embodiments, the recombinant yeast microorganisms may be engineered to comprise reduced PDC activity.</p> <p>In additional embodiments, the recombinant yeast microorganisms may be engineered to (a): comprise at least one first modification which results in improved growth in the absence of C2-supplementation as compared to the corresponding recombinant yeast microorganism without said first modification; and/or (b) comprise at least one second modification which results in improved tolerance to glucose as compared to the corresponding recombinant yeast microorganism without said second modification.</p>	Gevo Katholieke Universiteit Leuven - KU Leuven Vib (Vlaams Instituut Voor Biotechnologie)



Titres	Résumés	Déposants
Methods for production of isobutanol through nutrient stress and genetically modified microorganisms thereof	<p>(IN2012CH03717). The present disclosure relates to an architecture of energy redistribution that can sustain the increased formation of cofactors like NADH/NADPH and key metabolites like pyruvate that are implicated in the production of isobutanol through biotransformation.</p> <p>Genetically modified microorganisms comprising altered genes are disclosed wherein said alteration optionally along with subjecting the genetically modified microorganism to nutrient stress induces redistribution of energy ultimately resulting in maximum production of isobutanol.</p>	Cellworks Research India Pvt
<i>Clostridium beijerinckii</i> U-57 used for fermenting fuel butanol and application method of <i>Clostridium beijerinckii</i> U-57	<p>(CN103320358). The invention relates to a <i>Clostridium beijerinckii</i> U-57 used for fermenting a fuel butanol and an application method of the <i>Clostridium beijerinckii</i> U-57, and the <i>Clostridium beijerinckii</i> U-57 has the collection number of CCTCC (China center for type culture collection) NO: M2013208. The strain is obtained by carrying out ultraviolet mutagenesis and repeated screening for a plurality of times on a <i>Clostridium beijerinckii</i> ATCC55025 (American type culture collection).</p> <p>The strain provided by the invention can be used for fermenting a steam blasting enzymolysis liquid of glucose and wood fibre raw material to produce the butanol; the fuel butanol is fermented and produced by utilizing the strain and adopting the wood fibres as raw material, the strain has the advantages of low cost, high productivity, and good market prospect and the like, and meanwhile, high-value-added products such as acetone, ethyl alcohol, lignin and protein feed can be produced incidentally.</p>	Central South University
<i>Clostridium acetobutylicum</i> and applications thereof	<p>(CN103320335). The invention provides a <i>Clostridium acetobutylicum</i> and applications thereof. The accession number of the <i>Clostridium acetobutylicum</i> provided by the invention is CGMCC No. 5234. The <i>Clostridium acetobutylicum</i> can be used to simultaneously produce acetone, butanol, ethanol and 3-hydroxybutanone through fermentation, so that economic benefits of butanol fermentation are increased.</p> <p>Coupled regeneration of NAD<sup>+</sup> can be achieved by adding metabolism or growth regulators, which increases product yields and, at the same time, can flexibly adjust the yields of coproduction products to adapt to market demand.</p>	Nanjing University



Titres	Résumés	Déposants
Acetate supplementation of medium for butanologens	(WO2013142338). The invention relates to the fields of industrial microbiology and alcohol production. More specifically, the invention relates to improved production of butanol isomers by recombinant microorganisms containing an engineered butanol pathway and disrupted activity of the genes in pathways for the production of by-products during the fermentation when the microorganisms are grown in a fermentation medium containing acetate. In embodiments, recombinant microorganisms have an increased growth rate in a fermentation medium containing acetate as a C2 supplement.	Butamax Advanced Biofuels
<i>Clostridium acetobutylicum</i> and application thereof	(WO2013138998). The present invention provides <i>Clostridium acetobutylicum</i> and an application thereof. A preservation number of the <i>Clostridium acetobutylicum</i> provided in the present invention is CGMCC No.5234. The <i>Clostridium acetobutylicum</i> provided in the present invention can be used for cogeneration of acetone, butanol, ethanol, and 3-hydroxy butanone through fermentation, so as to improve the economic benefit of butanol fermentation.  NAD <sup>+</sup> coupling and regeneration can be implemented by adding metabolism or growth regulating substances, so as to improve the product yield, and at the same time, the yield of co-generation products can be flexibly adjusted, so as to cater for the market demand.	Nanjing University
Integrated biorefinery	(WO2013138255). Systems and methods for producing bioproducts are shown. The systems and methods herein can be configured and used in an integrated biorefinery. The integrated biorefinery may comprise a sugar production facility such as a sugar mill, a production facility for one or more bioproduct(s) such as butanol, and optionally an ethanol production facility employing the system and method.	Cobalt Technologies
A process for butanol production	(WO2013128230). This invention comprises a process for the bioconversion of a fermentable carbon source to n-butanol by a microorganism, wherein the microorganism is deficient in at least one gene or protein involved in the four-carbon compounds pathway regulation to improve the four-carbon compounds pathway, particularly by inactivation of the transcriptional repressor rex.	Metabolic Explorer

