

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 127 225**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
②1 N° d'enregistrement national : **21 09799**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 08 K 13/04** (2020.12), C 08 K 7/22, 3/08, C 08 L 1/00, 33/08, C 12 P 5/02

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

②2 Date de dépôt : 17.09.21.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 24.03.23 Bulletin 23/12.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : *APROTEK SARL — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : *Delheur Stéphane et Chapelle Christian.*

⑦3 Titulaire(s) : *APROTEK SARL.*

⑦4 **Modèle(s) de composition à base d'un polymère superabsorbant et de fer permettant d'accélérer la dégradation des déchets d'origine organique.**

⑤7 La présente invention est destinée au domaine technique de la fermentation des déchets d'origine organique et permet d'augmenter les rendements de production de méthane par fermentation anaérobie à partir de matériaux de lignocellulose d'origine végétale. L'invention concerne une nouvelle composition à base d'un polymère superabsorbant et de fer

permettant d'accélérer la dégradation de ce type de déchets organiques ainsi qu'un procédé la mettant en œuvre.

FR 3 127 225 - A1



Description

Titre de l'invention : Nouvelle composition à base d'un polymère superabsorbant et de fer permettant d'accélérer la dégradation des déchets d'origine organique

[0001] La présente invention est destinée au domaine technique de la fermentation des déchets d'origine organique et permet d'augmenter les rendements de production de méthane par fermentation anaérobie à partir de matériaux de lignocellulose d'origine végétale. L'invention concerne une nouvelle composition à base d'un polymère superabsorbant et de fer permettant d'accélérer la dégradation de ce type de déchets organiques ainsi qu'un procédé la mettant en œuvre.

Domaine technique de l'invention

[0002] Les résidus végétaux agricoles ligno-cellulosiques sont parmi les plus lents à être dégradés lors d'une digestion anaérobie en raison de la présence de lignine. C'est pour cela que ces résidus sont très peu valorisés par fermentation alors même qu'ils constituent une biomasse abondante et disponible car n'entrant pas en compétition avec la nourriture. Il existe donc un réel besoin d'améliorer leur processus de biodégradation dans des digesteurs anaérobies notamment en vue d'optimiser leur dégradation dans des procédés de production de méthane.

[0003] Le méthane est un gaz qui peut être produit par la fermentation de matière biodégradable, comme par exemple les déchets d'origine organique, notamment agricoles, urbains et agro-industriels. Ce procédé biologique est appelé méthanisation. Il consiste à transformer, en l'absence d'oxygène, la matière organique en :

- [0004] – une énergie renouvelable, appelée biogaz, qui comporte entre autres du méthane (CH₄), en général de 50% à 70%, et du dioxyde de carbone (CO₂),
- ainsi qu'un digestat pouvant être utilisé comme fertilisant.

[0005] Le biogaz ainsi produit peut être transformé en chaleur, en électricité et/ou en carburant.

Arrière-plan technique

[0006] Les molécules de cellulose constituent majoritairement les parois cellulaires de la plupart des plantes. L'invention concerne une nouvelle composition à base de fer et d'un polymère superabsorbant destinée à augmenter les rendements de production de méthane par fermentation anaérobie, notamment à partir de matériaux de lignocellulose d'origine végétale.

[0007] Le procédé bien connu de la méthanisation se déroule en anaérobiose. La matière organique se décompose par la présence de nombreuses espèces de bactéries. Cette réaction se produit dans une cuve étanche, appelée digesteur, dans laquelle les déchets

organiques sont stockés pour être soumis à l'action des micro-organismes (bactéries) en l'absence d'oxygène. Les principales étapes qui interviennent lors de la fermentation sont :

- [0008] – l'hydrolyse et l'acidogénèse : les micro-organismes acidogènes transforment les chaînes organiques complexes en composés plus simples : peptides, acides aminés, acides gras, sucres ;
 - l'acétogénèse : les produits de l'acidogénèse sont convertis en acide acétique ;
 - la méthanogénèse : les micro-organismes méthanogènes sont responsables de la production de gaz (gazéification) : l'acide acétique obtenu lors de l'acétogénèse est transformé en méthane et en dioxyde de carbone.
- [0009] La fermentation méthanique permet donc une valorisation énergétique de la matière organique. La méthanisation produit en moyenne 3 fois moins de CO₂ qu'une fermentation aérobie classique, elle est donc une source d'énergie renouvelable très performante. Le biogaz produit par méthanisation peut se substituer au gaz naturel comme par exemple pour produire de la chaleur, de l'électricité et/ou du carburant pour véhicules. La quantité de biogaz générée est représentative de la qualité de la fermentation. Lorsque celle-ci est bien maîtrisée 1 kg de sucre fermenté conduit à une production de 600 litres de biogaz composé essentiellement de méthane CH₄ (en général > 60 v/v) et de dioxyde de carbone CO₂. D'autres éléments peuvent également être présents en très faible proportion. Le pouvoir calorifique (PCI) du biogaz dépend de la proportion de méthane ; par exemple, pour un biogaz contenant 65% de méthane, le PCI sera de 6,46 kWh/m³.
- [0010] De plus, une fois méthanisée, la matière résiduelle (digestat) est facilement recyclable, notamment sous forme d'engrais car elle est majoritairement constituée d'ammoniac, produit de la transformation de l'azote qui y était contenu avant la fermentation.
- [0011] Selon certaines théories, les bactéries impliquées dans la méthanisation auraient pu constituer les premiers organismes vivants apparus sur Terre, il y a 3 milliards d'années, alors qu'il n'y avait pas encore d'oxygène dans l'atmosphère. Comme aujourd'hui, elles dégradent les molécules organiques présentes (CO₂ et hydrogène) en méthane et en oxygène. Les bactéries productrices du biogaz pourraient donc être à l'origine de l'apparition de l'oxygène sur Terre et par ricochet de la vie. Le britannique H. Davy a démontré la présence de méthane dans les gaz produits lors de la décomposition de lisiers dès 1808. Près de 100 ans après, en 1897, un premier digesteur a été construit en Inde avec pour objectif de produire du carburant pour véhicule.
- [0012] La filière actuelle repose principalement sur l'utilisation de procédés de méthanisation qui incluent l'introduction de matières organiques, typiquement des effluents agricoles liquides (des lisiers notamment) auxquels sont ajoutés d'autres déchets

