

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 999 604**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **12 03425**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 12 P 7/10 (2013.01), C 12 P 19/00, 7/14**

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 **Date de dépôt** : 14.12.12.

③0 **Priorité** :

④3 **Date de mise à la disposition du public de la demande** : 20.06.14 Bulletin 14/25.

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** :

⑦1 **Demandeur(s)** : IFP ENERGIES NOUVELLES Etablissement public — FR.

⑦2 **Inventeur(s)** : VALLEE CHRISTOPHE, BERNARD DIDIER et AYMARD CAROLINE.

⑦3 **Titulaire(s)** : IFP ENERGIES NOUVELLES Etablissement public.

⑦4 **Mandataire(s)** : IFP ENERGIES NOUVELLES.

⑤4 **PROCEDE DE PRODUCTION DE SOLUTIONS DE SUCRES ET D'ALCOOLS A PARTIR DE BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE AVEC TRAITEMENT COMPLEMENTAIRE DU RESIDU SOLIDE PAR UN SEL INORGANIQUE HYDRATE.**

⑤7 La présente invention décrit un procédé de production de solutions de sucres et d'alcools à partir de biomasse lignocellulosique comprenant un prétraitement, une étape d'hydrolyse enzymatique et de fermentation alcoolique, une étape d'extraction de l'alcool produit, une étape de séparation du résidu solide, éventuellement une étape de lavage et de séchage, suivie d'une étape de cuisson du résidu solide dans un milieu comprenant au moins un sel inorganique hydraté de formule $MX_n \cdot n'H_2O$, dans lequel M est un métal choisi dans les groupes 1 à 13 de la classification périodique, X est un anion et n est un nombre entier compris entre 1 et 6 et n' étant compris entre 0,5 et 12, permettant d'obtenir une fraction solide et une fraction liquide, ladite fraction solide étant par la suite séparée et soumise à soit une étape d'hydrolyse enzymatique, soit des étapes d'hydrolyse enzymatique et de fermentation alcoolique.

FR 2 999 604 - A1



Domaine de l'invention

La présente invention s'inscrit dans le cadre des procédés de production de solution de sucres et d'alcools dit de "seconde génération" à partir de biomasse lignocellulosique. Elle concerne plus particulièrement un procédé de production de solution de sucres et d'éthanol.

Art antérieur

Devant l'augmentation de la pollution et du réchauffement climatique, de nombreuses études sont actuellement menées pour utiliser et optimiser les bioressources renouvelables, comme la biomasse lignocellulosique.

La biomasse lignocellulosique est composée de trois principaux constituants : la cellulose (35 à 50%), l'hémicellulose (23 à 32%) qui est un polysaccharide essentiellement constitué de pentoses et d'hexoses et la lignine (15 à 25%) qui est une macromolécule de structure complexe et de haut poids moléculaire, provenant de la copolymérisation d'alcools phénylpropénoïques. Ces différentes molécules sont responsables des propriétés intrinsèques de la paroi végétale et s'organisent en un enchevêtrement complexe.

La cellulose, majoritaire dans cette biomasse, est ainsi le polymère le plus abondant sur Terre et celui qui présente le plus grand potentiel pour former des matériaux et des biocarburants. Cependant le potentiel de la cellulose et de ses dérivés n'a pas pu, pour le moment, être complètement exploité, majoritairement en raison de la difficulté d'extraction de la cellulose. En effet, cette étape est rendue difficile par la structure même des plantes. Les verrous technologiques identifiés à l'extraction et à la transformation de la cellulose sont notamment son accessibilité, sa cristallinité, son degré de polymérisation, la présence de l'hémicellulose et de la lignine.

Le principe du procédé de conversion de la biomasse lignocellulosique par des procédés biotechnologiques utilise une étape d'hydrolyse enzymatique de la cellulose contenue dans les matières végétales pour produire du glucose. Le glucose obtenu peut ensuite être fermenté en différents produits tels que des alcools (éthanol, 1,3-propanediol, 1-butanol, 1,4-butanediol, ...) ou des acides (acide

acétique, acide lactique, acide 3-hydroxypropionique, acide fumarique, acide succinique, ...).

La cellulose et éventuellement les hémicelluloses sont les cibles de l'hydrolyse enzymatique mais ne sont pas directement accessibles aux enzymes. C'est la raison
5 pour laquelle ces substrats doivent subir un prétraitement précédant l'étape d'hydrolyse enzymatique. Le prétraitement vise à modifier les propriétés physiques et physico-chimiques du matériau lignocellulosique, en vue d'améliorer l'accessibilité de la cellulose emprisonnée au sein de la matrice de lignine et d'hémicellulose.

En vue de la conversion du substrat en sucres monomères, une hydrolyse
10 enzymatique est ensuite menée sur le substrat prétraité. Elle est réalisée au moyen d'enzymes produites par un microorganisme. La solution enzymatique ajoutée au substrat prétraité contient des enzymes qui décomposent la cellulose en solutions de sucres contenant notamment du glucose.

Néanmoins, le coût de la solution enzymatique pénalise les procédés de conversion
15 de la biomasse lignocellulosique par voies fermentaires.

Une possibilité pour limiter le coût global est de réduire la charge enzymatique. Le rendement d'hydrolyse de la cellulose et des hémicelluloses est dépendant des conditions de mise en œuvre et notamment de la quantité de solution enzymatique ajoutée. Cette dépendance n'est pas linéaire. En effet, une partie des polymères de
20 sucres est facilement hydrolysable suite au prétraitement. De ce fait, une faible dose d'enzymes permettra d'obtenir une meilleure valorisation de la coûteuse solution enzymatique (kg de sucres hydrolysés par kg de solution utilisée). Néanmoins, ceci se fait au détriment du rendement d'hydrolyse des polymères de sucres. Il est important de noter que le coût de la biomasse initiale est aussi conséquent dans le
25 prix de revient du produit final.

A l'inverse, une hydrolyse maximale du substrat nécessitera une dose d'enzymes très importante. Il faut noter que certains prétraitements et/ou substrats produisent des solides prétraités contenant de la cellulose dite récalcitrante qu'il est difficile d'hydrolyser entièrement.

Pour être économiquement viable, un procédé de production de solutions de sucres et d'alcools à partir de biomasse lignocellulosique devra se placer sur un compromis entre valorisation de la solution enzymatique et valorisation de la biomasse.

5 Les sucres produits par l'hydrolyse enzymatique sont ensuite transformés par fermentation en alcools.

A l'issue des étapes d'hydrolyse et de fermentation, on obtient un effluent contenant une fraction liquide, contenant de(s) alcool(s) et des sucres non fermentés, et un résidu solide contenant encore des polymères de sucres, en quantité plus ou moins importante selon les performances de l'hydrolyse enzymatique.

10 La présente invention propose plus particulièrement une valorisation des résidus solides obtenus à l'issue des étapes d'hydrolyse et de fermentation, en vue d'améliorer le bilan de masse global et donc la viabilité économique du procédé, en particulier sur les substrats réfractaires. Elle permet également par le recyclage de solutions contenant des enzymes, et des sucres et/ou alcool(s) produits dans les
15 différentes étapes du procédé, de bénéficier de l'activité enzymatique résiduelle et d'obtenir une solution de sucres et/ou alcool plus concentrée en sortie du procédé.

Un procédé permettant de transformer la biomasse lignocellulosique en sucres fermentescibles avec d'excellents rendements a été décrit dans les demandes
20 FR2963008, FR2963009 et FR11/02730 de la demanderesse. Ce procédé met en œuvre une cuisson de la biomasse dans des sels inorganiques hydratés, réactifs peu chers, largement disponibles et recyclables. Cette technologie est simple à mettre en œuvre et permet d'envisager aisément une extrapolation au niveau industriel. La cellulose issue de ce traitement est très réactive en hydrolyse enzymatique.

Toutefois, les analyses compositionnelles effectuées sur la fraction solide issue de
25 ce prétraitement montrent que l'hémicellulose contenu dans la biomasse est en partie hydrolysée au cours de la cuisson. Les produits résultant de cette hydrolyse se retrouvent donc dans la fraction liquide constituée de l'anti-solvant et du sel inorganique hydraté. La valorisation de ces produits d'hydrolyse de l'hémicellulose s'avère difficile du fait de la forte concentration en sel de cette solution et nécessite
30 un procédé complexe et onéreux. Par ailleurs, le recyclage du sel inorganique est

rendu plus complexe et nécessite un taux de purge élevé afin de limiter l'accumulation des produits d'hydrolyse de l'hémicellulose au cours des recyclages.

La cuisson dans les sels inorganiques hydratés sera donc avantageusement réalisée sur le résidu solide des étapes d'hydrolyse et de fermentation, appauvri en hémicelluloses. L'utilisation du résidu solide par rapport à la biomasse native dans le traitement au sel permet ainsi de faciliter le recyclage du sel.

L'objet de la présente invention est de proposer un procédé de traitement complémentaire du résidu solide obtenu après les étapes d'hydrolyse et de fermentation permettant une valorisation optimisée de la ressource initiale. Le procédé de traitement complémentaire selon l'invention est un traitement par les sels inorganiques hydratés.