Titres	Résumés	Déposants
Atp driven direct photosynthetic production of fuels and chemicals	<p>(WO2013126855). Provided herein are metabolically-modified microorganisms useful for producing biofuels.</p> <p>More specifically, provided herein are methods of producing high alcohols including isobutanol, 1-butanol, 1-propanol, 2-methyl-1-butanol, 3-methyl-1-butanol and 2- phenylethanol from a suitable substrate.</p>	University of California
Method for producing butanol through anaerobic fermentation controlled by adding zinc ions	<p>(CN103215316). The invention discloses a method for producing butanol through anaerobic fermentation controlled by adding zinc ions, belonging to the technical field of biochemical industry. The method comprises three links including strain activation, seed culture and anaerobic fermentation according to the characteristic for producing the butanol through anaerobic fermentation of <i>Clostridium acetobutylicum</i>.</p> <p>By using the method, strain growth and carbon source utilization can be promoted, the fermentation period is greatly shortened, the yield and production efficiency of the butanol are increased, and the efficiency for producing the butanol through anaerobic fermentation is greatly increased.</p> <p>The method is simple, easy to operate and particularly suitable for controlling the process for producing the butanol through anaerobic fermentation so as to have important theoretical significance and application values for the development of the process for producing butanol through anaerobic fermentation and the preparation research on biology-based butanol.</p>	Dalian University of Technology

Titres	Résumés	Déposants
Methods for enhanced production of butanol by clostridia	<p>(WO2013109982). The invention relates generally to methods and compositions for maintaining and manipulating microbial cultures of Gram-positive bacteria. Also provided are methods for identifying quorum sensing regulatory proteins and auto-inducing peptides in Gram-positive bacteria. Also provided are methods and compositions believed to affect quorum sensing pathways of the genus <i>Clostridium</i> to direct or maintain enhanced butanol production of <i>Clostridium</i> in a desired differentiated state during sequential or continuous culture.</p> <p>Differentiated states include extended serial propagation, and continuous culture, for the production of butanol or other fermentation products. Further provided are methods where the concentration of butanol in peptide treated cultures of the genus <i>Clostridium</i> increase more rapidly and produce a substantially greater amount of butanol than in <i>Clostridium</i> cultures not treated with the peptide.</p>	Butrolix
A genetically modified microorganism, a process and methods for production of isobutanol	(WO2013175428). The present disclosure relates to an architecture of energy redistribution that can sustain the increased formation of cofactors like NADH/NADPH and key metabolites like pyruvate that are implicated in the production of isobutanol through biotransformation.	Cellworks Research India Pvt
Processing biomass	(AU2013203717). Abstract Processing Biomass Biomass (e.g., plant biomass, animal biomass, and municipal waste biomass) is processed to produce useful products, such as fuels. For example, systems are described that can use feedstock materials, such as cellulosic and/or lignocellulosic materials, to produce ethanol and/or butanol, e.g., by fermentation.	Xyleco
Fuel butanol fermentation method for corn straw hydrolysate	(CN103060390). The invention provides a fuel butanol fermentation method for corn straw hydrolysate. According to the invention, the corn straw hydrolysate is added into a fermentation medium, and is subjected to fuel butanol fermentation by <i>Clostridium acetobutylicum</i> .	Taicang Maotong Chemical & Building Materials

Titres	Résumés	Déposants
<p>Method for online separation and purification of butanol, acetone and ethanol in fermentation solution by using active carbon in-situ adsorption</p>	<p>(CN102994573). The invention provides a method for online separation and purification of butanol, acetone and ethanol in a fermentation solution by using active carbon in-situ adsorption, and belongs to the field of a biotechnology.</p> <p>The method comprises the following steps of: (1) culturing acetone, butanol and ethanol production strains; (2) fermenting and carrying out online in-situ adsorption on acetone, butanol and ethanol by utilizing activated carbon; and (3) after the adsorption, carrying out desorption, and condensing and recycling to obtain butanol, acetone and ethanol crude products. The method has the beneficial effects of high fermentation efficiency and low separation and purification costs.</p>	<p>Dalian University of Technology</p>
<p>Method for producing butanol by fermentation of cellulose in bamboos</p>	<p>(CN102994572). The invention relates to the field of biological energy sources, and in particular relates to a method for producing butanol by fermentation of cellulose in bamboos. The method comprises the following steps of: 1) pre-processing; 2) solid-liquid separation; 3) enzymolysis; 4) preparation of a fermentation culture medium; 5) anaerobic fermentation; and 6) rectification of a fermented product, so that the butanol is obtained.</p> <p>By adopting the glucose obtained by hydrolysis of cellulose rich in bamboos to serve as a carbon source and be used for growth and fermentation of biobutanol strains, a new path is developed for utilization of bamboo resources, the recycling of processing wastes of the bamboos also can be realized, and a cheap raw material is provided for fermenting the butanol at the same time.</p>	<p>Shanghai Cas Advanced Research Institute</p>