(appelés cosubstrats ou intrants) et pouvant aller jusqu'à 40% de matière sèche. Les premiers apportent l'eau et les microorganismes assurant les réactions de la méthanisation, les seconds la matière à plus haut rendement en biogaz. Le procédé de méthanisation consiste à acheminer les matières organiques à traiter, le plus souvent au moyen de systèmes de pompage, d'une trémie ou d'une vis sans fin, à l'intérieur d'un digesteur. Les matières organiques sont alors brassées en continu par un ou plusieurs agitateurs afin d'éviter les phénomènes de décantation, de flottation ou de croûtage de la biomasse.

- [0013] L'influence de la température est déterminante pour le bon fonctionnement de la fermentation. De fait, les digesteurs sont généralement chauffés. La fermentation la plus fréquemment utilisée, appelée mésophile, se déroule au voisinage de 35 °C. Il existe aussi la fermentation thermophile (50-60 °C) qui permet de réduire la taille des méthaniseurs ainsi qu'une meilleure élimination des germes pathogènes. Une solution en deux étapes est également parfois utilisée : un premier réacteur thermophile à temps de séjour court suivi d'un second réacteur mésophile.
- [0014] Les matières organiques séjournent pendant une période de plusieurs semaines dans le digesteur. Les matières organiques solides apportées sont souvent broyées avant d'être incorporées dans la cuve de digestion afin de faciliter leur acheminement et leur brassage. Ces procédés nécessitent une dépense d'énergie importante pour être brassés de manière continue à l'intérieur du digesteur.
- [0015] L'apport en matière organique se fait régulièrement (une ou plusieurs fois par jour) par des paliers d'alimentation ceci afin de préserver les conditions physico-chimiques optimales pour l'activité méthanogène (température, pH). Cet ajout progressif de co-substrat solide dans le digesteur résulte en un phénomène d'accumulation de matière organique qui est étroitement lié à son taux de dégradation. Pour contrôler ce phénomène, il est souvent nécessaire de traiter préalablement la matière organique solide avant son introduction par exemple en broyant la partie solide et en retirant (triant) le plus possible les matières indésirables.
- [0016] De plus, afin de permettre une agitation mécanique, dans certains procédés, le taux de solide du milieu réactionnel est fixé et ne doit ainsi pas dépasser 10 à 15 %.

Présentation de l'invention

- [0017] Malgré ses nombreux atouts, le procédé de méthanisation nécessite, toutefois, encore d'améliorer son efficacité et sa robustesse. En particulier, les résidus lignocellulosiques (à base de fibres cellulose et/ou hémicellulose et de lignine) sont parmi les plus lents à être dégradés lors de la digestion anaérobie. Ainsi, la biodégradation anaérobie de résidus lignocellulosiques, tels que les pailles, nécessite généralement des temps de séjour de 40 jours et plus dans le digesteur ce qui a pour

conséquence de diminuer fortement son rendement énergétique. C'est le cas, en particulier pour les pailles de céréales, ce qui freine grandement leur valorisation par voie de méthanisation.

[0018] A ce jour les principales solutions proposées pour résoudre ce problème reposent sur :

- [0019] – le tri des matières organiques avant qu'elles ne soient introduites dans le digesteur,
- des procédés physiques et ou chimiques conduisant à déstructurer la matrice ligno-cellulosique,
- et des prétraitements biologiques par des enzymes ou des micro-organismes spécifiques.

[0020] Tous sont relativement onéreux en temps, en prix et/ou en énergie. Il existe donc toujours un besoin non satisfait qui permettrait d'aider à la dégradation de cette biomasse ligno-cellulosique directement dans les digesteurs anaérobies et sans engendrer de surcoût pour l'exploitant du méthaniseur.