Description détaillée de l'invention

La présente invention décrit un procédé de production de solutions de sucres et d'alcools à partir de biomasse lignocellulosique comprenant les étapes suivantes :

- a) on effectue un prétraitement d'une charge comprenant de la biomasse lignocellulosique,
- b) on effectue une hydrolyse enzymatique de la charge prétraitée et éventuellement lavée issue de l'étape a) utilisant des enzymes cellulolytiques et/ou hémicellulolytiques produisant un effluent comprenant un hydrolysats contenant des sucres et un résidu solide,
- c) on effectue une fermentation alcoolique de l'hydrolysats contenu dans l'effluent issu de l'étape b) en alcool par un microorganisme alcooligène de manière à produire un effluent fermenté contenant de l'alcool,
- d) on effectue une étape d'extraction de l'alcool de l'effluent fermenté issu de l'étape c),
- e) on effectue une étape de séparation de l'effluent obtenu soit à l'issue de l'étape c), soit à l'issue de l'étape d) de manière à produire un résidu solide et une fraction liquide,
- f) on effectue éventuellement une étape de lavage et éventuellement une étape de séchage du résidu solide obtenu à l'étape e),

- g) on effectue une étape de cuisson du résidu solide obtenu à l'étape e) et/ou f) dans un milieu comprenant au moins un sel inorganique hydraté de formule $MX_n \cdot n'H_2O$, dans lequel M est un métal choisi dans les groupes 1 à 13 de la classification périodique, X est un anion et n est un nombre entier compris entre 1 et 6 et n' étant compris entre 0,5 et 12, permettant d'obtenir une fraction solide et une fraction liquide,
- h) on effectue une étape de séparation de la fraction solide et de la fraction liquide obtenues dans l'étape g),
- i) on effectue éventuellement une étape de traitement de ladite fraction solide obtenue dans l'étape h),
- j) on effectue soit une étape d'hydrolyse enzymatique de ladite fraction solide obtenue dans l'étape h) et/ou i), soit des étapes d'hydrolyse enzymatique et de fermentation alcoolique de ladite fraction solide obtenue dans l'étape h) et/ou i).

Le procédé selon la présente invention permet de transformer efficacement différents types de biomasse lignocellulosique native en alcool(s) et en une ou plusieurs solutions de sucres, avec une extraction optimale de la fraction cellulose. Il présente de plus l'avantage d'utiliser des réactifs peu chers, largement disponibles et recyclables, permettant ainsi d'obtenir un coût de traitement complémentaire faible. Cette technologie est également simple à mettre en œuvre et permet d'envisager aisément une extrapolation au niveau industriel.

On obtient ainsi par le procédé selon l'invention des alcools et/ou des sucres par les étapes d), e), j) et éventuellement f). De plus, on obtient une solution de sucres issus de l'hémicellulose obtenue après l'étape a) si un prétraitement acide ou sans ajout de réactifs chimiques est effectué, complété d'une séparation solide/liquide et éventuellement d'un lavage avant l'étape b).

La biomasse lignocellulosique, ou matériaux lignocellulosiques employés dans le procédé selon l'invention est obtenue à partir de bois (feuillus et résineux), brut ou traité, de sous produits de l'agriculture tels que la paille, de fibres de plantes, de cultures forestières, de résidus de plantes alcooligènes, sucrières et céréalières, de

résidus de l'industrie papetière, de biomasse marine (par exemple macroalgues cellulosiques) ou de produits de transformations de matériaux cellulosiques ou lignocellulosiques. Les matériaux lignocellulosiques peuvent également être des biopolymères et sont préférentiellement riches en cellulose.

- 5 Préférentiellement la biomasse lignocellulosique utilisée est du bois, de la paille de blé, de la pulpe de bois, du miscanthus, de la paille de riz ou des tiges de maïs.

Selon le procédé de la présente invention, les différents types de biomasse lignocellulosique peuvent être utilisés seuls ou en mélange.

On décrira par la suite les différentes étapes du procédé en détail.

10 **Prétraitement (étape a)**

L'étape de prétraitement de la charge comprenant de la biomasse lignocellulosique permet d'améliorer la susceptibilité de la cellulose à l'hydrolyse enzymatique.

- L'étape de prétraitement selon l'étape a) du procédé selon l'invention peut se faire selon tous types de prétraitement de biomasse lignocellulosique connus de l'homme
15 du métier. Une étape de conditionnement au préalable, incluant par exemple un broyage ou un épierrage peut être aussi réalisée. L'étape de prétraitement peut être un traitement thermique, chimique, mécanique et/ou enzymatique ou une combinaison de ces traitements.

- Selon une variante préférée, l'étape de prétraitement est choisie parmi un
20 prétraitement en conditions acides tels qu'une cuisson acide ou l'explosion à la vapeur en conditions acides, un prétraitement en milieux alcalins tels qu'un prétraitement au sulfure de sodium (procédé Kraft), un procédé ARP (selon la terminologie anglo-saxonne Ammonia Recycle Percolation) ou un procédé AFEX (selon la terminologie anglo-saxonne Ammonia Fiber Explosion), un prétraitement
25 oxydant tels qu'un prétraitement utilisant l'ozone, le peroxyde d'hydrogène, l'oxygène ou l'acide peracétique, un prétraitement sans ajout de réactifs chimiques tel que l'explosion à la vapeur sans ajout d'acide ou le prétraitement par lavage à l'eau très chaude, ou encore un procédé organosolv.

Selon une variante particulièrement préférée, l'étape de prétraitement est effectuée par explosion à la vapeur, avec ou sans ajout d'acide.

5 L'efficacité du prétraitement se mesure à la fois par le bilan matière à l'issue du prétraitement (taux de récupération des sucres sous forme monomères ou oligomères solubles ou polymères solides) et également par la susceptibilité à l'hydrolyse des résidus cellulosiques et hémicellulosiques.

10 Pour les prétraitements acides, le solide prétraité est constitué majoritairement de cellulose et de lignine, la plus grande partie des hémicelluloses ayant été hydrolysées en conditions acides.

Pour les prétraitements délignifiants, par exemple en conditions alcalines, les prétraitements oxydants ou les traitements type organosolv, le solide est constitué majoritairement de cellulose et d'hémicelluloses.

15 Pour le prétraitement AFEX, le solide prétraité a une composition très similaire à la charge.

Pour les prétraitements sans adition de produits chimiques, par exemple l'explosion à la vapeur sans acide ou le lavage à l'eau chaude, le solide est appauvri en hémicellulose par rapport à la biomasse native, mais en conserve quand même une part non négligeable.

20 Les prétraitements en conditions acides, par exemple la cuisson acide ou l'explosion vapeur avec imprégnation d'acide, tendent à former des produits de dégradations des sucres pentoses et hexoses, par exemple le furfural, le 5-HMF. La formation de ces produits de dégradation augmente avec la sévérité du prétraitement (chaleur, temps de rétention, acidité). L'hémicellulose du substrat lignocellulosique est très facilement hydrolysée en conditions acides et à haute température. Néanmoins, un prétraitement trop peu sévère risque de ne pas agir suffisamment sur le substrat et donc de diminuer sa susceptibilité à l'hydrolyse enzymatique.

30 Le prétraitement à l'acide dilué est généralement effectué en présence d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique dilué en proportion de 0,5 à 10 % par rapport à la

matière sèche de substrat. Deux méthodes sont utilisées : une première à température > 60 °C, continue, qui convient pour les faibles charges en matières sèches (5 à 10 %) et une seconde méthode, discontinue, réalisée à température souvent < 150 °C, utilisable pour des concentrations en matières sèches comprises
5 entre 10 et 40 %. Plus la température est élevée, plus la perte en matières sèches est importante. Les temps de séjour sont dépendants de la température utilisée.

Le prétraitement par explosion à la vapeur est aussi connu sous le nom de steam explosion, steam gunning, détente explosive, prétraitement à la vapeur. Le végétal est porté rapidement à haute température (150°-250 °C) par injection de vapeur sous
10 pression. L'arrêt du traitement s'effectue généralement par décompression brutale, appelée détente ou explosion, qui déstructure la matrice lignocellulosique. Les temps de séjour varient de 10 secondes à quelques minutes, pour des pressions allant de 10 à 50 bars. Cette technique a été mise en œuvre soit en discontinu soit en continu. Certaines technologies proposent une injection d'eau pour refroidir le milieu avant la
15 décompression. L'explosion vapeur peut-être précédée d'une imprégnation d'acide pour augmenter l'hydrolyse des hémicelluloses lors de la cuisson. Lorsque l'explosion à la vapeur est appliquée sur un substrat préalablement acidifié, par exemple avec l'H₂SO₄, elle conduit à une solubilisation et une hydrolyse quasi-totale des hémicelluloses en leurs monomères, en limitant la dégradation en furfural. En
20 outre, la susceptibilité de la cellulose à l'hydrolyse enzymatique est améliorée. L'utilisation d'un catalyseur acide permet de diminuer la température du procédé (150 à 200 °C contre 250 °C pour l'explosion à la vapeur sans catalyseur), et ainsi de minimiser la formation de composés de dégradation.

Les prétraitements en milieux alcalins ont l'avantage de générer beaucoup moins de
25 produits de dégradations des polysaccharides. Ils présentent une alternative viable aux prétraitements acides, bien que leur coût, notamment pour les produits chimiques mis en œuvre, soit plus élevé aujourd'hui. Les prétraitements en milieu alcalin sont par exemple un prétraitement avec un mélange de sulfure de sodium et d'hydroxyde de sodium, encore appelé procédé Kraft, classiquement utilisé dans les
30 procédés de production de produits papetiers, dit Kraft ou "pâte au sulfate", à l'issue duquel on obtient des pâtes papetières, un prétraitement par explosion des fibres à

l'ammoniaque, encore appelé prétraitement AFEX (Ammonia Fiber Explosion) ou un prétraitement par percolation utilisant de l'ammoniaque avec recycle, encore appelé prétraitement ARP (Ammonia Recycle Percolation).

5 Certains prétraitements physico-chimiques n'utilisent pas d'ajout de réactifs chimiques. En effet, à haute température et en présence d'eau, certaines fonctions esters présentes dans les hémicelluloses vont s'hydrolyser, acidifiant légèrement le milieu, ce qui catalyse l'hydrolyse partielle des sucres présents dans l'hémicellulose. On cite par exemple le prétraitement par explosion à la vapeur sans ajout d'acide décrit ci-dessus, et le prétraitement par lavage à l'eau très chaude. L'absence de
10 réactifs chimiques rend ses prétraitements moins coûteux, néanmoins, la réactivité en hydrolyse enzymatique de la cellulose ainsi prétraitée est diminuée.

