

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
07 décembre 2017 (07.12.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/207202 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C10G 1/00 (2006.01) *B01J 29/18* (2006.01)
C10G 1/08 (2006.01) *B01J 29/40* (2006.01)
B01J 23/08 (2006.01) *C10B 53/02* (2006.01)
B01J 23/06 (2006.01) *C12P 7/02* (2006.01)
B01J 23/745 (2006.01) *C12P 7/52* (2006.01)
B01J 29/08 (2006.01) *C12R 1/00* (2006.01)

MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2017/060549

(22) Date de dépôt international :

03 mai 2017 (03.05.2017)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1654892 31 mai 2016 (31.05.2016) FR

(71) Déposant : IFP ENERGIES NOUVELLES [FR/FR] ; 1 & 4 avenue du Bois-Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON (FR).

(72) Inventeurs : FEUGNET, Frederic ; 0017 RUE PERNON, 69004 LYON (FR). LOPES FERREIRA, Nicolas ; 0034 DOM DE LA CROIX DE PIERRE - test, 28210 CROISILLES (FR). KASZTELAN, Slavik ; 0097 QU CHARLES DE GAULLE, 69006 LYON (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING BTX BY CATALYTIC PYROLYSIS FROM BIOMASS WITH INJECTION OF OXYGENATED COMPOUNDS

(54) Titre : PROCEDE DE PRODUCTION DE BTX PAR PYROLYSE CATALYTIQUE A PARTIR DE BIOMASSE AVEC INJECTION DE COMPOSES OXYGENES

(57) Abstract: A process is described for producing a BTX fraction from biomass, comprising at least one step of catalytic pyrolysis of said biomass in a fluidized-bed reactor in which a stream comprising at least one oxygenated compound chosen from alcohols containing 2 to 12 carbon atoms, acid alcohols containing 2 to 12 carbon atoms, diols containing 2 to 12 carbon atoms, carboxylic acids containing 2 to 12 carbon atoms, ethers containing 2 to 12 carbon atoms, aldehydes containing 2 to 12 carbon atoms, esters containing 2 to 12 carbon atoms, ketones containing 3 to 12 carbon atoms and glycerol, alone or as a mixture, is introduced into the catalytic pyrolysis reactor, wherein the proportion by weight of said stream comprising at least one oxygenated compound which is introduced into the catalytic pyrolysis step represents 0.01% to 30% by weight of the mass of biomass introduced into said process.

(57) Abrégé : On décrit un procédé de production d'une coupe BTX à partir de biomasse comprenant au moins une étape de pyrolyse catalytique de ladite biomasse dans un réacteur en lit fluidisé dans lequel un flux comprenant au moins un composé oxygéné choisi parmi les alcools ayant 2 à 12 atomes de carbones, les acides alcools ayant 2 à 12 atomes de carbone, les diols ayant 2 à 12 atomes de carbones, les acides carboxyliques ayant 2 à 12 atomes de carbones, les éthers ayant 2 à 12 atomes de carbones, les aldéhydes ayant 2 à 12 atomes de carbones, les esters ayant 2 à 12 atomes de carbones, les cétones ayant 3 à 12 atomes de carbone et le glycérol seuls ou en mélange, est introduit dans le réacteur de pyrolyse catalytique, la proportion en poids dudit flux comprenant au moins un composé oxygéné introduite dans l'étape de pyrolyse catalytique représentant 0,01 à 30% en poids de la masse de biomasse introduite dans ledit procédé.

WO 2017/207202 A1

PROCEDE DE PRODUCTION DE BTX PAR PYROLYSE CATALYTIQUE A PARTIR DE BIOMASSE AVEC INJECTION DE COMPOSES OXYGENES

Domaine technique

5 Les intermédiaires chimiques sont normalement produits à partir de ressources fossiles comme le pétrole, le gaz naturel ou le charbon dans des procédés multi-étapes. Afin de remplacer ou de compléter la production d'intermédiaires chimiques à partir de ressources fossiles, il est nécessaire de développer des procédés traitant des charges non fossiles, à savoir la biomasse. La présente invention concerne un procédé de production
10 d'intermédiaires chimiques et ou de base pour carburant et en particulier de BTX à partir de la biomasse.

La présente invention se rapporte à un procédé de production d'une coupe BTX à partir de biomasse et plus particulièrement à un procédé de production d'une coupe BTX par pyrolyse catalytique de biomasse de préférence lignocellulosique, la pyrolyse catalytique étant
15 réalisée en présence d'un flux de composés oxygénés spécifiques.

Art antérieur

Le brevet US8277643 décrit un procédé de production d'aromatiques, de bio carburant et d'oléfines par pyrolyse catalytique de biomasse en présence d'un catalyseur zéolitique tel
20 que la ZSM-5. Le procédé est mis en œuvre à une température au moins supérieure à 300°C, à une pression comprise entre 1 et 4 atm, à une vvh comprise entre 0,01 et 10 h-1. Le procédé se caractérise également par un temps de résidence de la biomasse dans le réacteur compris entre 2 secondes et 5 minutes.