[0021] Récemment, la demande de brevet FR19004513, déposée par le demandeur, a démontré que l'ajout régulier d'au moins un polymère superabsorbant, à très faible dose, lors d'apport(s) en matière organique dans le méthaniseur permet d'augmenter efficacement la dégradation des résidus ligno cellulosiques présents dans le digesteur, réduisant ainsi leur temps de séjour.

[0022] La présente invention concerne une composition améliorée à base - d'au moins un polymère superabsorbant - et de fer permettant, par effet synergique, d'accroître et/ou d'accélérer encore plus la dégradation anaérobie de résidus organiques, notamment de résidus ligno-cellulosiques, notamment en vue de leur valorisation énergétique par méthanisation.

[0023] L'usage du fer est bien connu en méthanisation principalement pour éliminer le sulfure d'hydrogène (H₂S) présent dans le biogaz avant son envoi vers le module de valorisation (cogénération, injection) car ce gaz est en partie responsable de la dégradation des canalisations et des moteurs. Les bactéries sulfato-réductrices (BSR) présentes dans le digesteur sont à l'origine de la production d'H₂S à partir de toute forme de composés soufrés. L'H₂S n'est pas très toxique pour les bactéries méthanogènes par contre il permet aux BSR de rentrer en compétition avec elles pour l'utilisation de l'acide acétique. Il en résulte une diminution de la qualité du biogaz. Il est donc parfois nécessaire de limiter la production de d'H₂S par une réaction d'élimination des sulfures en présence de fer. Cette réaction s'écrit comme suit:

[0024] • $2 \text{Fe}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{S} \rightarrow 2 \text{FeS} + \text{S} + 6 \text{H}^+$ $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS} + 2 \text{H}^+$

[0025] Dans le cadre de la présente invention, il a été trouvé que l'usage conjoint d'un polymère superabsorbant et de fer, même à une concentration en fer très faible ne

permettant pas une diminution du sulfure d'hydrogène, conduit à une action synergique qui permet d'accroître de façon inattendue et de manière très significative la dégradation des résidus ligno cellulosiques présents dans un digesteur anaérobie, boostant ainsi la production de méthane.

Résumé de l'invention

- [0026] Les inventeurs ont découvert, de façon surprenante, que l'ajout régulier, préférentiellement journalier, d'une composition comprenant un polymère superabsorbant et du fer, de préférence sous forme de sels ferreux ou ferriques, ajoutée hydratée, à très faible dose, séparément ou en mélange lors d'apport(s) en matière organique solide permet d'augmenter efficacement et très simplement la dégradation des résidus ligno cellulosiques présents dans le digesteur, réduisant ainsi leur temps de séjour.
- [0027] L'invention permet ainsi aux exploitants non seulement de s'affranchir d'un problème technique majeur mais aussi de réaliser des économies substantielles grâce au gain généré en production de biogaz et de valoriser par fermentation une biomasse abondante et disponible n'entrant pas en compétition avec la nourriture humaine ou animale.

Description détaillée de l'invention

- [0028] Un premier but de l'invention est de proposer une nouvelle composition, en l'occurrence un mélange sous forme de poudre comprenant un polymère superabsorbant et du fer, de préférence sous forme de sels ferreux ou ferriques, permettant d'accélérer le processus de biodégradation de ma matière organique dans des digesteurs anaérobies notamment en vue d'optimiser les procédés de production de méthane.
- [0029] Un autre but de l'invention est aussi de proposer un procédé de traitement de déchets d'origine organique, notamment agricoles, urbains et agro-industriels, comprenant des résidus lignocellulosiques en mettant en œuvre cette composition pour faciliter ou accélérer leur digestion dans les méthaniseurs.
- [0030] La présente invention concerne donc l'utilisation conjointe d'un polymère superabsorbant et de fer, de préférence sous la forme d'un mélange, pour accélérer la fermentation des déchets d'origine organique, notamment agricoles, urbains et agro-industriels, comprenant une source de résidus lignocellulosiques, de type paille, résidus ligneux... Cette composition est caractérisée en ce que :
- [0031] – le polymère superabsorbant est un polymère hydrorétenteur, d'origine naturelle ou synthétique qui présente une capacité de rétention d'eau supérieure ou égale à 10 fois son poids en eau déminéralisée, de préférence supérieure ou égale à 20 fois, avantageusement supérieure ou égale à 30 fois,
- le fer est, de préférence, présent dans la composition sous la forme d'un sel

soluble dans l'eau comme les sels ferreux ou ferriques,
 [0032] – et le ratio massique entre le polymère superabsorbant et le fer (SAP/Fe) est compris entre 50 et 2000, de préférence entre 150 et 1000.