Issu de l'industrie papetière, le procédé Organosolv consiste à solubiliser et extraire la lignine et les hémicelluloses dans un solvant organique (en général méthanol ou
15 éthanol). Un catalyseur acide (HCl ou H₂SO₄) est souvent ajouté quand la température utilisée est inférieure à 185 °C. Le solvant organique est ensuite extrait par évaporation puis recyclé.

D'autres prétraitements sont aussi à l'étude, une revue non exhaustive est donnée par Ogier et al., 1999, Oil & Gas Science and Technology - Revue de l'IFP, Vol. 54
20 (1999), No. 1, pp. 67-94 ou plus récemment dans Biotechnology Advances Volume 29, Issue 6, November–December 2011, Pages 675–685 et Biofuels, Bioproducts and Biorefining Volume 6, Issue 5, pages 561–579, September/October 2012.

Selon une variante du procédé, la charge ainsi prétraitée peut être soumise à une
25 étape de séparation solide/liquide puis éventuellement être lavée, de préférence à l'eau, avant l'étape d'hydrolyse enzymatique.

Un prétraitement en conditions acides ou sans réactifs chimiques conduit à l'hydrolyse partielle ou quasi totale des hémicelluloses, principalement en sucres
30 monomères (pentoses et hexoses) et oligomères solubles, selon le type de biomasse.

Lorsque le prétraitement de l'étape a) est effectué en conditions acides ou sans réactifs chimiques, la charge ainsi prétraitée peut être soumise avant l'étape d'hydrolyse enzymatique b) à une étape de séparation de manière à récupérer une fraction solide et une fraction liquide. Au moins une partie de la fraction solide est ensuite envoyée dans l'étape d'hydrolyse enzymatique b) et au moins une partie de la fraction liquide peut être recyclée à l'étape d'hydrolyse enzymatique j). En effet, le recyclage d'au moins une partie de la fraction liquide contenant les sucres issus de l'hémicellulose permet d'obtenir une solution de sucres plus concentrée en sortie du procédé.

10

Hydrolyse enzymatique et fermentation alcoolique (étapes b et c)

La conversion de la cellulose en alcool comprend au moins une étape d'hydrolyse enzymatique de la cellulose en glucose et une étape de fermentation du glucose en alcool, ces deux étapes pouvant être réalisées séparément ou simultanément.

Lorsque les deux étapes sont opérées simultanément, le procédé est appelé procédé "SSF" (selon le terme anglo-saxon pour Simultaneous Saccharification and Fermentation). Les étapes d'hydrolyse et de fermentation peuvent aussi être mises en œuvre selon d'autres agencements connus de l'homme du métier, tel que le procédé "PSSF" (Presaccharification followed by Simultaneous Saccharification and Fermentation) ou encore le procédé "HHF" (Hybrid Hydrolysis and Fermentation).

L'étape b) d'hydrolyse enzymatique et l'étape c) de fermentation alcoolique du procédé selon l'invention sont réalisées séparément ou simultanément. Selon une variante du procédé selon l'invention, les étapes b) et c) sont réalisées dans deux réacteurs séparés. Selon une autre variante du procédé selon l'invention, les étapes b) et c) sont réalisées dans un même réacteur.

Selon l'étape b) du procédé selon l'invention, la charge prétraitée et éventuellement lavée issue de l'étape a) est envoyée dans une étape d'hydrolyse enzymatique pour convertir la charge prétraitée en sucres monomères. L'étape d'hydrolyse enzymatique utilise des enzymes cellulolytiques et/ou hémicellulolytiques et produit

30

un effluent comprenant un hydrolysate contenant des sucres et un résidu solide et insoluble dans l'eau.

L'hydrolyse enzymatique se déroule à pH compris entre 4,5 et 5,5 et préférentiellement entre 4,8 et 5,2. Elle se déroule généralement à une température
5 entre 40 et 60 °C. L'hydrolyse enzymatique est réalisée au moyen d'enzymes produites par un microorganisme. La solution enzymatique ajoutée au substrat prétraité contient des enzymes qui décomposent la cellulose en sucres.

Des micro-organismes, comme les champignons appartenant aux genres *Trichoderma*, *Aspergillus*, *Penicillium* ou *Schizophyllum*, ou les bactéries anaérobies
10 appartenant par exemple au genre *Clostridium*, produisent ces enzymes, contenant notamment les cellulases et les hémicellulases, adaptées à l'hydrolyse poussée de la cellulose et des hémicelluloses.

De façon très préférée, les enzymes cellulolytiques et/ou hémicellulolytiques de l'étape b) sont produits par le microorganisme *Trichoderma reesei*.

15 L'hydrolyse enzymatique est menée avec une solution enzymatique, souvent produite à partir du champignon filamenteux comme par exemple *Trichoderma reesei*, ou parfois *Aspergillus niger*. Ces champignons sécrètent un "cocktail enzymatique" composés de plusieurs enzymes différentes, jusqu'à 50, comme par exemple CBHI, CBHII qui interviennent dans l'hydrolyse de la cellulose, et des
20 xylanases qui interviennent dans l'hydrolyse des hémicelluloses. La composition exacte du cocktail dépend de la souche du champignon utilisée et des conditions de culture.

Les sucres obtenus par hydrolyse enzymatique sont ensuite fermentés en alcools tel que l'éthanol, le 1,3-propanediol, l'isopropanol, le 1-butanol, l'isobutanol ou le 1,4-
25 butanediol, seul ou en mélange. De préférence, la fermentation alcoolique réalisée à l'étape c) produit de l'éthanol.

La fermentation alcoolique réalisée à l'étape c) est assurée par des levures ou autres microorganismes alcooligènes. Au sens de la présente invention, le terme "fermentation alcoolique" désigne un procédé de fermentation des sucres en
30 alcool(s) au seul moyen de microorganismes.

Les microorganismes alcooligènes utilisés pendant l'étape de fermentation alcoolique des hexoses sont de préférence choisis parmi les levures et les bactéries, éventuellement génétiquement modifiées.

5 Lorsque le microorganisme alcooligène est une levure, *Saccharomyces cerevisiae* est celle qui est la plus performante. Il est également possible de choisir des levures telles que *Schizosaccharomyces pombe* ou *Saccharomyces uvarum* ou *diastaticus*. Des levures plus thermophiles, telles que les *Kluyveromyces fragilis* (maintenant souvent désignée par *K. marxianus*) présentent également un intérêt, notamment lorsque l'hydrolyse enzymatique et la fermentation alcoolique sont réalisées
10 simultanément (procédé SSF).

Un organisme génétiquement modifié, comme par exemple une levure de type *Saccharomyces cerevisiae* telle que la TMB 3400 (Ohgren et al, J. of Biotech 126, 488-498, 2006) peut également être utilisé. Cette levure permet de fermenter en
15 éthanol une partie des pentoses lors de l'étape de fermentation éthylique des hexoses, lorsque le glucose est en concentration limitante.

Lorsque le microorganisme alcooligène est une bactérie, on préférera *Zymomonas mobilis* qui présente une voie d'assimilation efficace pour la production d'éthanol, ou les bactéries anaérobies du genre *Clostridium*, comme par exemple, *Clostridium acetobutylicum* pour la production de mélanges d'alcools et solvants comme
20 acétone-butanol-éthanol (ABE) ou isopropanol-butanol-éthanol (IBE), ou encore *Escherichia coli* pour la production d'isobutanol par exemple.

La fermentation alcoolique est réalisée préférentiellement à une température comprise entre 30°C et 40°C, et un pH entre 3 et 6,5.

25 Les levures, et de préférence *Saccharomyces cerevisiae* sont les microorganismes utilisés de façon très préférée. Ils présentent une meilleure robustesse, sécurité, et ne nécessitent pas de stérilité pour la conduite du procédé et des installations.

Les levures du genre *Saccharomyces* sont capables de fermenter les seuls et uniques hexoses (glucose et mannose essentiellement). Ces levures valorisent de façon optimale les hexoses en éthanol et permettent d'atteindre des rendements de
30 conversion de l'ordre de 0,46 (p/p) à 0,48 (p/p), ce qui est proche du rendement

théorique maximal qui vaut 0,51 (p/p). Seuls les pentoses et quelques sources carbonées marginales ne sont pas utilisés par ces levures.

Lorsque l'hydrolyse enzymatique et la fermentation alcoolique sont réalisées dans une même et seule opération (procédé SSF), la température est comprise entre 30 et
5 45°C, et le pH compris entre 4 et 6.

Extraction de l'alcool (étape d)

Selon l'étape d) du procédé de l'invention, on effectue une étape d'extraction de l'alcool de l'effluent fermenté issu de l'étape c). Cette étape d'extraction comprend en
10 général au moins une étape de distillation.

Séparation solide/liquide (étape e)

Selon l'étape e) du procédé de l'invention, on effectue une étape de séparation de l'effluent obtenu soit à l'issue de l'étape de fermentation c), soit à l'issue de l'étape
15 d'extraction de l'alcool d) de manière à produire un résidu solide et une fraction liquide.

Cette étape de séparation peut être réalisée par les techniques usuelles de séparation solide-liquide, par exemple par décantation, par filtration ou par centrifugation.

20 Cette séparation permet d'obtenir un résidu solide contenant des polymères de sucres valorisables et une fraction liquide (aussi appelé vinasses) contenant des sucres non fermentés.

Selon une variante, au moins une partie de la fraction liquide obtenue à l'étape e) est recyclée dans l'étape d'hydrolyse enzymatique j). Par exemple, lorsque l'étape e) est
25 effectuée avant l'étape d'extraction d), la fraction liquide issue de l'étape e) contient un ou des alcool(s). Le recyclage d'au moins une partie de cette fraction liquide à l'étape j) permet d'augmenter le titre final en alcool(s) lorsqu'on effectue dans l'étape j) une hydrolyse enzymatique et une fermentation.

La proportion de chaque composant dans le résidu solide extrait est fonction du substrat initial, du type de prétraitement réalisé et des conditions de mise en œuvre de l'hydrolyse enzymatique et de la fermentation.