Titres	Résumés	Déposants
<p>Method for realizing on-line production and separation of butanol, acetone and ethanol through adsorbent in-situ adsorption, fermentation, coupling and pervaporation</p>	<p>(CN102978246). The invention relates to a method for realizing on-line production and separation of butanol, acetone and ethanol through adsorbent in-situ adsorption, fermentation, coupling and pervaporation, belonging to the technical field of biology.</p> <p>The method comprises the following steps: (1) culturing acetone/butanol/ethanol producing bacteria; (2) performing adsorbent on-line in-situ adsorption on butanol, acetone and ethanol while fermenting; (3) after the adsorption is finished, desorbing, condensing, and recovering to obtain butanol, acetone and ethanol crude products; and (4) performing secondary purification on the butanol, acetone and ethanol crude products through a pervaporation film, condensing vapor permeating the pervaporation film, and recovering to obtain high-purity butanol, acetone and ethanol.</p> <p>According to the invention, the fermentation efficiency is high, and the separation and purification cost is low.</p>	<p>Dalian University of Technology</p>
<p>Method for fermenting butanol and co-producing dietary fiber by corn bran</p>	<p>(CN102978245). The invention relates to the field of biological energy, and in particular relates to a method for fermenting butanol and co-producing dietary fiber by corn bran, which comprises the following concrete steps of: 1) pre-processing; 2) enzymatically hydrolyzing; 3) implementing solid-liquid separation, to obtain dietary fiber and enzymatic hydrolysate; 4) detoxifying the enzymatic hydrolysate; 5) refilling a nitrogen source into the detoxified enzymatic hydrolysate to prepare a fermenting culture medium; fermenting and breeding butanol by the sterilized fermenting culture medium under an anaerobic condition to produce a strain, so as to obtain a fermented product; and 6) rectifying the fermented product and collecting the butanol.</p> <p>According to the method for fermenting the butanol and co-producing the dietary fiber by the corn bran, measures are adjusted to local conditions, and the corn bran which is a byproduct of processing the corn is adopted as a raw material to ferment the butanol, so not only the waste is utilized to bring about benefit for environmental protection but the product additional value is improved for deep processing of the corn; and a way of improving the economic benefit is provided for the enterprises.</p>	<p>Shanghai Cas Advanced Research Institute</p>

Titres	Résumés	Déposants
<p>Method for utilizing zeolite in-situ adsorption to separate and purify butanol, acetone and ethanol in fermenting solution online</p>	<p>(CN102965400). The invention provides a method for utilizing zeolite in-situ adsorption to separate and purify butanol, acetone and ethanol in a fermenting solution online, and belongs to the field of a biological technology.</p> <p>The method comprises the following steps of: (1) culturing acetone, butanol and ethanol production bacteria; (2) fermenting and utilizing zeolite to adsorb the butanol, the acetone and the ethanol in situ and online; and (3) after the adsorption, desorbing, condensing and recycling to obtain butanol, acetone and ethanol rough products. The method disclosed by the invention has the beneficial effects that the fermentation efficiency is high and the separation and purification cost is low.</p>	<p>Dalian University of Technology</p>
<p>Online separation and purification method for butanol, acetone and ethanol in fermentation liquor through in-situ adsorption by using resins</p>	<p>(CN102965399). The invention discloses an online separation and purification method for butanol, acetone and ethanol in fermentation liquor through in-situ adsorption by using resins, which belongs to the field of biotechnologies, and comprises the following steps: (1) cultivating butanol, acetone and ethanol producing strains; (2) carrying out online in-situ adsorption on butanol, acetone and ethanol by using resins in the process of fermentation; and (3) after the adsorption is completed, carrying out desorption, condensation and recovery on the obtained products so as to obtain crude butanol, acetone and ethanol products.</p> <p>The method disclosed by the invention has the beneficial effects of high fermentation efficiency and low separation and purification costs.</p>	<p>Dalian University of Technology</p>