[0033] Dans le cadre de l'invention, le type de polymère hydrorétenteur, présentant une capacité de rétention d'eau supérieure ou égale à 10 fois son poids en eau déminéralisée, de préférence supérieure ou égale à 20 fois, avantageusement supérieure ou égale à 30 fois, est généralement connu sous le nom de superabsorbant ou sous l'abréviation : SAP ("superabsorbent polymer"). Il se présente généralement sous la forme de poudre, agglomérée ou non. Leur structure basée sur un réseau tridimensionnel assimilable à une multitude de petites cavités ayant chacune d'elles la capacité de se déformer et d'absorber de l'eau leur confère la propriété d'absorber de très grandes quantités d'eau et donc de gonfler. Les polymères superabsorbants d'origine naturelle, utilisables dans le cadre de la présente invention, sont par exemple ceux décrits dans les brevets US358364, US1693890, US3846404, US3935099 ou US3661815... On citera de façon non limitative : la gomme guar, les alginates, la carboxyméthyle cellulose, le dextran, la gomme xanthane... Les SAPs d'origine synthétique utilisables dans le cadre de la présente invention, sont par exemple, des polymères hydrosolubles réticulés, ou pouvant être réticulés. Il en existe de nombreux types. De tels polymères sont par exemple décrits dans le brevet FR 2559158 dans lequel il est décrit des polymères réticulés de l'acide acrylique ou méthacrylique, des copolymères greffés réticulés du type polysaccharide / acide acrylique ou méthacrylique, des terpolymères réticulés du type acide acrylique ou méthacrylique / acrylamide / acrylamide sulfoné et leurs sels de métaux alcalino-terreux ou alcalins. Dans un mode de réalisation préféré, les monomères utilisés pour la préparation des polymères superabsorbants sont choisis parmi l'acrylamide et/ou d'acide acrylique partiellement ou totalement salifié et/ou d'ATBS (acrylamido tertio butylsulfonate) partiellement ou totalement salifié et/ou de NVP (N vinylpyrrolidone) et/ou d'acryloylmorpholine et/ou d'acide itaconique partiellement ou totalement salifié. Dans un mode de réalisation préféré, les polymères superabsorbants sont des homopolymères ou des copolymères réticulés à base d'acide acrylique partiellement ou totalement salifié. D'autres monomères hydrophiles, comme par exemple les monomères cationiques, mais aussi des monomères à caractères hydrophobes, pourront être utilisés pour produire les polymères superabsorbants. Parmi les monomères cationiques, on citera à titre d'exemple les sels de dialkyldialkyl ammonium et les monomères de type dialkylaminoalkyl (meth)acrylate, dialkylaminoalkyl (meth)acrylamide ainsi que leurs sels d'ammonium quaternaire ou d'acides. On citera en particulier l'acrylate de diméthylaminoethyl (ADAME) et/ou le méthacrylate de diméthylaminoethyl (MADAME) quaternisés ou salifiés, le chlorure d'acrylamidopropyltriméthylammonium (APTAC)

et/ou le chlorure de methacrylamidopropyltrimethylammonium (MAPTAC). Les polymères superabsorbants synthétiques sont généralement réticulés avec 100 à 6000 ppm (parties par millions) d'au moins un agent réticulant choisi dans le groupe comprenant les composés acryliques comme par exemple le méthylène bis acrylamide, allyliques comme par exemple le chlorure de tertra allylammonium, vinyliques comme par exemple le divinyl benzène, diepoxy, sels métalliques... Certains peuvent également avoir une double réticulation comme par exemple par un réticulant acrylique. Les polymères superabsorbants de l'invention pourront également être post traités par une post-réticulation de la surface des particules de polymère ceci afin d'accroître leur capacité d'absorption sous l'effet de la pression comme cela est décrit par exemple dans les demandes de brevet DE 4020780 C1, DE 19909653 A1 et DE 199098838 A1.

- [0034] On préférera, pour des raisons de coût, les matériaux absorbants d'origine synthétique de type (co)polymère d'acrylate de sodium ou de potassium réticulé avec ou sans post réticulation.
- [0035] Le SAP peut être obtenu par toutes les techniques de polymérisation bien connues par l'homme de métier : polymérisation en gel, polymérisation par précipitation, polymérisation en émulsion (aqueuse ou inverse) suivie ou non d'une étape distillation, polymérisation en suspension, polymérisation en solution, ces polymérisations étant suivies ou non d'une étape permettant d'isoler une forme sèche du (co)polymère par tous types de moyens bien connus de l'homme de métier. Les matériaux absorbants mentionnés ci-dessus peuvent également être combinés entre eux.
- [0036] Le fer, utilisé selon l'invention, est de préférence ajouté sous la forme d'un sel ferreux ou ferrique soluble dans l'eau. En effet, suivant leur nombre d'oxydation, les métaux sont plus ou moins solubles dans l'eau. Ainsi, le fer ferreux est beaucoup plus soluble que le fer ferrique. En chimie, l'ion ferreux (Fe^{2+}) est l'ion divalent du fer (état d'oxydation +II), par opposition à l'ion ferrique (Fe^{3+}), ce qui indique un composé de fer trivalent (état d'oxydation +III). Parmi les sels de fer II et/ou III solubles dans l'eau, connus par l'homme de métier, on citera, de façon non limitative, les chlorure, sulfate, citrate, malate, glycérophosphate, lactate, aspartate, gluconate, fumarate de fer et leurs dérivés ainsi que des complexes de fer comme par exemple à base de glycinate ou de bisglycinate. Un mélange de plusieurs sels de fer différents peut être aussi utilisé.
- [0037] Dans le cadre de l'invention, le SAP et le fer se présentent, de préférence, sous la forme d'un mélange homogène afin d'être introduits simultanément. Il s'agit d'une véritable " composition ". La composition de l'invention se présente ainsi sous forme solide, sèche, à savoir une poudre, qui résulte soit d'un mélange de poudres soit de l'enrobage du SAP à l'aide d'une solution de sels de fer pouvant, si besoin, intégrer un agent liant liquide bien connu de l'homme de métier (e.g. : huile, polyéthylène