5 Dans le cas d'un prétraitement de type explosion à la vapeur en conditions acides, la quantité de lignine est comprise entre 20 et 90 % poids, et plus préférentiellement entre 30 et 85 % poids, la quantité de cellulose entre 10 et 70 % poids, préférentiellement entre 20 % et 60 % poids et la quantité d'hémicelluloses entre 0 et 30 % poids, et préférentiellement entre 1 et 10 % poids.

10 Pour les prétraitements de type alcalin, la composition de résidu solide sera par exemple:

- Dans le cas d'un prétraitement délignifiant de type Kraft, la quantité de lignine est comprise entre 2 et 60 % poids, et plus préférentiellement entre 3 et 50 % poids, la quantité de cellulose entre 10 et 70 % poids, préférentiellement entre 20 % et 60 % poids et la quantité d'hémicelluloses entre 1 et 50 % poids, et préférentiellement
15 entre 2 et 40 % poids.

- Dans le cas d'un prétraitement partiellement délignifiant, de type ARP, la quantité de lignine est comprise entre 5 et 75 % poids, et plus préférentiellement entre 5 % et 60 % poids, la quantité de cellulose entre 10 et 75 % poids, préférentiellement entre 20% et 65 % poids et la quantité d'hémicelluloses entre 1 et 60 % poids, et
20 préférentiellement entre 2 % et 45 % poids.

- Dans le cas d'un prétraitement alcalin non délignifiant, comme par exemple l'AFEX, la quantité de lignine est comprise entre 10 et 80 %, et plus préférentiellement entre 10 % et 65 %, la quantité de cellulose entre 4 et 65 %, préférentiellement entre 10 et 60 % et la quantité d'hémicelluloses entre 1 et 60 %, et préférentiellement entre 2 et
25 50%.

Dans le cas d'un prétraitement de type explosion à la vapeur sans addition d'acide (prétraitements sans réactifs chimiques), la quantité de lignine est comprise entre 20 et 90 % poids, et plus préférentiellement entre 25 % et 85 % poids, la quantité de cellulose entre 10 et 70 % poids, préférentiellement entre 20 % et 60 % poids et la
30 quantité d'hémicelluloses entre 1 et 50 % poids, et préférentiellement entre 2 et 40 % poids.

De préférence, pour la mise en œuvre de l'invention, les prétraitements et conditions de mise en œuvre de l'hydrolyse enzymatique seront choisis de manière à obtenir un résidu solide à l'étape e) contenant moins de 30 % poids des hémicelluloses contenues dans la biomasse introduite à l'étape a), de préférence moins de 20 % poids, et de manière particulièrement préférée moins de 10 % pds.

Lavage et Séchage (étape optionnelle f)

Selon l'étape f) du procédé selon l'invention, on effectue éventuellement un lavage et éventuellement un séchage du résidu solide obtenu à l'étape e).

10 Le lavage est effectué à co-courant ou contre-courant, éventuellement en plusieurs étages. Le lavage est effectué avec de l'eau ou un flux contenant majoritairement de l'eau. De préférence, il est effectué avec de l'eau.

Selon une variante préférée, la solution de lavage obtenue à l'étape de lavage du résidu solide f) est au moins en partie recyclée dans l'étape d'hydrolyse enzymatique j). Par exemple, lorsque l'étape e) est effectuée avant l'étape d'extraction d) et qu'une étape de lavage f) est réalisée sur le résidu solide issu de l'étape e), la solution de lavage contient un ou des alcool(s). Le recyclage d'au moins une partie de cette solution de lavage à l'étape j) permet d'augmenter le titre final en alcool(s) lorsqu'on effectue dans l'étape j) une hydrolyse enzymatique et une fermentation.

20 Le résidu solide lavé peut optionnellement être pressé pour augmenter le pourcentage de matière sèche contenu dans le solide.

Selon une variante, le résidu solide éventuellement lavé est ensuite séché. L'étape de séchage peut être réalisée par tous procédés connus de l'homme de l'art, comme par exemple par évaporation. Les technologies connues pour le séchage par évaporation sont par exemple le four tournant, le lit mobile, le lit fluidisé, la vis sans fin chauffée, le contact avec des billes métalliques apportant la chaleur. Ces technologies peuvent éventuellement utiliser un gaz circulant à co ou contre courant comme de l'azote ou tout autre gaz inerte dans les conditions de la réaction.

30 L'étape de séchage est réalisée à une température supérieure ou égale à 20°C.

A l'issue de l'étape de séchage, la teneur en eau résiduelle est inférieure à 30 % poids, de manière préférée inférieure à 20 % poids et de manière encore préférée inférieure à 10 % poids.

5 **Cuisson du résidu solide dans un milieu comprenant au moins un sel inorganique hydraté (étape g)**

10 L'étape de cuisson par des sels inorganiques hydratés permet d'obtenir une fraction solide qui contient la majeure partie de la cellulose présente dans le résidu solide issu de l'étape f). Cette cellulose possède la propriété d'être particulièrement réactive en hydrolyse enzymatique. On obtient également une fraction liquide contenant le ou les sel(s) inorganique(s) hydraté(s).

La cuisson du résidu solide issu de l'étape e) et/ou f) est réalisée en présence d'un sel inorganique hydraté de formule (I) : $MX_n \cdot n'H_2O$

dans lequel

15 M est un métal choisi dans les groupes 1 à 13 de la classification périodique,
X est un anion et
n est un nombre entier compris entre 1 et 6 et
n' étant compris entre 0,5 et 12.

20 Un mélange de sels inorganiques hydratés peut être utilisé pour la cuisson du résidu solide issu de l'étape e) et/ou f).

L'anion X peut être un anion monovalent, divalent ou trivalent. De façon préférée, l'anion X est un anion halogénure choisi parmi Cl^- , F^- , Br^- et I^- , un anion perchlorate (ClO_4^-), un anion thiocyanate (SCN^-), un anion nitrate (NO_3^-), un anion para-
25 methylbenzène sulfonate ($CH_3-C_6H_4-SO_3^-$), un anion acétate (CH_3COO^-), un anion sulfate (SO_4^{2-}), un anion oxalate ($C_2O_4^{2-}$) ou un anion phosphate (PO_4^{3-}). De façon encore plus préférée, l'anion X est un chlorure.

De façon préférée, le métal M dans la formule (I) est choisi parmi le lithium, le fer, le zinc ou l'aluminium.

30 Plus particulièrement, le sel inorganique hydraté est choisi parmi : $LiCl \cdot H_2O$, $LiCl \cdot 2H_2O$, $ZnCl_2 \cdot 1,5H_2O$, $ZnCl_2 \cdot 2,5H_2O$, $ZnCl_2 \cdot 4H_2O$ et $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. De façon

particulièrement préférée, le sel est choisi parmi le $\text{ZnCl}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, le $\text{ZnCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ et le $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

De façon préférée, la température de cuisson est comprise entre -20°C et 250°C , de
5 préférence entre 20 et 160°C .

Lorsque le métal M du sel inorganique hydraté est choisi dans les groupes 1 et 2 du tableau périodique, la température de cuisson est de préférence comprise entre 100°C et 160°C .

Lorsque le métal M du sel inorganique hydraté est choisi dans les groupes 3 à 13 du
10 tableau périodique, la température de cuisson est de préférence comprise entre 20°C et 120°C .

La durée de la cuisson est comprise entre 0,5 minute et 168 h, préférentiellement entre 5 minutes et 24 h, et encore plus préférentiellement entre 20 minutes et 12 h.

15 Selon le procédé de la présente invention, plusieurs étapes de cuisson successives peuvent être réalisées.

L'étape de cuisson peut être réalisée en présence d'un ou plusieurs solvants
20 organiques, choisi parmi les alcools tels que le méthanol, l'éthanol, le n-propanol, l'isopropanol, le n-butanol, l'isobutanol ou le tert-butanol, les diols et polyols tels que l'éthanediol, le propanediol ou le glycérol, les amino alcools tels que l'éthanolamine, la diéthanolamine ou la triéthanolamine, des cétones telles que l'acétone ou la méthyléthylcétone, des acides carboxyliques tels que l'acide formique ou l'acide
25 acétique, le diméthylformamide, le diméthylacétamide, le diméthylsulfoxyde, l'acétonitrile, les solvants aromatiques tels que le benzène, le toluène, les xylènes, les alcanes.

Selon un autre mode de réalisation, l'étape de cuisson peut être réalisée en absence
30 de solvant organique.

De préférence, le milieu de cuisson de l'étape e) est constitué d'un ou plusieurs sels inorganiques hydratés.

Dans l'étape de cuisson, la fraction solide séchée est présente dans une quantité comprise entre 4% et 40% poids base masse sèche de la masse totale du mélange fraction solide/sel inorganique hydraté, préférentiellement dans une quantité comprise entre 5% et 30% poids.

5

Séparation solide/liquide (étape h)

A l'issue de l'étape de cuisson, on obtient un mélange d'une fraction solide contenant le substrat cellulosique prétraité, et d'une fraction liquide contenant le ou les sels inorganiques hydratés et éventuellement un solvant organique. Ce mélange est
10 envoyé dans une étape de séparation solide/liquide h).

L'étape de séparation h) de la fraction solide est de préférence réalisée par précipitation par addition d'au moins un anti-solvant. L'ajout de l'anti-solvant favorise la précipitation de la fraction solide.

15 L'étape de séparation h) peut-être réalisée par les techniques usuelles de séparation solide-liquide, par exemple par décantation, par filtration ou par centrifugation.

L'anti-solvant utilisé est un solvant ou un mélange de solvant choisi parmi l'eau, les alcools tels que le méthanol, l'éthanol, le n-propanol, l'isopropanol, le n-butanol,
20 l'isobutanol ou le tert-butanol, les diols et polyols tels que l'éthanediol, le propanediol ou le glycérol, les amino alcools tels que l'éthanolamine, la diéthanolamine ou la triéthanolamine, des cétones telles que l'acétone ou la méthyléthylcétone, des acides carboxyliques tels que l'acide formique ou l'acide acétique, des esters tels que l'acétate d'éthyle ou l'acétate d'isopropyle le diméthylformamide, le
25 diméthylacétamide, le diméthylsulfoxyde, l'acétonitrile.