Titres	Résumés	Déposants
<p>Apparatus and method for butanol production through dual bacteria immobilization anaerobic fermentation</p>	<p>(CN102952745). The present invention discloses an apparatus and a method for butanol production through dual bacteria immobilization anaerobic fermentation, wherein the apparatus comprises a fermentation culture medium storage tank, a butyric acid production immobilization reactor A, a butanol production immobilization reactor C, and a product collection tank, wherein the devices are sequentially connected in series through pipelines.</p> <p>According to the present invention, butyric acid production anaerobic bacteria and butanol production anaerobic bacteria are respectively immobilized in the butyric acid production immobilization reactor A and the butanol production immobilization reactor C to carry out dual bacteria immobilization, and a fermentation culture medium is controlled to flow from the fermentation culture medium storage tank, sequentially flows through the butyric acid production immobilization reactor A and the butanol production immobilization reactor C to carry out continuous anaerobic fermentation, and finally flows into the product collection tank, wherein the butyric acid production anaerobic bacteria adopts a substrate to produce butyric acid, and the butanol production anaerobic bacteria adopts the butyric acid as a substrate to produce butanol. With the method, a fermentation period can be substantially shortened, and substrate conversion rate and yield of the butanol can be increased.</p>	<p>South China University of Technology</p>

Titres	Résumés	Déposants
Method for fermentation production of butyl alcohol by utilizing cellulose and hemicellulose in bamboos	<p>(CN102925496). The invention relates to the field of biological energy sources, in particular to a method for fermentation production of butyl alcohol by utilizing cellulose and hemicellulose in bamboos, which comprises the specific steps as follows: firstly, preprocessing; secondly, performing enzymolysis; thirdly, performing solid-liquid separation; fourthly, performing detoxification; fifthly, preparing a fermentation medium and culturing to obtain a fermentation product; and sixthly, rectifying the fermented product to obtain butyl alcohol.</p> <p>The method hydrolyzes rich cellulose and hemicellulose contained in bamboos to obtain a mixed carbon source containing glucose and xylose and is used for the growth and fermentation of biobutanol bacterial strains, so as to develop a new approach to the utilization of bamboo resources, realize the reuse of waste after processing the bamboos, and provide a cheaper raw material for the fermentation of butyl alcohol.</p>	Shanghai Cas Advanced Research Institute
Method for producing butanol through continuous fermentation of saccharine material	<p>(CN102925495). A method for producing butanol through continuous fermentation of a saccharine material belongs to the technical field of biological engineering. The method is characterized in that <i>Clostridium saccharobutylicum</i> DSM 13864 is adopted, and glucose, sugarcane molasses, maize straw hydrolyzate or the like used as the saccharine material is adopted to being performed continuously fermentation to produce butanol in a multistage continuous fermentation device, wherein the multistage continuous fermentation device is formed in a such way that a plurality of fermentation tanks are connected in series and combined.</p> <p>With the adoption of multistage continuous fermentation, high solvent concentration and productivity can be obtained, the equipment cleaning frequency and the time occupied by non-production steps such as sterilization and the like are reduced, the labor intensity is reduced, the equipment utilization rate is improved, and the method is suitable for industrial operation; and when maize straw hydrolyzate raw material is adopted, the average total solvent concentration can reach 13.44 g/L (wherein, the concentration of butanol is 9.29 g/L), and the total solvent productivity reaches 0.439 g/(L.h).</p>	Jiangnan University



Titres	Résumés	Déposants
Method for producing biological butanol by rice hull	<p>(CN102876731). The invention discloses a method for producing the biological butanol by rice hull, which comprises the following steps of: (1) rice hull collection and pretreatment; (2) rice hull hydrolysis: at the ratio of the mass of screened object rice hull powder to the volume of dilute sulphuric acid of 1:(5-10), adding 1-15% of dilute sulphuric acid of which the mass concentration is 1-15% into the screened object rice hull powder, hydrolyzing for 1-5 hours at 100-180DEG C to obtain tung nutshell hydrolysate, and controlling the total sugar concentration in the hydrolysate to be 30-40g/L; (3) preparing a rice hull hydrolysate fermentation culture medium; and (4) rice hull hydrolysate fermentation : putting the culture medium prepared in step (3) into a fermentation tank, inoculating a bacterial strain cultured in advance, wherein the inoculation amount of the bacterial strain is 6-12% of the volume of the hydrolysate fermentation culture medium, and carrying out anaerobic digestion at 35-40DEG C for 72-120 hours.</p> <p>According to the method disclosed by the invention, the use ratio of the rice hull which is a rice processing byproduct can be improved, and resource waste and environment pollution can be reduced.</p>	Central South University
Zymomonas mobilis gene engineering bacterium capable of producing isobutanol and construction method of zymomonas mobilis gene engineering bacteria	<p>(CN102876625). The invention relates to a zymomonas mobilis gene engineering bacterium capable of producing isobutanol and a construction method of the zymomonas mobilis gene engineering bacterium. A 2-ketoisovalerate decarboxylase (kivd) gene and an alcohol dehydrogenase (adhA) gene in Lactococcus lactis 1.2829 can be obtained through cloning and connected to plasmid pZY507 with chloramphenicol resistance for construction to obtain recombinant plasmid pZY507KA, the recombinant plasmid is electro-transformed into zymomonas mobilis, and bacterial strains with chloramphenicol resistance are screened to be the target engineering bacterium.</p> <p>The obtained gene engineering bacterium can decompose glucose to synthesize the isobutanol after the engineering bacterium is induced, a zymomonas mobilis fermentation method is firstly used for producing the isobutanol, and simultaneously, huge potential and values of the zymomonas mobilis are shown.</p>	Tianjin University of Science & Technology