glycol...) afin de permettre à la poudre de fer de mieux adhérer à la surface du polymère superabsorbant. Le ratio massique entre le polymère superabsorbant et le fer (SAP/Fe) est compris entre 50 et 2000, de préférence entre 150 et 1000.

[0038] D'un point de vue opérationnel, la quantité de composition, à base d'un polymère superabsorbant et de fer, apportée dans le digesteur chaque jour dépendra de la taille de celui-ci ainsi que de la quantité d'apport en matière organique ligno-cellulosique. Idéalement, elle devra être comprise entre 10 g et 500 g par m³ d'ajout de cosubstrat organique quotidien dans le digesteur (soit entre 0,01 g/L et 0,5 g/L, de préférence entre 0,05 g/L et 0,2 g/L). L'usage d'une quantité de composition plus élevée est possible sans que cela n'affecte la fermentation, toutefois l'intérêt économique s'en trouvera impacté.

[0039] Selon l'invention, la composition à base d'un polymère superabsorbant et de fer est ajoutée dans le digesteur sous forme préhydratée, à savoir qu'elle aura été mise en contact avec de l'eau afin que le polymère superabsorbant soit hydraté au plus proche de sa capacité maximale de rétention d'eau (qui est variable en fonction du superabsorbant employé et de la dureté de l'eau). Nous avons, en effet, pu mettre en évidence que, plus le gonflement du SAP est important, meilleure est la production de méthane.

[0040] La composition finale avant injection dans le digesteur ressemble donc à une « gelée » et est composée de SAP gonflé avec une « eau ferreuse ». L'injection peut se faire en mélange ou, de préférence indépendamment avant ou après, l'introduction du cosubstrat. Elle est réalisée par des paliers d'alimentation réguliers, de préférence plusieurs fois par semaine et de manière avantageuse, une ou plusieurs fois par jour ceci afin de préserver les conditions physico-chimiques optimales pour l'activité méthanogène (température, pH).

[0041] La présente invention concerne également le procédé de méthanisation de matières organiques comportant des résidus ligno-cellulosiques, de type paille, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de mise en contact dudit résidu ligno-cellulosique, en milieu anaérobie, avec une composition comprenant au moins un polymère superabsorbant préhydraté et du fer tel que décrit ci-dessus, ledit traitement conduisant à une augmentation de la dégradabilité desdits résidus ligno-cellulosiques présents dans le digesteur, réduisant ainsi leur temps de séjour dans ce dernier.

[0042] L'invention permet ainsi de résoudre un problème technique majeur mais aussi d'améliorer la performance des digesteurs par une augmentation de la production de biogaz. Il a été observé que, en association avec la composition de l'invention, l'ajout séparé d'un agent antimousse, bien connu par l'homme de métier comme par exemple de l'huile de colza, dans le méthaniseur permet de mieux stabiliser les performances du digesteur compte tenu de la suractivité de ce dernier générée par la composition de

l'invention.

- [0043] Les résidus ligno-cellulosiques peuvent être choisis parmi les pailles de céréales type blé, maïs, colza...et/ou par tous types de résidus ligneux (bois, miscanthus...).
- [0044] L'invention permet ainsi de contribuer à la valorisation de larges quantités de biomasses ligno-cellulosiques actuellement mal exploitées (filère combustion) et ainsi que compléter avantageusement la source de matière à digérer celle-ci étant une ressource inépuisable. Elle permet aussi d'éviter ou de limiter d'avoir recours à de la biomasse dite "alimentaire", potentiellement comestible par l'homme, qui est actuellement utilisée pour son potentiel énergétique.
- [0045] Le mécanisme de l'effet synergique de la composition de l'invention SAP + fer n'est pas connu. Il a été observé qu'il ne repose pas sur une diminution de la production d'H₂S, la production de méthane augmentant fortement même lorsque la quantité d'H₂S produite reste constante. Sans vouloir émettre une quelconque théorie, la composition selon l'invention pourrait par exemple servir de bioréacteur sélectif aux microorganismes intervenants spécifiquement dans les différentes étapes de la méthanisation...
- [0046] La présente invention concerne également toute variante ou adaptation qui apparaîtra clairement à l'homme de métier, au besoin en ayant recours à quelques essais de routine.
- [0047] En plus de la description qui précède, l'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples qui vont suivre et qui sont donnés à titre illustratif et non limitatif.