De préférence, l'anti-solvant est choisi parmi l'eau, le méthanol ou l'éthanol.

De manière très préférée, l'anti-solvant est l'eau seule ou en mélange, et de préférence seule.

30 A l'issue de l'étape de séparation h), on obtient une fraction dite solide et une fraction liquide.

La fraction solide est composée de matière solide, entre 5% et 60%, et préférentiellement entre 15% et 45%, et d'une phase liquide. La présence de liquide dans cette fraction est liée aux limitations des appareils de séparation liquide/solide. La matière solide contient la majeure partie de la cellulose du résidu solide issu de l'étape e), entre 60% et 100%, et préférentiellement entre 75% et 99% de la cellulose introduite dans l'étape de cuisson g).

La fraction liquide contient le ou les sels inorganiques hydratés utilisés lors de l'étape de cuisson, et éventuellement l'antisolvant. Du fait de l'élimination de l'hémicellulose par les étapes a) de prétraitement et b) d'hydrolyse enzymatique, cette fraction ne contient que très peu d'hémicellulose (ou des produits dérivés de l'hémicellulose). Elle peut contenir de la lignine.

Cette faible teneur en matière organique dans la fraction liquide permet de faciliter le recyclage des sels dans l'étape de cuisson et réduit le taux de purge de ce recyclage. Des variantes du recyclage seront décrites dans la figure 3.

15

Traitements supplémentaires (étape i optionnelle)

La fraction solide obtenue à l'issue de l'étape de séparation h) peut éventuellement être soumise à des traitements supplémentaires (étape i). Ces traitements supplémentaires peuvent en particulier avoir pour objectif d'éliminer les traces de sels inorganiques hydratés dans cette fraction solide.

L'étape i) de traitement de la fraction solide obtenue à l'étape h) peut être effectuée par un ou plusieurs lavages, une neutralisation, un pressage, et/ou un séchage.

Les lavages peuvent être réalisés avec l'antisolvant ou avec l'eau. Les lavages peuvent également être réalisés avec un flux provenant d'une unité de transformation des produits issus du procédé de prétraitement de la présente invention.

A titre d'exemple, lorsque le procédé selon la présente invention est utilisé comme prétraitement en amont d'une unité de production d'éthanol cellulosique, les lavages peuvent être réalisés avec un flux provenant de cette unité de production d'éthanol cellulosique.

La neutralisation peut être réalisée par mise en suspension dans l'eau de la fraction solide obtenue à l'étape h) et addition d'une base. Par le terme base, nous désignons toute espèce chimique qui, lorsqu'elle est ajoutée à de l'eau, donne une solution aqueuse de pH supérieur à 7. La neutralisation peut être réalisée par une base organique ou inorganique. Parmi les bases pouvant être utilisées pour la neutralisation, on peut citer la soude, la potasse, le carbonate de sodium et de potassium, le bicarbonate de sodium et de potassium et l'ammoniaque.

La fraction solide obtenue à l'issue de l'étape de séparation h) peut optionnellement être séchée ou pressée pour augmenter le pourcentage de matière sèche contenu dans le solide.

Hydrolyse enzymatique suivie éventuellement d'une fermentation alcoolique de la fraction solide obtenue après cuisson au sel inorganique hydraté (étape j)

Selon une première variante de l'étape j) du procédé selon l'invention, on effectue une étape d'hydrolyse enzymatique de la fraction solide obtenue dans l'étape h) et/ou i) pour convertir la cellulose contenue dans la fraction solide en solution de sucres contenant notamment des monosaccharides comme le glucose.

Selon une deuxième variante de l'étape j) du procédé selon l'invention, on effectue des étapes d'hydrolyse enzymatique et de fermentation alcoolique de la fraction solide obtenue dans l'étape h) et/ou i) pour convertir la cellulose contenu dans la fraction solide en solution de sucres et de transformer la solution de sucres en alcools.

L'hydrolyse enzymatique dans cette étape est réalisée de la même manière et dans les mêmes gammes que celles décrites pour l'étape b). Les conditions opératoires de l'hydrolyse enzymatique peuvent être identiques ou différentes de celles de l'étape b). Le cocktail enzymatique introduit dans cette deuxième hydrolyse enzymatique a une composition identique ou différente du cocktail enzymatique introduit dans l'hydrolyse enzymatique de l'étape b).

La fermentation alcoolique dans cette étape est réalisée de la même manière et dans les mêmes gammes que celles décrites pour l'étape c). Les conditions opératoires de

la fermentation peuvent être identiques ou différentes de celles de l'étape c). Le microorganisme alcooligène introduit dans cette deuxième fermentation alcoolique peut être identique ou différent du microorganisme alcooligène introduit dans la fermentation alcoolique de l'étape c). Le moût de fermentation obtenu est ensuite
5 distillé pour séparer les vinasses et l'alcool produit. De préférence, la fermentation alcoolique de l'étape j) produit de l'éthanol.

L'étape j) d'hydrolyse enzymatique et de fermentation alcoolique du procédé selon l'invention sont réalisées séparément ou simultanément (procédé SSF).

Une variante préférée du procédé va être décrite en se référant à la figure 1.

10 La biomasse lignocellulosique est introduite par la conduite (2) dans le réacteur (4) dans lequel a lieu l'étape de prétraitement a). L'étape a) de prétraitement peut être réalisée selon toutes les techniques connues de l'homme du métier, de préférence on effectue le prétraitement par explosion à la vapeur, avec ou sans ajout d'acide. Le
15 et/ou la vapeur nécessaires sont éventuellement introduites dans la conduite (8). A l'issue de l'étape de prétraitement, on soutire par la conduite (10) une charge prétraitée.

Dans le cas particulier où le prétraitement est réalisé en conditions acides ou
20 légèrement acides (c'est-à-dire sans ajout de réactifs chimiques), soit par ajout d'un acide, soit par libération des acides contenus dans les hémicelluloses (auto-hydrolyse) comme par exemple l'explosion à la vapeur avec et sans acide, une séparation solide/liquide est avantageusement réalisée à la suite du prétraitement pour sortir dans la conduite (14) tout ou partie du flux liquide qui contient les
25 hémicelluloses solubilisées lors du prétraitement. Éventuellement, la conduite (12) peut être utilisée pour amener un liquide de lavage, de manière très préférée de l'eau, pour améliorer la récupération des sucres issus des hémicelluloses. Le flux extrait par la conduite (14) est une solution sucrée. Ce flux (14) peut être recyclé au
30 moins en partie dans l'enceinte (64) de l'étape d'hydrolyse enzymatique j) (non représenté).

La charge prétraitée (10) est ensuite envoyée vers le réacteur (16) dans lequel à lieu l'étape b) d'hydrolyse enzymatique (16a) et l'étape c) la fermentation alcoolique (16b). Un ou plusieurs réacteurs peuvent être mis en œuvre, ces réacteurs peuvent être similaires ou de géométrie différentes avec des systèmes d'agitations similaires ou différents. Cette étape peut être réalisée en mode discontinu, semi-continu ou continu, ou en combinaison, selon les réacteurs. Dans la figure 1, les unités d'hydrolyse enzymatique et de la fermentation alcoolique sont représentées de manière séparée l'une de l'autre, cependant il est possible d'avoir un seul réacteur dans lequel sont effectuées simultanément l'hydrolyse et la fermentation (procédé SSF).

Optionnellement, de l'eau peut être ajoutée par la conduite (18) pour ajuster le pourcentage de matière sèche mis en œuvre lors de cette étape. Le cocktail enzymatique, contenant en particulier des cellulases et/ou hémicellulases est introduit par la conduite (20). Les microorganismes alcooligènes utilisés pour la fermentation alcoolique sont introduits par la conduite (21). Le flux (22) sortant du réacteur (16) est un mélange d'alcools, d'une fraction liquide contenant des sucres non fermentés (appelé vinasses) et un résidu solide et insoluble dans l'eau. Le résidu solide est en partie composé de cellulose et hémicellulose qui n'a pas été hydrolysée et de lignine.

De manière préférée, par l'action combinée de l'étape a) de prétraitement et de l'étape b) d'hydrolyse enzymatique, la fraction solide du flux (22) contient moins de 30 % poids, préférentiellement moins de 20 % poids, et très préférentiellement moins de 10 % poids des hémicelluloses initialement contenues dans la biomasse introduite dans la conduite (2).

Le flux (22) est envoyé dans le dispositif (23) d'extraction de l'alcool (étape d). L'extraction est de préférence effectuée par distillation et permet de récupérer l'alcool par la conduite (25).

Le flux restant (27) contenant le résidu solide et la fraction liquide contenant des sucres non fermentés est envoyé dans le dispositif (24) de séparation. A l'issue de l'étape de séparation e), on obtient fraction liquide contenant des sucres non

fermentés (26) et le résidu solide (28). La fraction liquide peut être au moins en partie recyclée dans le dispositif (64) de l'étape d'hydrolyse enzymatique j) (non représenté).

5 Le résidu solide (28) contient une phase solide, et une phase liquide dont la composition est similaire au flux (26), du fait des limitations actuelles des équipements de séparation solide/liquide. Le résidu solide (28) peut être envoyé dans une étape de lavage (32) (étape f), dans laquelle un liquide de lavage, de manière préférée de l'eau, est introduit dans la conduite (30). La solution de lavage
10 est extraite par la conduite (36), elle contient plus de 70%, et préférentiellement plus de 85% et encore plus préférentiellement plus de 90% des sucres monomères (solubles) contenus dans le flux (28). Cette solution de lavage peut être recyclée au moins en partie dans l'enceinte (64) de l'étape d'hydrolyse enzymatique j) (non représenté). Éventuellement, le résidu solide lavé (34) est envoyé vers un dispositif
15 de séchage (38) (étape f).