Titres	Résumés	Déposants
Method for producing acetone, ethanol and butanol by taking straw as raw material	<p>(CN102876735). The invention relates to a method for producing acetone, ethanol and butanol by taking the straw as the raw material, which is characterized in that: <math>\text{Na}_2\text{S}</math> is added to the straw as the raw material.</p> <p>The process comprises the pretreatment of the straw, the enzymatic hydrolysis of the straw, the preparation of the fermentation medium, the preparation of acetone, ethanol and butanol fermentation microorganism seed liquid and fermentation. Because the straw is used for producing the acetone, ethanol and butanol, and the <math>\text{Na}_2\text{S}</math> is added singly to promote the fermentation, the solvent yield and the production efficiency are improved, the production cost is reduced, and the production process is simplified.</p>	Chengdu Institute of Biology Chinese Academy of Sciences
Method for producing acetone, ethanol and butanol by taking straw as raw material	<p>(CN102876736). The invention relates to a method for producing acetone, ethanol and butanol by taking the straw as the raw material, which is characterized in that: <math>\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}</math> is added to the straw as the raw material. The process comprises the pretreatment of the straw, the enzymatic hydrolysis of the straw, the preparation of the fermentation medium, the preparation of acetone, ethanol and butanol fermentation microorganism seed liquid and fermentation.</p> <p>Because the straw is used for producing the acetone, ethanol and butanol, and the <math>\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}</math> is added singly to promote the fermentation, the solvent yield and the production efficiency are improved, the production cost is reduced, and the production process is simplified.</p>	Chengdu Institute of Biology Chinese Academy of Sciences

Titres	Résumés	Déposants
<p>Process for producing acetone and butanol by biomass fermentation and pervaporation membrane coupling</p>	<p>(CN102787144). The invention relates to a process for producing acetone and butanol by biomass fermentation and pervaporation membrane coupling, in particular to a production process of coupling a pervaporation membrane and ABE (acetone, butanol and ethanol) fermentation, separating ABE in situ on line and utilizing an extraction tower to obtain an anhydrous solvent.</p> <p>Fermentation liquor in a fermentation tank is pumped out, and is filtered by an ethanol-permselective membrane to obtain a concentrated solution, the concentrated solution is sent into the extraction tower and is separated into an organic phase and a water phase in the extraction tower, after the water phase is pumped into a water phase storage tank, the organic phase does not pass a mash tower but directly enters a butanol tower and follow-up rectifying tower groups to obtain anhydrous butanol, acetone and ethanol, the water phase in the water phase storage tank passes a pervaporation ethanol-permselective membrane assembly, dialysate is pumped into the extraction tower, and the cycle is repeated.</p> <p>According to the process disclosed by the invention, the fermentation process is coupled with the pervaporation technology, the extraction tower is added behind the pervaporation assembly, the inhibitory action of the butanol in the fermentation process is reduced, energy consumption in the separation process is saved, and the competitiveness of a biomass fermentation method for producing the butanol is improved.</p>	<p>Institute of Process Engineering - Chinese Academy of Sciences</p>

Titres	Résumés	Déposants
Method for storing solar energy in the form of environmentally friendly fuels	<p>(WO2013135917). The invention relates to a method for storing solar energy captured by a parabolic concentrating solar collector having a tank coupled thereto which contains a saline solution and which both supports possible forces to which the solar collector may be subjected, as well as heating and supplying one or more tanks for anaerobic fermentation of biomass containing a bacterium of the species <i>Clostridium acetobutylicum</i>, in order to obtain ethanol, butanol and acetone by fermentation of said biomass (ABE fermentation), these fermentation by-products being continuously extracted from the fermentation tanks and conveyed to storage tanks where they are mixed with other fuels in order to obtain high-octane industrial fuel mixtures with a high energy capacity.</p> <p>The method, which can be carried out on an industrial scale, is clean and environmentally friendly and provides high production yields.</p>	Guradoor
Method for extracting protein from wheat bran and producing acetone, butanol and alcohol by fully hydrolyzing and fermenting wheat bran	<p>(CN102766192). The invention discloses a method for extracting protein from wheat bran and producing acetone, butanol and alcohol by fully hydrolyzing and fermenting the wheat bran. The method includes: (1) smashing the wheat bran through ultramicro-flow to the grain size as 500-4000 meshes; (2) extracting wheat bran protein through alkaline process; (3) adding water and enzyme into residues after the wheat bran protein is extracted through the alkaline process and fully hydrolyzing to obtain hydrolysate; (4) inoculating <i>Clostridium acetobutylicum</i> in the hydrolysate and fermenting to obtain fermentation products; and (5) separating acetone, butanol and alcohol from fermented hydrolysate.</p> <p>The method can be applied to industrial large-scale extraction of wheat bran protein and co-production of acetone and butanol, not only improves comprehensive use value of the wheat bran, but also develops a cheap raw material for fermentation of acetone and butanol.</p>	Shanghai Cas Advanced Research Institute