Exemples

- [0048] L'objectif des exemples qui ont été réalisés en essai pilote est d'étudier, en voie liquide, l'action et l'effet de la composition de l'invention, appelée « Powertek » dans le cadre des exemples, sur le processus de bio méthanisation
- [0049] Tous les essais comparatifs ont été réalisés à l'aide de réacteurs et dans des conditions strictement identiques.
- [0050] Des réacteurs CSTR (continuously stirred tank reactor) isolés sont été utilisés pour réaliser le test de simulation. Le réacteur à un volume total de 85 litres avec un volume humide de 72 litres. Le chauffage des réacteurs est effectué par des tapis chauffants. La température est suivie par une sonde type « Pt-100 ».
- [0051] Le réacteur est rempli avec un inoculum avec des caractéristiques optimales et en relation avec la typologie du processus et la caractérisation du mix d'alimentation. Avant le démarrage du test, l'inoculum est incubé pendant quelques jours, sans alimentation afin de minimaliser la production d'arrière-plan.
- [0052] La simulation est réalisée avec des paramètres classiquement utilisés pour une méthanisation mésophile (38°C) en voie humide (départ : 5% matières sèches, pH : 8,2). La ration d'intrant/cosubstrat (2/3 fumier, riche en paille + 1/3 lisier) ajoutée quoti-

diennement est de 1,2 litres soit 1/60 du volume humide du réacteur.

[0053] [Fig.1] représente un schéma du protocole utilisé pour mettre en œuvre les essais.

[0054] Étape 1 : Hydratation de la composition : 0,18 g (180 mg) de poudre de la composition POWERTEK (SAP + FER) sont prélevés, puis hydratés avec 32,5 ml d'eau et enfin laissés au repos pendant 1h avant l'injection afin que l'activation (absorption de l'eau par le polymère superabsorbant) soit totale.

[0055] Étape 2 : Incorporation de la préparation : une dose complète de la composition activée selon l'étape 1 est injectée tous les jours dans le méthaniseur (réacteur voie humide mésophile) durant la durée totale de l'essai pilote.

[0056] Étape 3 : Incorporation de la ration d'intrant/cosubstrat (1,2 litre / jour)

[0057] Le tableau 1 ci-après présente les variations de production de méthane obtenues après 45 jours,

- [0058] – contre-exemple 1 (CEx1) : en absence de la composition de l'invention (= sans les étapes 1 et 2 du protocole)
- et, selon le protocole décrit :
- contre-exemple 2 (CEx2) : ainsi qu'en présence du polymère superabsorbant seul (conformément à la demande de brevet FR19004513 déposée par le demandeur).
 - Exemple 1 (Ex1) : en présence de la composition de l'invention

[0059] [Tableaux1]

	Préparation utilisée : nom commercial / nature chimique (% d'anionicité)	Ratio massique de la composition entre le polymère super- absorbant et le fer (SAP/Fe)	Augmentation de la production de méthane au bout de 45 jours comparativement à l'exemple 1
CEx1	na	na	na
CEx2	Apromud G300 (100%) Polyacrylate de sodium à la concentration de 0,15 g/L d'intrant	na (SAP utilisé seul)	+ 8,5%
Ex1	Composition POWERTEK : [Apromud G300 : SAP polyacrylate de sodium (100%) + chlorure ferrique – Fe Cl ₃] à la concentration de 0,15 g/L d'intrant	520 (à savoir 180 mg de SAP / 0,345 mg de fer : masse du fer contenu dans 1 mg de FeCl ₃)	+ 14,8%

- [0060] La [Fig.2] présente l'évolution cumulée de production d' H_2S obtenues en absence et en présence de la composition de l'invention.
- [0061] Les exemples décrits dans le tableau 1 montrent qu'en présence de la composition de l'invention, comparativement aux contre-exemples réalisés sans (Cex), la biométhanisation de matières organiques comportant des résidus ligno-cellulosiques, de type paille, réalisée selon le procédé de l'invention permet d'augmenter de façon extrêmement importante la production de méthane (tableau 1). Le tableau 2 permet de démontrer que la présence de Fer à la concentration de 0,2875 mg par litre d'intrant (cosubstrat) associé à du SAP n'a pas d'effet sur les niveaux d' H_2S et que la surproduction de méthane obtenue grâce à la composition de l'invention n'est pas la conséquence d'une diminution de la production d' H_2S .
- [0062] De manière inattendue, l'usage de fer associé à un polymère superabsorbant selon l'invention augmente de 74% la surproduction de méthane comparé au SAP utilisé seul. Cela a pour effet de réduire le temps de séjour des substrats à base de résidus lignocellulosiques, connus pour être parmi les plus lents à être dégradés lors de la digestion anaérobie, et permet ainsi aux exploitants non seulement de s'affranchir d'un problème technique majeur mais aussi de réaliser des économies substantielles grâce au gain généré en production de biogaz.
- [0063] Il a été observé que la production de méthane se trouve tellement boostée par la composition de l'invention qu'il peut s'avérer nécessaire d'employer, en association avec la composition de l'invention, un agent antimousse, bien connu par l'homme de métier, incorporé séparément dans le méthaniseur afin de permettre de mieux stabiliser les performances du digesteur compte tenu de la suractivité de ce dernier.
- [0064] L'invention permet ainsi de contribuer à la valorisation de larges quantités de biomasses ligno-cellulosiques (paille, fibres de bois...) actuellement mal exploitées qui est une ressource inépuisable.
- [0065] Elle permet aussi d'éviter ou de limiter d'avoir recours à de la biomasse dite "alimentaire", potentiellement comestible par l'homme, qui est actuellement utilisée pour son potentiel énergétique.