25 La demande de brevet WO2009/111026 décrit de manière plus précise le type de catalyseur qui peut être utilisé dans l'étape de pyrolyse catalytique et en particulier des catalyseurs zéolitiques qui peuvent être dopés au fer, au gallium ou au zinc.

La demande de brevet WO2011/031320 décrit un procédé de production d'aromatiques, de
30 biocarburants et d'oléfines par pyrolyse catalytique de biomasse en présence d'un catalyseur zéolitique, dans lequel les produits obtenus par pyrolyse sont séparés de manière à obtenir une fraction comprenant des oléfines qui est ensuite recyclés dans le réacteur de pyrolyse.

La demanderesse a ainsi découvert que la mise en œuvre d'un procédé de production d'une coupe BTX par pyrolyse catalytique de biomasse lignocellulosique en présence d'un flux de composés oxygénés spécifiques permettait l'obtention d'un rendement amélioré en BTX par rapport aux procédés de l'art antérieur.

5

Résumé et intérêt de l'invention

L'invention concerne un procédé de production d'une coupe BTX à partir de biomasse comprenant au moins une étape de pyrolyse catalytique de ladite biomasse dans un réacteur en lit fluidisé dans lequel un flux comprenant au moins un composé oxygéné choisi parmi les
10 alcools ayant 2 à 12 atomes de carbones, les acides alcools ayant 2 à 12 atomes de carbone, les diols ayant 2 à 12 atomes de carbones, les acides carboxyliques ayant 2 à 12 atomes de carbones, les éthers ayant 2 à 12 atomes de carbones, les aldéhydes ayant 2 à 12 atomes de carbones, les esters ayant 2 à 12 atomes de carbones et le glycérol seuls ou en mélange, est introduit dans le réacteur de pyrolyse catalytique, la proportion en poids
15 dudit flux comprenant au moins un composé oxygéné introduite dans l'étape de pyrolyse catalytique représentant 0,01 à 30% en poids de la masse de biomasse introduite dans ledit procédé.

Dans toute la suite du texte, on entend par coupe BTX, une fraction comprenant un mélange
20 de Benzène, de Toluène et de Xylènes (ortho, méta, para).

Un avantage de la présente invention est donc de fournir un procédé de production de BTX permettant d'obtenir un rendement amélioré en BTX par rapport à l'art antérieur, par la mise en œuvre d'une étape de pyrolyse catalytique de biomasse opérant en présence d'un flux de
25 composés oxygénés bien spécifiques.

Un autre avantage de la présente invention est de fournir un procédé de production de BTX par pyrolyse catalytique de biomasse opérant en présence d'un flux de composés oxygénés introduit à raison d'une quantité limitée, permettant la production d'une coupe BTX avec un
30 rendement amélioré, sans pour autant augmenter significativement la quantité de coke produite.

Dans le mode de réalisation préféré de l'invention ou le flux de composés oxygénés est produit dans une étape fermentaire d'un effluent résiduel de la pyrolyse catalytique

comprenant du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone, un avantage de la présente invention est de fournir un procédé intégré de production de BTX avec un rendement élevé par pyrolyse catalytique de biomasse, suivie d'une étape fermentaire de conversion d'une partie de l'effluent gazeux résiduel de pyrolyse comprenant du CO et du CO₂, ledit procédé
5 permettant également la production d'un flux de composés oxygénés et en particulier d'alcool et de préférence d'éthanol.

Un autre avantage de ce mode de réalisation de la présente invention est donc de fournir un procédé permettant à la fois la production d'une coupe BTX et d'un flux de composés
10 oxygénés et de préférence d'alcools tels que l'éthanol, au moins une partie dudit flux de composés oxygénés étant utilisé pour augmenter la production de la coupe BTX, augmentant ainsi la flexibilité du procédé selon l'invention.

Un autre avantage de ce mode de réalisation de la présente invention réside également dans la valorisation de la purge de ladite fraction gazeuse de recycle comprenant du CO et
15 du CO₂ produit par pyrolyse catalytique dans une étape de fermentation pour produire au moins un composé oxygéné tel que revendiqué et de préférence l'éthanol, permettant donc d'améliorer très nettement la rentabilité du procédé selon l'invention.

Un autre avantage de ce mode de réalisation de la présente invention réside donc dans l'optimisation de la valorisation du carbone issu de la biomasse, en particulier en
20 intermédiaire chimique tels que les BTX, mais également en base pour biocarburant.