Le résidu solide éventuellement lavé et éventuellement séché est ensuite introduit par la conduite (40) dans le réacteur de cuisson (42) dans lequel a lieu l'étape de cuisson g). Le milieu de cuisson comprenant un ou plusieurs sels inorganiques hydratés et éventuellement un solvant organique est introduit par la conduite (44).

20 A l'issue de l'étape de cuisson, on soutire par la conduite (46) un mélange contenant le résidu solide traité, le ou les sels inorganiques hydratés et éventuellement un solvant organique. Ce mélange est envoyé dans le dispositif de séparation liquide/solide (48) dans lequel a lieu l'étape h) de séparation. L'optionnel anti-solvant est ajouté par la conduite (50).

25 A l'issue de l'étape de séparation h), on obtient une fraction solide (52) et une fraction liquide (54) contenant le ou les sel(s) inorganique(s) hydraté(s).

La fraction solide (52) peut éventuellement être soumise à des traitements supplémentaires (étape i) réalisés dans le dispositif (56).

Les agents éventuellement nécessaires au(x) traitement(s) réalisé(s) dans l'enceinte
30 (56) sont introduits par la conduite (58). Les résidus éventuels de ce(s) traitement(s) sont soutirés par la conduite (60).

Selon une première variante, la fraction solide traitée est soutirée par la conduite (62) et est envoyée vers le réacteur (64) (étape j) dans lequel une étape d'hydrolyse enzymatique (64a) est effectuée. Le cocktail enzymatique est introduit par la conduite (66), ce cocktail peut être identique ou différente du cocktail enzymatique (20) mis en œuvre à l'étape b). Optionnellement, de l'eau peut être ajoutée par la conduite (68) pour ajuster le pourcentage de matière sèche mis en œuvre lors de cette étape. Une solution sucrée est retirée par la conduite (70a).

Selon une deuxième variante, la fraction solide traitée est soutirée par la conduite (62) et est envoyée vers le réacteur (64) (étape j) dans lequel une étape d'hydrolyse enzymatique (64a) et une étape de fermentation alcoolique (64b) sont effectuées. Le cocktail enzymatique est introduit par la conduite (66), ce cocktail peut être identique ou différente du cocktail enzymatique 20 mis en œuvre à l'étape b). Optionnellement, de l'eau peut être ajoutée par la conduite (68) pour ajuster le pourcentage de matière sèche mis en œuvre lors de cette étape. Les microorganismes alcooligènes utilisés pour la fermentation alcoolique sont introduits par la conduite (69), ces microorganismes ont une composition identique ou différente des microorganismes 21. Le moût de fermentation obtenu est ensuite distillé (non représenté) pour séparer les vinasses et l'alcool produit (70b).

On obtient ainsi par le procédé selon l'invention des alcools et/ou des sucres par les étapes d) (flux (25)), e) (flux (26), j) (flux (70 a et b)) et éventuellement f) (flux 36)). De plus, on obtient une solution de sucres issue de l'hémicellulose obtenue après l'étape a) (flux (14)) si un prétraitement acide ou sans ajout de réactif chimiques est effectué, complété d'une séparation solide/liquide et éventuellement d'un lavage avant l'étape b).

Selon le mode de réalisation de la figure 2, l'étape de séparation h) est réalisée avec l'ajout d'un anti-solvant, et le traitement supplémentaire réalisé dans l'enceinte (56) (étape i)) est constitué d'un ou plusieurs lavages réalisés avec l'anti-solvant introduit par la conduite (58). Le liquide (50) après lavage contient principalement l'anti-solvant et du sel inorganique hydraté. Ce liquide (50) est utilisé comme anti-solvant dans l'étape de séparation h). Ce mode de réalisation permet un meilleur taux de récupération du sel inorganique hydraté, une meilleure pureté de la fraction solide

(62) tout en limitant la consommation de l'anti-solvant. De manière préférée, dans ce mode de réalisation, l'anti-solvant est l'eau.

5 Le mode de réalisation de la figure 3 porte sur le recyclage du sel inorganique contenu dans différentes fractions liquides obtenues lors du procédé.

10 Selon une première variante, au moins une partie de la fraction liquide obtenue à l'étape de séparation h) (54) est envoyée vers une étape d'épuration (72), dénommée étape k), permettant de concentrer le sel inorganique contenu dans la fraction liquide et d'obtenir une fraction liquide contenant le sel inorganique concentré (74) et une autre fraction liquide appauvrie en sel inorganique (76), ladite fraction liquide contenant le sel inorganique concentré (74) étant ensuite au moins en partie recyclée dans l'étape de cuisson g).

15 L'étape d'épuration k) peut notamment être une étape de séparation du sel inorganique hydraté et de l'anti-solvant. Cette séparation peut être réalisée par tous procédés connus de l'homme de l'art comme par exemple l'évaporation, la précipitation, l'extraction, le passage sur résine échangeuse d'ion, l'électrodialyse, les méthodes chromatographiques, la solidification du sel inorganique hydraté par abaissement de la température ou l'addition d'un tiers corps, l'osmose inverse.

20 Les additifs éventuellement nécessaires à cette étape sont introduits par la conduite (78) dans l'enceinte (72).

25 En sortie de l'enceinte (72), on obtient une fraction liquide contenant le sel inorganique concentré (74) qui est avantageusement recyclée au moins en partie vers le réacteur de cuisson (42) (étape g). Éventuellement, de l'eau peut être ajoutée au flux (74) par la conduite (80) pour ajuster la stœchiométrie en eau et obtenir un sel inorganique hydraté de composition identique à celui introduit par la conduite (44). De manière préférée, le sel inorganique hydraté obtenu a la même composition que celui introduit par la conduite (44). Éventuellement, la fraction liquide (74) peut
30 contenir tout ou partie du solvant organique.

La fraction liquide appauvrie en sel inorganique (76) peut contenir l'anti-solvant, le solvant organique, des restes de produits dérivés de la biomasse et du sel inorganique hydraté. De manière préférée, la fraction liquide appauvrie en sel inorganique (76) contient moins de 50% du sel inorganique hydraté initialement contenu dans la fraction (54). De manière encore plus préférée, la fraction liquide appauvrie en sel inorganique (76) contient moins de 25% du sel inorganique hydraté initialement contenu dans la fraction (54).

Lorsque l'étape h) est réalisée avec l'ajout d'un antisolvant, l'antisolvant est récupéré majoritairement dans la fraction liquide appauvrie en sel inorganique (76) et peut être recyclé (non représenté) vers l'étape h) après éventuel retraitement, ou vers l'étape i) dans le cas de la mise en œuvre de la figure 2.

Selon une autre variante, l'étape i) de traitement de la fraction solide obtenue à l'étape h) est effectuée par un ou plusieurs lavages permettant d'obtenir une fraction solide traitée (62) et une fraction liquide (60), ladite fraction liquide étant au moins en partie envoyée vers une étape d'épuration (72), dénommée étape k), permettant de concentrer le sel inorganique contenu dans la fraction liquide et d'obtenir une fraction liquide contenant le sel inorganique concentré (74) et un autre fraction liquide appauvrie en sel inorganique (76), ladite fraction liquide contenant le sel inorganique concentré (74) étant ensuite au moins en partie recyclée dans l'étape de cuisson g).

Lorsque l'étape i) est réalisée avec l'ajout d'un antisolvant, les résidus éventuels de ce(s) traitement(s) sont soutirés par la conduite (60), puis soit purgés (84), soit envoyés dans l'enceinte (72).

Selon un mode de réalisation (non représenté), l'antisolvant (58) ajouté à l'étape i) est séparé lors de l'étape d'épuration (72) et recyclé dans l'étape i).

REVENDICATIONS

1. Procédé de production de solutions de sucres et d'alcools à partir de biomasse lignocellulosique comprenant les étapes suivantes :
 - 5 a) on effectue un prétraitement d'une charge comprenant de la biomasse lignocellulosique,
 - b) on effectue une hydrolyse enzymatique de la charge prétraitée et éventuellement lavée issue de l'étape a) utilisant des enzymes cellulolytiques et/ou hémicellulolytiques produisant un effluent comprenant un hydrolysats contenant des sucres et un résidu solide,
 - 10 c) on effectue une fermentation alcoolique de l'hydrolysats contenu dans l'effluent issu de l'étape b) en alcool par un microorganisme alcooligène de manière à produire un effluent fermenté contenant de l'alcool,
 - d) on effectue une étape d'extraction de l'alcool de l'effluent fermenté issu de l'étape c),
 - 15 e) on effectue une étape de séparation de l'effluent obtenu soit à l'issue de l'étape c), soit à l'issue de l'étape d) de manière à produire un résidu solide et une fraction liquide,
 - f) on effectue éventuellement une étape de lavage et éventuellement une étape de séchage du résidu solide obtenu à l'étape e),
 - 20 g) on effectue une étape de cuisson du résidu solide obtenu à l'étape e) et/ou f) dans un milieu comprenant au moins un sel inorganique hydraté de formule $MX_n \cdot n'H_2O$, dans lequel M est un métal choisi dans les groupes 1 à 13 de la classification périodique, X est un anion et n est un nombre entier compris entre 1 et 6 et n' étant compris entre 0,5 et 12, permettant d'obtenir une
 - 25 fraction solide et une fraction liquide,
 - h) on effectue une étape de séparation de la fraction solide et de la fraction liquide obtenues dans l'étape g),
 - i) on effectue éventuellement une étape de traitement de ladite fraction solide obtenue dans l'étape h),
 - 30 j) on effectue soit une étape d'hydrolyse enzymatique de ladite fraction solide obtenue dans l'étape h) et/ou i), soit des étapes d'hydrolyse enzymatique et

de fermentation alcoolique de ladite fraction solide obtenue dans l'étape h) et/ou i).