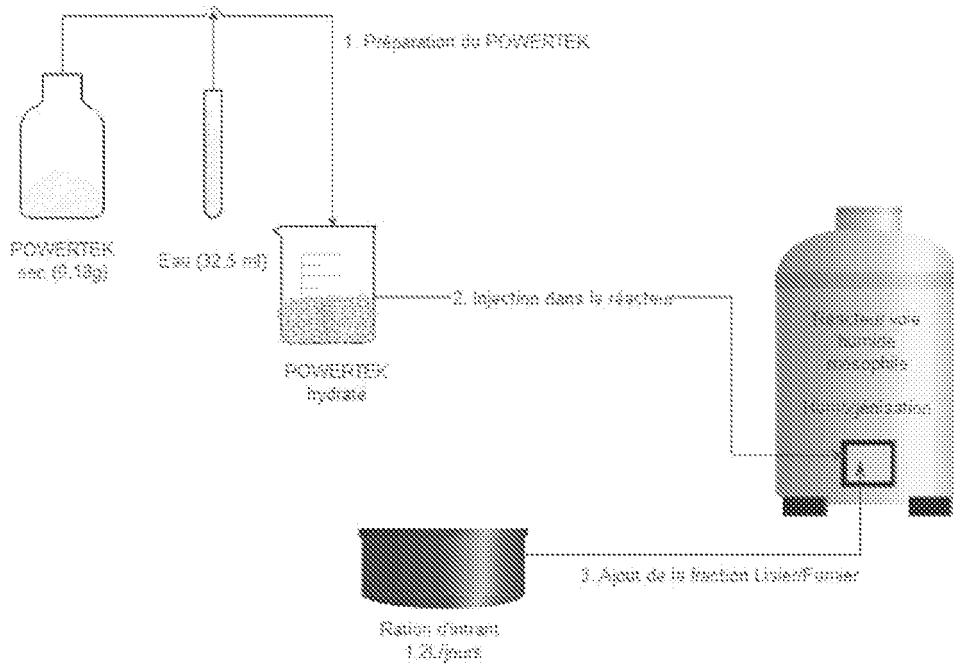
Revendications

- [Revendication 1] Composition pour accroître et/ou d'accélérer la dégradation anaérobie de résidus organiques, d'origine agricoles, urbains et agro-industriels, en vue de leur valorisation énergétique par méthanisation, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'une poudre et comprend un mélange :
- d'au moins un polymère superabsorbant, ledit polymère superabsorbant étant choisi dans le groupe des polymères hydrorétenteurs d'origine naturelle ou synthétique qui présente une capacité de rétention d'eau supérieure ou égale à 10 fois son poids en eau déminéralisée, de préférence supérieure ou égale à 20 fois, avantageusement supérieure ou égale à 30 fois,
 - et de fer.
- [Revendication 2] Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit fer présent dans la composition est sous la forme d'un sel soluble dans l'eau et choisi parmi les sels ferreux ou ferriques.
- [Revendication 3] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que le ratio massique entre le polymère superabsorbant et le fer (SAP/Fe) est compris entre 50 et 2000, de préférence entre 150 et 1000.
- [Revendication 4] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit polymère superabsorbant comprend un, ou plusieurs monomères, choisi dans le groupe des monomères d'acide acrylique partiellement ou totalement salifiés de type (co)polymère d'acrylate de sodium ou de potassium réticulé avec ou sans post réticulation.
- [Revendication 5] Procédé de traitement par dégradation anaérobie de déchets organiques d'origine agricoles, urbains et agro-industriels, dans un digesteur en vue de leur valorisation énergétique par méthanisation, comportant des résidus ligno-cellulosiques caractérisé en ce qu'il comprend une étape de mise en contact desdits déchets avec une composition comprenant au moins un polymère superabsorbant et du fer et caractérisé en ce que ladite composition est mise en contact avec de l'eau avant introduction dans le digesteur afin que le polymère superabsorbant soit préhydraté, de préférence au plus proche de sa capacité maximale de rétention d'eau.
- [Revendication 6] Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que les résidus ligno-cellulosiques sont choisis parmi les pailles de céréales et/ou parmi les