Titres	Résumés	Déposants
<p>Isobutanol synthetic bacterium genome dimension metabolic network model and molecular modification method</p>	<p>(CN102768713). The invention relates to an isobutanol synthetic bacterium genome dimension metabolic network model and a molecular modification method. According to the method, the necessary path for the thallus growth and the isobutanol synthesis is calculated by a network module, the metabolic network model is subjected to the element mode analysis, the standard deviation coefficient of each gene is calculated, and the isobutanol biosynthesis yield of different genes is determined; the two key genes including an L-lactate dehydrogenase gene <i>ldh</i> and a pyruvate dehydrogenase complex E2 subunit coding gene <i>pdhC</i> which are most important to the isobutanol biosynthesis are predicted according to a principle that the standard deviation coefficient is smaller than 0.35, the standard deviation coefficients of the two genes are respectively 2.5 to 3 and 1.5 to 2; and through the determination of the two genes, the isobutanol yield can be improved, and 0.5-0.6C-mol/C-mol glucose can be reached.</p> <p>The key genes which are most important to the isobutanol biosynthesis are obtained through utilizing the relative flux value and are used as modification target spots, the molecular modification of the isobutanol synthetic bacterium is guided, and the isobutanol yield is improved.</p>	<p>Tianjin University</p>

Titres	Résumés	Déposants
<p><i>Clostridium beijerinckii</i> and method for preparing biological butanol through fermentation of xylose residue serving as raw material thereof</p>	<p>(CN102719371). Disclosed is a <i>Clostridium beijerinckii</i> capable of producing butanol with high yield. The classification and nomenclature of the <i>Clostridium beijerinckii</i> is <i>Clostridium beijerinckii</i> Y-3, with an accession number of CGMCC 5805. The method for preparing biological butanol through fermentation of xylose residue serving as raw material in the invention comprises the steps of performing calcium hydroxide detoxification pretreatment, carrying out anaerobic hydrolysis, preparing <i>C. beijerinckii</i> Y-3 anaerobic fermentation medium and adopting fermentation to produce biological butanol.</p> <p>According to the invention, the high-yielding butanol bacterial strain screened by using ethyl methyl sulfonate (EMS) mutation, starch plate and 2-deoxy-D-glucose plate is capable of producing butanol by using xylose residue treated by calcium hydroxide detoxification process as raw material and through fermentation. In this way, the problems of inadequate strain ability and raw material shortage during the process of producing butanol through traditional biological fermentation are solved and the transformation from industrial waste to high value-added biological energy is realized. The method is an environment-friendly method for preparing biological butanol and has a wide prospect of industrial application.</p>	<p>Qingdao Institute of Bioenergy &amp; Bioprocess Technology Chinese Academy of Sciences</p>
<p>Method for extracting wheat bran protein and co-producing acetone, butanol and ethanol</p>	<p>(CN102702338). The invention provides a method for extracting wheat bran protein and co-producing acetone, butanol and ethanol. The method comprises the following steps: soaking screened wheat bran with alkali liquor for alkali extraction; performing solid-liquid separation on the alkali extraction product to obtain liquid and solids; adding acid into the separated liquid for acid precipitation; drying the obtained precipitate; adding water into the separated solids and boiling, and inoculating <i>Clostridium acetobutylicum</i> and culturing to obtain a fermentation product; and separating acetone, butanol and ethanol from the fermentation liquor. By adopting the method provided by the invention, wheat bran protein can be extracted in a large scale industrially with the coproduction of acetone and butanol; therefore, the comprehensive utilization value of the wheat bran is improved, and an inexpensive material is developed for acetone and butanol fermentation.</p>	<p>Shanghai Cas Advanced Research Institute</p>