Un autre avantage de ce mode de réalisation de la présente invention est de fournir un procédé optimisé de production d'une coupe BTX en ce que l'effluent gazeux comprenant du CO et du CO₂ produit par pyrolyse catalytique et utilisé comme charge de l'étape fermentaire
25 est soutiré de l'étape de pyrolyse catalytique à une température et une pression compatible à son utilisation directe dans une étape de fermentation, sans étape de compression intermédiaire. L'effluent gazeux comprenant du CO et du CO₂ produit par pyrolyse catalytique présente également une composition compatible à son utilisation dans une étape fermentaire.

Description détaillée de l'invention

Conformément à l'invention, le procédé est un procédé de production d'une coupe BTX à partir de biomasse comprenant au moins une étape de pyrolyse catalytique de ladite
35 biomasse dans un réacteur en lit fluidisé dans lequel un flux comprenant au moins un

composé oxygéné choisi parmi les alcools ayant 2 à 12 atomes de carbones, les acides alcools ayant 2 à 12 atomes de carbone, les diols ayant 2 à 12 atomes de carbones, les acides carboxyliques ayant 2 à 12 atomes de carbones, les éthers ayant 2 à 12 atomes de carbones, les aldéhydes ayant 2 à 12 atomes de carbones, les esters ayant 2 à 12 atomes de carbones les cétones ayant 3 à 12 atomes de carbone et le glycérol, seuls ou en mélange, est introduit dans le réacteur de pyrolyse catalytique, la proportion en poids dudit flux comprenant au moins un composé oxygéné introduite dans l'étape de pyrolyse catalytique représente 0,01 à 30% en poids de la masse de biomasse introduite dans ledit procédé.

Des exemples de réacteurs à lit fluidisé peuvent être trouvés dans Howard, R. J. (1989). «Principes de la technologie à lit fluidisé et des applications.» New York, Adam Higler de N.Y.; Tavoulareas, S. (1991) Combustion Technology. ** Annual Reviews Inc ** 16, 25-27. et Trambouze, P., et Euzen, J. (2004). "Réacteurs chimiques: De la conception à l'opération." (R. Bonormo, Trans.). Paris: Editions Technip.

Le réacteur en lit fluidisé utilisé dans le procédé selon l'invention opère de préférence en régime turbulent, c'est-à-dire dans une gamme de vitesse de gaz superficielle comprise entre 0,5 et 0,8 m/s. Par vitesse de gaz superficielle, on entend le débit volumique de gaz rapporté à la surface du réacteur.

Cette mise en œuvre en lit turbulent est privilégiée par rapport à la technologie dite « riser » usuellement utilisée pour le FCC dans la mesure où les rendements en coke et en biomasse non totalement convertie usuellement dénommée « char » dans la technologie de FCC sont importants et que par conséquent la concentration en coke sur le catalyseur est élevée. Grâce à la mise en œuvre proposée, le bilan thermique de l'étape de pyrolyse catalytique est découplée en réglant le temps de résidence du catalyseur dans le réacteur via le débit de soutirage de ce dernier vers le régénérateur, permettant ainsi de limiter le pourcentage de coke sur le catalyseur et donc de limiter la température du régénérateur dans une gamme opérable.

Selon l'invention, la charge utilisée dans la présente invention est la biomasse.

De préférence, la charge est la biomasse lignocellulosique ou un ou plusieurs constituants de biomasse lignocellulosique choisis dans le groupe formé par la cellulose, l'hémicellulose et/ou la lignine.

La biomasse lignocellulosique peut être constituée de bois, de déchets agricole ou de déchets végétaux. D'autres exemples non limitatifs de matière biomasse lignocellulosique

sont les résidus d'exploitation agricole (paille, tige de maïs...), les résidus d'exploitation forestière (produits de première éclaircie), les produits d'exploitation forestière, les cultures dédiées (taillis à courte rotation), les résidus de l'industrie agro-alimentaire, les déchets organiques ménagers, les déchets des installations de transformation du bois, les bois usagés de construction, du papier, recyclé ou non.

La biomasse lignocellulosique peut aussi provenir de sous-produits de l'industrie papetière comme la lignine Kraft, ou les liqueurs noires issues de la fabrication de pâte à papier.

La biomasse lignocellulosique peut avantageusement subir au moins une étape de prétraitement avant son introduction dans le procédé selon l'invention. De préférence, la biomasse est broyée et séchée, jusqu'à ce que la granulométrie désirée soit obtenue. Une charge présentant un diamètre de particules compris entre 0,3 et 0,5 mm peut avantageusement être obtenue. Typiquement, la taille des particules de la biomasse lignocellulosique à pyrolyser est une taille de particules suffisante pour passer à travers un tamis de 1 mm jusqu'à une taille de particules suffisante pour passer à travers un tamis de 30 mm.