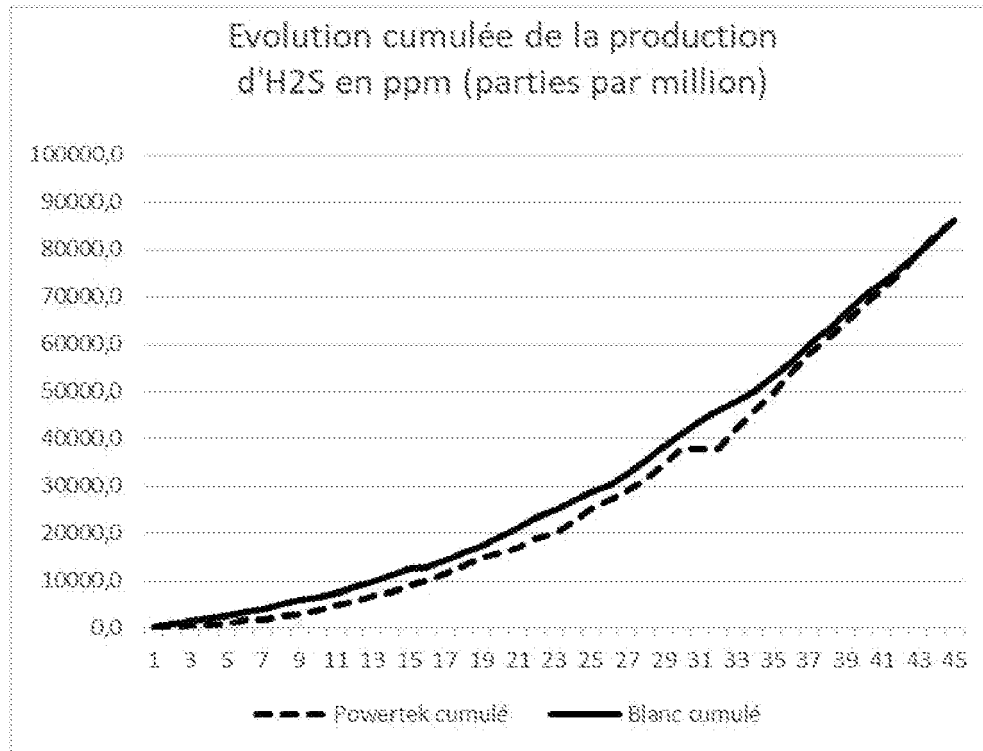
résidus ligneux.

- [Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 ou 6, caractérisé en ce que la quantité de composition ajoutée dans le digesteur est comprise entre 0,01 g/L et 0,5 g/L, de préférence entre 0,05 g/L et 0,2 g/L par rapport aux volumes d'ajouts de cosubstrat organique, et est effectuée en mélange ou, de préférence indépendamment avant ou après, l'introduction du cosubstrat, par des paliers d'alimentation réguliers, de préférence plusieurs fois par semaine et de manière avantageuse une ou plusieurs fois par jour.
- [Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisée en ce que la caractérisée en ce que ledit fer présent dans la composition est soluble dans l'eau et choisi parmi les sels ferreux ou ferriques.
- [Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 8, caractérisée en ce que le ratio massique entre le polymère superabsorbant et le fer (SAP/Fe) présents dans la composition est compris entre 50 et 2000, de préférence entre 150 et 1000.
- [Revendication 10] Utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 ou du procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 9, pour la fermentation des déchets d'origine organique, notamment agricoles, urbains et agro-industriels, comprenant des résidus lignocellulosiques, en vue d'accélérer leur dégradation dans des digesteurs, tels que des digesteurs anaérobies de méthanisation.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 897889
FR 2109799

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 2019/038561 A1 (CLAYTON HALL FARM BIOGAS PRODUCTS LTD [GB]) 28 février 2019 (2019-02-28) * page 7, lignes 30-34; revendications 1, 2, 3, 5, 11 * -----	1-8, 10	C08K13/04 C08K7/22 C08K3/08 C08L1/00 C08L33/08 C12P5/02
A	WO 2020/148664 A1 (APROTEK [FR]) 23 juillet 2020 (2020-07-23) * page 6, alinéa 2; revendication 1 * -----	1-10	
A	US 4 318 993 A (GHOSH SAMBHUNATH ET AL) 9 mars 1982 (1982-03-09) * colonne 5, lignes 55-60 * -----	1-10	
A	US 9 988 647 B2 (NOVUS ENERGY LLC [US]; VIRESCO AD LLC [US]) 5 juin 2018 (2018-06-05) * colonne 6, lignes 36-47 * -----	1-10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C12M C12P C02F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
1 juin 2022		Jones, Laura	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2109799 FA 897889**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **01-06-2022**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2019038561 A1	28-02-2019	EP 3447142 A1	27-02-2019
		EP 3673071 A1	01-07-2020
		WO 2019038561 A1	28-02-2019

WO 2020148664 A1	23-07-2020	FR 3091879 A1	24-07-2020
		WO 2020148664 A1	23-07-2020

US 4318993 A	09-03-1982	AUCUN	

US 9988647 B2	05-06-2018	US 2014072994 A1	13-03-2014
		US 2017044475 A1	16-02-2017
		US 2017044573 A1	16-02-2017
		US 2017044574 A1	16-02-2017
		US 2017044575 A1	16-02-2017