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la fermentation alcoolique de l'étape c) et/ou de l'étape j) produit de l'éthanol.
- 5 3. Procédé selon les revendications 1 ou 2, dans lequel l'étape b) d'hydrolyse enzymatique et l'étape c) de fermentation alcoolique sont réalisées séparément ou simultanément.
4. Procédé selon les revendications 1 à 3, dans lequel le prétraitement est un traitement thermique, chimique, mécanique et/ou enzymatique ou une
10 combinaison de ces traitements.
5. Procédé selon les revendications 1 à 4, dans lequel le prétraitement de l'étape a) est effectué en conditions acides ou sans réactifs chimiques, la charge ainsi prétraitée étant soumise avant l'étape b) à une étape de séparation de manière à récupérer une fraction solide et une fraction liquide, au moins une partie de la
15 fraction solide étant envoyée dans l'étape d'hydrolyse enzymatique b) et au moins une partie de la fraction liquide étant recyclée à l'étape d'hydrolyse enzymatique j).
6. Procédé selon les revendications 1 à 5, dans lequel le prétraitement est effectué par explosion à la vapeur, avec ou sans ajout d'acide.
- 20 7. Procédé selon les revendications 1 à 6, dans lequel au moins une partie de la fraction liquide obtenue à l'étape e) est recyclée dans l'étape d'hydrolyse enzymatique j).
8. Procédé selon les revendications 1 à 7, dans lequel la solution de lavage obtenue à l'étape de lavage du résidu solide f) est au moins en partie recyclée
25 dans l'étape d'hydrolyse enzymatique j).
9. Procédé selon les revendications 1 à 8, dans lequel dans l'étape de cuisson g), l'anion X du sel inorganique hydraté de formule (I) est un anion halogénure choisi parmi Cl⁻, F⁻, Br⁻, I⁻, un anion perchlorate, un anion thiocyanate, un anion nitrate, un anion acétate, un anion para-méthylbenzène sulfonate, un anion sulfate, un
30 anion oxalate ou un anion phosphate et dans lequel le métal M dans la formule (I) est choisi parmi le lithium, le fer, le zinc ou l'aluminium.

10. Procédé selon les revendications 1 à 9, dans lequel dans l'étape de cuisson g), le sel est choisi parmi le $ZnCl_2 \cdot 1,5H_2O$, le $ZnCl_2 \cdot 2,5H_2O$ et le $ZnCl_2 \cdot 4H_2O$.
11. Procédé selon les revendications 1 à 10, dans lequel l'étape de cuisson g) est réalisée en présence d'un ou plusieurs solvants organiques, choisi parmi les alcools tels que le méthanol, l'éthanol, le n-propanol, l'isopropanol, le n-butanol, l'isobutanol ou le tert-butanol, les diols et polyols tels que l'éthanediol, le propanediol ou le glycérol, les amino alcools tels que l'éthanolamine, la diéthanolamine ou la triéthanolamine, des cétones telles que l'acétone ou la méthyléthylcétone, des acides carboxyliques tels que l'acide formique ou l'acide acétique, le diméthylformamide, le diméthylacétamide, le diméthylsulfoxyde, l'acétonitrile, les solvants aromatiques tels que le benzène, le toluène, les xylènes, les alcanes.
12. Procédé selon les revendications 1 à 11, dans lequel l'étape de séparation h) de la fraction solide est réalisée par précipitation par addition d'au moins un anti-solvant qui est un solvant ou un mélange de solvants choisi parmi l'eau, les alcools tels que le méthanol, l'éthanol, le n-propanol, l'isopropanol, le n-butanol, l'isobutanol ou le tert-butanol, les diols et polyols tels que l'éthanediol, le propanediol ou le glycérol, les amino alcools tels que l'éthanolamine, la diéthanolamine ou la triéthanolamine, des cétones telles que l'acétone ou la méthyléthylcétone, des acides carboxyliques tels que l'acide formique ou l'acide acétique, des esters tels que l'acétate d'éthyle ou l'acétate d'isopropyle le diméthylformamide, le diméthylacétamide, le diméthylsulfoxyde, l'acétonitrile.
13. Procédé selon les revendications 1 à 12, dans lequel l'étape i) de traitement de la fraction solide obtenue à l'étape h) est effectuée par un ou plusieurs lavages, une neutralisation, un pressage, et/ou un séchage.
14. Procédé selon les revendications 1 à 13, dans lequel au moins une partie de la fraction liquide obtenue à l'étape h) est envoyée vers une étape d'épuration, dénommée étape k), permettant de concentrer le sel inorganique contenu dans la fraction liquide et d'obtenir une fraction liquide contenant le sel inorganique concentré et un autre fraction liquide appauvrie en sel inorganique, ladite fraction liquide contenant le sel inorganique concentré étant ensuite au moins en partie recyclée dans l'étape de cuisson g).

15. Procédé selon les revendications 1 à 14, dans lequel l'étape i) de traitement de la fraction solide obtenue à l'étape h) est effectuée par un ou plusieurs lavages permettant d'obtenir une fraction solide traitée et une fraction liquide, ladite fraction liquide étant au moins en partie envoyée vers une étape d'épuration, dénommée étape k), permettant de concentrer le sel inorganique contenu dans la fraction liquide et d'obtenir une fraction liquide contenant le sel inorganique concentré et une autre fraction liquide appauvrie en sel inorganique, ladite fraction liquide contenant le sel inorganique concentré étant ensuite au moins en partie recyclée dans l'étape de cuisson g).