Titres	Résumés	Déposants
<p>Method for producing butanol by mixed fermentation of bagasse and molasses serving as raw materials</p>	<p>(CN102703523). The invention discloses a method for producing butanol by mixed fermentation of bagasse and molasses serving as raw materials. The method comprises the following steps of: hydrolyzing the crushed bagasse by using dilute acid, directly mixing the obtained hydrolysate and the molasses to form the fermentation raw materials, and fermenting the fermentation raw materials by using <i>Clostridium beijerinckii</i> gxs. 28CCTCC M201454 to produce the butanol. The yield of the butanol can reach 11.07 g/L.</p> <p>By adopting the method, the sugar making byproduct of sugarcane can be effectively used for producing the butanol through fermentation, the process is simple, the raw material cost for producing the butanol by microbial fermentation is reduced, and the method has social significance and application value.</p>	<p>Guangxi Academy of Sciences</p>
<p>Recombinant strain for high yield of butanol and construction method thereof</p>	<p>(CN102703493). The invention discloses a recombinant strain for the high yield of butanol and a construction method thereof. The construction method is characterized in that an objective segment is connected with an expression vector to obtain a recombination expression plasmid, and then the recombination expression plasmid is transformed to enter <i>Clostridium acetobutylicum</i>, thereby obtaining the recombinant strain for the high yield of the butanol; the objective segment is an expression cassette EC, butanol dehydrogenase gene bdh, or a combination of two or three of the expression cassette EC, the butanol dehydrogenase gene bdh or an operon Sol; the nucleotide sequence of the expression cassette EC is shown in SEQ ID NO.11; the nucleotide sequence of the operon Sol is shown in SEQ ID NO.16; and the nucleotide sequence of the butanol dehydrogenase gene bdh is shown in SEQ ID NO.20.</p> <p>The recombinant strain provided by the invention can be used for expressing butanol biosynthetic enzymes coded by butanol producing strain butanol biosynthetic genes, thereby enabling the activity of the butanol biosynthetic enzymes and the metabolism degree of the strain to be increased; and the yield and conversion rate of the butanol can be further increased so that the industrial production of the butanol is facilitated.</p>	<p>Guangzhou Institute of Energy Conversion Chinese Academy of Sciences</p>

Titres	Résumés	Déposants
<p>Method for producing acetone-butanol-ethanol (ABE) by virtue of fermentation of wheat bran</p>	<p>(CN102653777). The invention discloses a method for producing acetone-butanol-ethanol (ABE) by virtue of fermentation of wheat bran. The method comprises the steps of pre-treating raw materials for the fermentation, fermenting ABE strains, and filtering and distilling fermentation liquor to obtain the ABE product.</p> <p>According to the method, starch and other carbohydrates remained in the wheat bran are used for implementing the fermentation of ABE, so that the economic, effective and novel path for the production of ABE is provided, and the utilization rate and additional values of the wheat bran are improved. Therefore, the method has good economic benefits.</p>	<p>Shanghai Cas Advanced Research Institute</p>
<p>Method and device for preparing acetonebutanol by utilizing adsorption carrier fermentation</p>	<p>(CN102643870). The invention provides a method and a device for preparing acetonebutanol by utilizing adsorption carrier fermentation. The method comprises the following steps of : selecting a non-toxic carrier with good water absorptivity, stable property and a porous structure and uniformly mixing the non-toxic carrier with an acetonebutanol liquid medium in a certain proportion; and after inoculation, performing adsorption carrier fermentation.</p> <p>A traditional fermentation tank is utilized as a fermentation device and is internally provided with one or multiple porous adsorption carrier drums so as to realize solid-liquid separation; and after fermentation is finished, the direct separation of the fermentation liquid from the carrier can be realized by virtue of the gravity action. The adsorption carrier fermentation method provided by the invention can be used for improving the solvent yield of acetone-butanol fermentation and reducing the relative content of by-product ethanol; and the carrier can be reused.</p>	<p>Institute of Process Engineering - Chinese Academy of Sciences</p>



Titres	Résumés	Déposants
Method for preparing butanol	<p>(CN102643868). The invention relates to a method for preparing butanol, which includes the steps of firstly inoculating a fermentation strain of <i>Clostridium thermocellum</i> ATCC27405 into a modified glutamine synthetase (GS) culture medium containing corn cobs, controlling and fermenting potential of hydrogen (pH) in stages, cultivating the modified GS culture medium for a certain time, then inoculating another fermentation strain of <i>Clostridium beijerinckii</i> NCIM8052, and subjecting the mixture to coupling fermentation to produce the butanol.</p> <p>According to the method for preparing the butanol, the pretreated corn cobs are effectively used for directly preparing the butanol by means of anaerobic fermentation, the cost from cellulase is greatly reduced, and the synchronous fermentation of hexose and pentose are achieved.</p>	Zhejiang University
<i>Clostridium</i> capable of tolerating high-concentration butanol and construction method and application of <i>Clostridium</i>	<p>(CN102618479). The invention discloses <i>Clostridium</i> capable of tolerating high-concentration butanol and a construction method and application of the <i>Clostridium</i>. The <i>Clostridium</i> capable of tolerating the high-concentration butanol contains a high temperature requirement A (htrA) gene, and the sequence of the htrA gene is SEQ ID NO. 1.</p> <p>The construction method for the <i>Clostridium</i> capable of tolerating the high-concentration butanol comprises the following steps of : (1) construction of pIMPI-Th1 plasmids; (2) construction of over-expression recombinant plasmids of the htrA gene; (3) construction of over-expression recombinant strains of the htrA gene; and (4) butanol tolerance detection of the recombinant strains.</p> <p>The invention also discloses the application of the <i>Clostridium</i> capable of tolerating the high-concentration butanol in production of the butanol. By over-expression of the htrA gene in <i>C.acetobutylicum</i>ATCC824, the butanol tolerance of the strains can be remarkably improved.</p>	Central South University

Titres	Résumés	Déposants
Method for producing biological butanol by using tung nutshells	<p>(CN102618586). The invention discloses a method for producing biological butanol by using tung nutshells. The method comprises the following steps of: (1) collection and pretreatment of the tung nutshells; (2) hydrolysis of the tung nutshells, to the specific, adding dilute sulphuric acid with the mass concentration of 1-5 % in screened tung nutshell powder according to the ratio of the mass of the screened tungnutshell powder to the volume of the dilute sulphuric acid of 1:5-9, hydrolyzing for 1-3 hours at the temperature of 120-180 DEG C, obtaining hydrolysate of the nutshells, and controlling the concentration of the total sugar in the hydrolysate to be 35-45g/L; (3) preparation of a hydrolysate fermentation medium; and (4) fermentation of the hydrolysate of the tung nutshells, to be specific, transferring the prepared medium in the step (3) into a fermentation tank, then inoculating a strain cultured in advance with the inoculating amount of 5%-10% of the volume of the fermented hydrolysate medium, carrying out anaerobic fermentation for 72-120 hours at the temperature of 35-40 DEG C, and obtaining the biological butanol.</p> <p>By utilization of the method, the utilization ratio of the tung nutshells can be increased, and the resource waste and environmental pollution can be reduced.</p>	Central South University
Construction for producing butanol gene engineering bacteria, and strain and application thereof	<p>(CN102618569). The invention belongs to the technical field of biological engineering, and relates to construction for producing butanol gene engineering bacteria, and a strain and application thereof.</p> <p>The construction process comprises the main following steps of : carrying out recombinant expression on key genes such as catI, sucD, 4hbd, cat2 and abfD in a synthesis pathway of Klinefelter <i>Clostridium</i> butanol and genes such as bcd-etfB-etfA and adhE in <i>Clostridium acetobutylicum</i> in escherichia coli and constructing a metabolic pathway from succinic acid to butanol.</p> <p>According to the invention, the constructed recombinant strain EscherichiacoliLP-99e is utilized for fermentation, so that the butanol can be produced.</p>	Nanjing University

Titres	Résumés	Déposants
<p><i>Clostridium beijerinckii</i> strain and screening method and use thereof</p>	<p>(CN102533612). The invention discloses high-butanol-yield <i>Clostridium beijerinckii</i>, which is obtained by sampling, enriching, primary screening, separating and secondary screening. The strain is identified as <i>Clostridium beijerinckii</i> which belongs to the class of <i>Clostridium beijerinckii</i> gxs.28.</p> <p>The collection number of the strain is CCTCCM2011454. According to the invention, butanol is produced by using molasses as a raw material and by fermentation of <i>Clostridium beijerinckii</i>. The butanol yield is 9.42 to 13.11g/L, and the ratio of the butanol to total solvent reaches 70 to 85 percent.</p>	<p>Guangxi Academy of Sciences</p>
<p>Butanol purification</p>	<p>(WO201418837). Provided are methods for removing one or more components from a butanol based composition.</p> <p>The methods comprise providing a butanol based composition comprising one or more components, targeting at least one component or a combination thereof for reduction, and processing said butanol based composition such that the at least one targeted component is substantially removed. The butanol based composition can, for example, be bio-produced.</p>	<p>Bolton Leslie William Cheng Cecilia Dobson Ian David Hogben Andrew John Lucy Andrew Richard Sunley John Glenn</p>



## CanmetÉNERGIE

*Leadership en écoInnovation*

CanmetÉNERGIE  
Ressources naturelles Canada  
1615, boul. Lionel-Boulet, B.P. 4800  
Varennes (QC) J3X 1S6  
Téléphone : 1 450-652-4621  
Télécopieur : 1 450-652-5177  
[www.rncan.gc.ca](http://www.rncan.gc.ca)