1/3

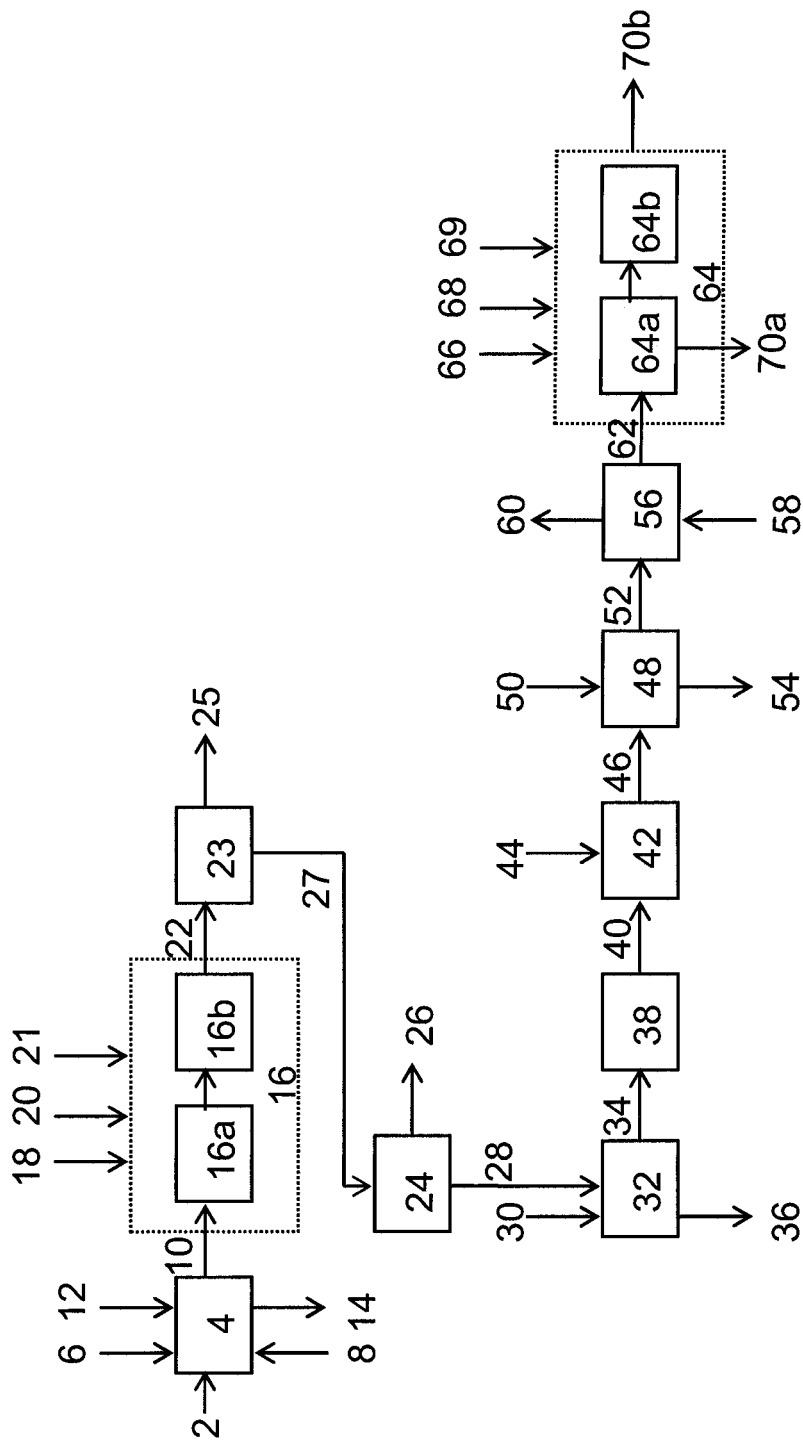


Figure 1

2/3

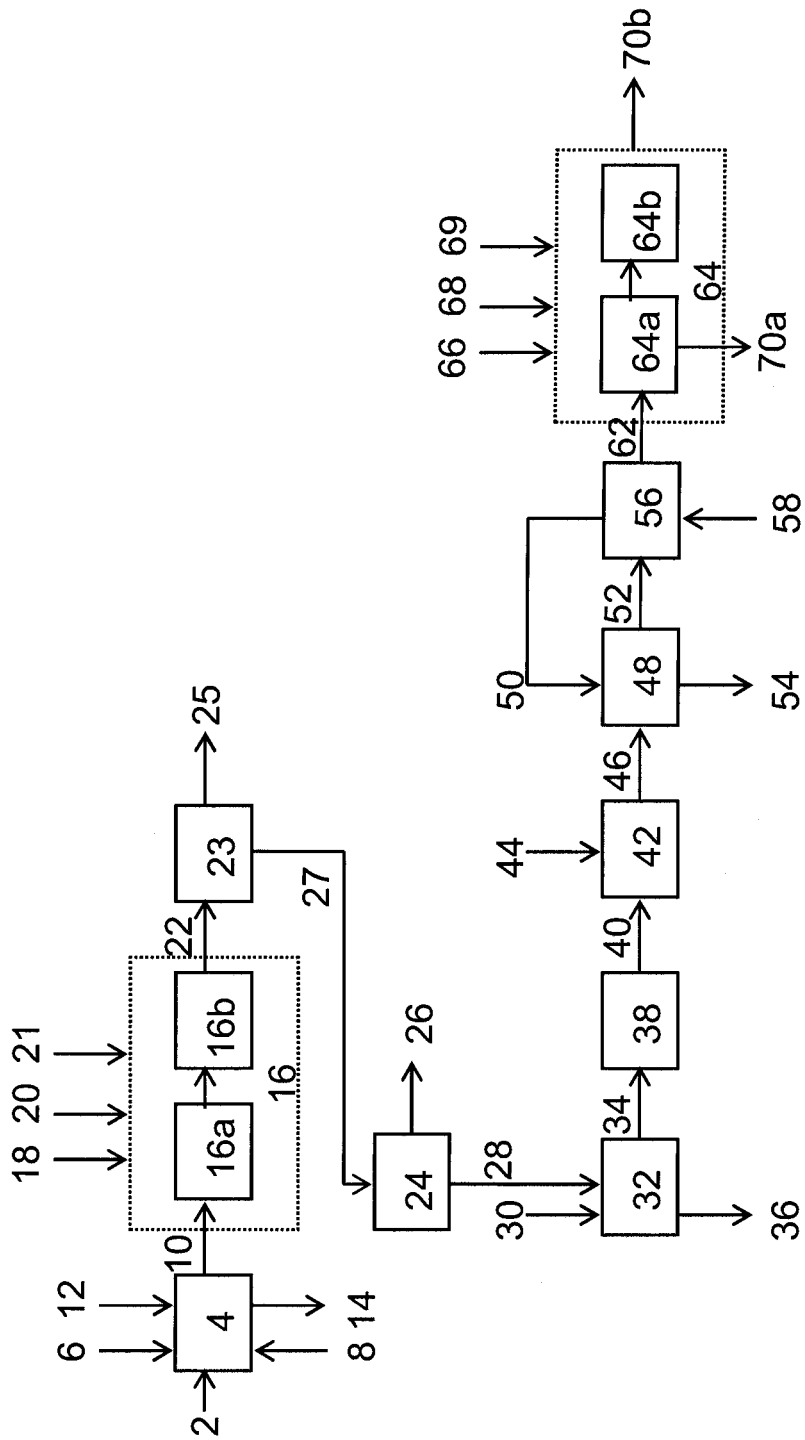


Figure 2

3/3

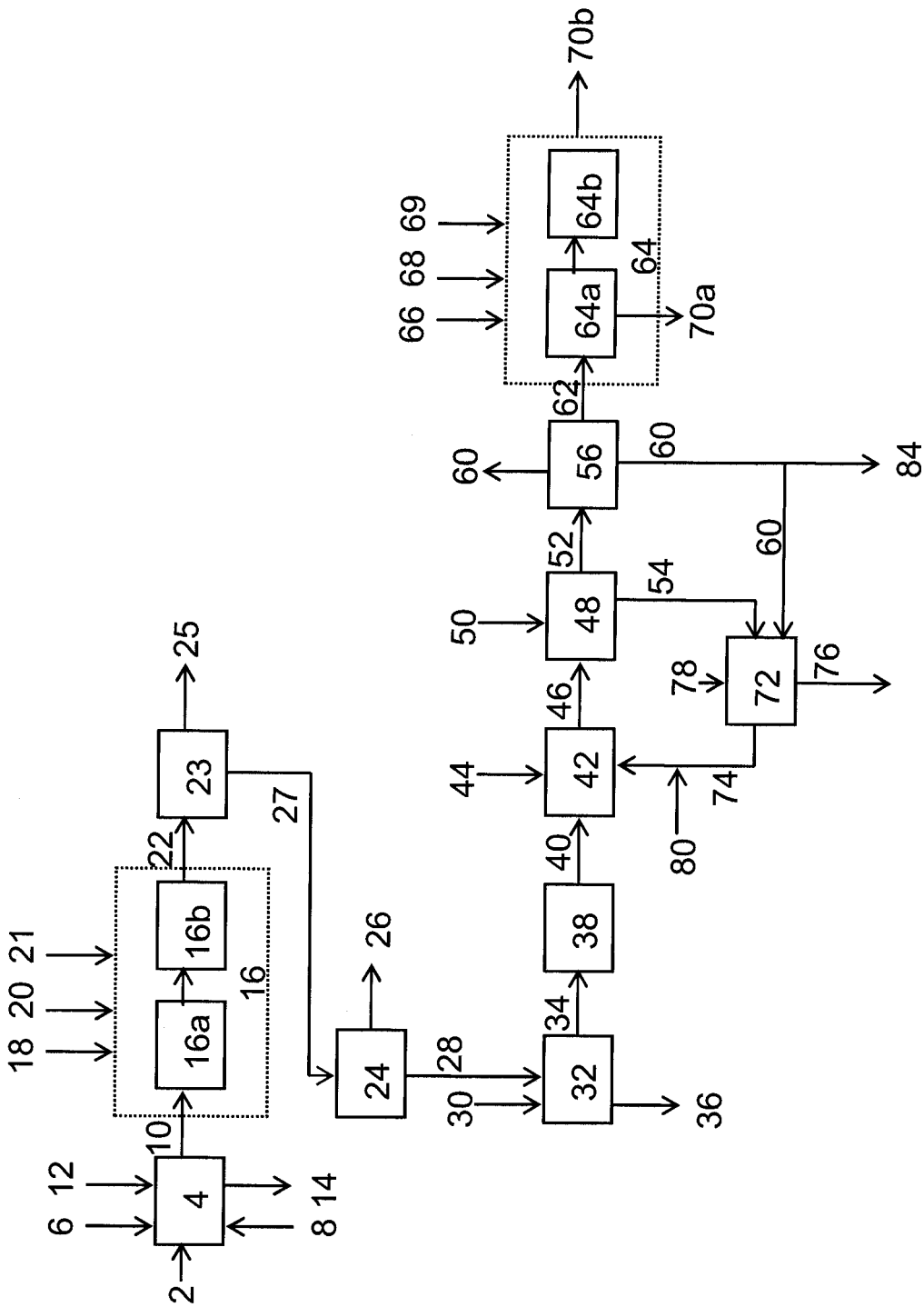


Figure 3



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
national

FA 775097
FR 1203425

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		
Y	FR 2 954 350 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 24 juin 2011 (2011-06-24) * abrégé; revendications 1-16 * * page 5, ligne 19 - page 10, ligne 23; figure 1 * -----	1-4,6, 9-15	C12P7/10 C12P19/00 C12P7/14
Y	FR 2 954 351 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 24 juin 2011 (2011-06-24) * abrégé; revendications 1-14 * -----	1-4,6, 9-15	
Y,D	WO 2012/010749 A2 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]; VALLEE CHRISTOPHE [FR]; MORVAN DIDIER [FR]) 26 janvier 2012 (2012-01-26) * abrégé; revendications 1-13 * * page 6, ligne 24 - page 8, ligne 2 * -----	1-4,6, 9-15	
Y,D	WO 2012/010750 A2 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]; VALLEE CHRISTOPHE [FR]; MORVAN DIDIER [FR]) 26 janvier 2012 (2012-01-26) * abrégé; revendications 1-15 * -----	1-4,6, 9-15	
A	G. MARCOTULLIO ET AL: "Selective production of hemicellulose-derived carbohydrates from wheat straw using dilute HCl or FeCl3 solutions under mild conditions. X-ray and thermo-gravimetric analysis of the solid residues", BIORESOURCE TECHNOLOGY, vol. 102, no. 10, 1 mai 2011 (2011-05-01), pages 5917-5923, XP055035685, ISSN: 0960-8524, DOI: 10.1016/j.biortech.2011.02.092 * abrégé * * page 5918, alinéa 1.2 * ----- -/--	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C12P C13K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
9 août 2013		Schröder, Gunnar	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		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.	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		D : cité dans la demande	
A : arrière-plan technologique		L : cité pour d'autres raisons	
O : divulgation non-écrite		
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
national

FA 775097
FR 1203425

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		
A	<p>LIU L ET AL: "Corn stover pretreatment by inorganic salts and its effects on hemicellulose and cellulose degradation", BIORESOURCE TECHNOLOGY, ELSEVIER BV, GB, vol. 100, no. 23, 1 décembre 2009 (2009-12-01), pages 5865-5871, XP026469495, ISSN: 0960-8524, DOI: 10.1016/J.BIORTECH.2009.06.048 [extrait le 2009-07-08] * abrégé *</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		9 août 2013	Schröder, Gunnar
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		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	
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			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1203425 FA 775097**

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 **09-08-2013**

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
FR 2954350	A1	24-06-2011	CA	2790568 A1	21-07-2011
			EP	2516661 A2	31-10-2012
			FR	2954350 A1	24-06-2011
			US	2013017586 A1	17-01-2013
			WO	2011086244 A2	21-07-2011

FR 2954351	A1	24-06-2011	CA	2784738 A1	21-07-2011
			EP	2516662 A2	31-10-2012
			FR	2954351 A1	24-06-2011
			US	2013017585 A1	17-01-2013
			WO	2011086245 A2	21-07-2011

WO 2012010749	A2	26-01-2012	FR	2963009 A1	27-01-2012
			WO	2012010749 A2	26-01-2012

WO 2012010750	A2	26-01-2012	CA	2801831 A1	26-01-2012
			EP	2596110 A2	29-05-2013
			FR	2963008 A1	27-01-2012
			WO	2012010750 A2	26-01-2012