De préférence, la biomasse à pyrolyser est avantageusement chargée dans un compartiment d'entraînement ou transport pneumatique de manière à être entraînée dans le lit fluidisé par un fluide d'entraînement. De préférence, le fluide d'entraînement utilisé est de l'azote gazeux. Cependant, il est également envisagé que d'autres fluides d'entraînement non oxydants peuvent être utilisés. De préférence, le gaz de pyrolyse produit au cours du processus peut être recyclé et utilisé comme fluide d'entraînement. Ledit gaz de pyrolyse est principalement constitué d'un effluent gazeux, incondensable, comprenant au moins du monoxyde de carbone (CO), et du dioxyde de carbone (CO₂) et comprenant également avantageusement des oléfines légères comprenant de 2 à 4 atomes de carbone produites lors de l'étape a). De cette manière, le coût de la réalisation de la pyrolyse peuvent être considérablement réduits. La biomasse peut être chargée dans une trémie d'alimentation ou un autre dispositif qui permet d'amener la biomasse dans le compartiment d'entraînement dans une quantité appropriée. De cette manière, une quantité constante de biomasse est délivrée dans le compartiment d'entraînement.

Le fluide d'entraînement transporte avantageusement la biomasse à partir du compartiment d'entraînement dans le lit fluidisé à travers un tube d'alimentation. Typiquement, le tube d'alimentation est refroidi pour maintenir la température de la biomasse à un niveau requis

avant son entrée dans le lit fluidisé. Le tube d'alimentation peut être refroidi par chemisage du tube, typiquement avec une chemise refroidie par air ou refroidi par liquide. Cependant, il est également envisagé que le tube d'alimentation ne soit pas refroidi.

5 Selon l'invention, l'étape de pyrolyse catalytique opère en présence d'un catalyseur. De préférence, ladite étape opère en présence d'un catalyseur zéolithique comprenant et de préférence constitué par au moins une zéolithe choisie parmi la ZSM-5, la ferriérite, la zéolithe Béta, la zéolithe Y, la mordenite, la ZSM-23, la ZSM-57, la EU-1, la ZSM-11 et de préférence le catalyseur est un catalyseur comprenant uniquement de la ZSM-5. La zéolithe
10 utilisée dans la catalyseur mis en œuvre dans l'étape de pyrolyse catalytique peut avantageusement être dopée de préférence par un métal choisi parmi le Fer, le Gallium, le Zinc et le Lanthane.

En fonction du catalyseur utilisé et les produits de réaction désirés, la température mise en œuvre dans l'étape de pyrolyse catalytique peut être ajustée. Dans certains modes de
15 réalisation, l'étape de pyrolyse catalytique est mise en œuvre à une température comprise entre 400 et 1000°C, de préférence entre 400 et 650 °C, de préférence entre 450 et 600 °C et de préférence entre 450 et 590 °C. en particulier, c'est le catalyseur provenant de l'étape de régénération qui permet d'assurer ces gammes de température du réacteur.

20 L'étape de pyrolyse est également avantageusement mise en œuvre a une pression absolue comprise entre 0,1 et 0,5 MPa et à une vvh comprise entre 0,01 et 10 h⁻¹, de préférence entre 0,01 et 5 h⁻¹, de manière préférée entre 0,1 et 3h⁻¹ et de manière très préférée entre 0,1 et 3h⁻¹.

La vvh est le ratio du débit volumique de charge sur le volume de catalyseur utilisé.

25 Dans ces conditions, la biomasse va tout d'abord subir dans le réacteur une pyrolyse rapide en contactant le catalyseur chaud provenant du régénérateur qui dans cette étape joue le rôle de vecteur thermique. Les gaz résultants de cette pyrolyse vont ensuite réagir sur le catalyseur qui cette fois joue son rôle de catalyseur permettant de catalyser les réactions
30 produisant les intermédiaires chimiques recherchés.

Les produits obtenus à l'issue de l'étape de pyrolyse catalytique sont avantageusement récupérés sous forme d'un effluent gazeux comprenant au moins une partie de la coupe BTX.

Ledit effluent gazeux comprenant les produits obtenus à l'issue de l'étape de pyrolyse catalytique est ensuite avantageusement envoyé dans une section de fractionnement de manière à séparer au moins les coupes suivantes :

- 5 - un effluent gazeux, incondensable, comprenant au moins du monoxyde de carbone (CO), et du dioxyde de carbone (CO₂),
- Une coupe liquide dite BTX
- Une coupe liquide comprenant majoritairement des composés présentant un nombre d'atomes de carbone supérieur à 9, c'est-à-dire au moins 50% poids de composés en C₉₊ et
- 10 - De l'eau.

Ledit effluent gazeux, incondensable, comprenant au moins du monoxyde de carbone (CO), et du dioxyde de carbone (CO₂) comprend également avantageusement des oléfines légères comprenant de 2 à 4 atomes de carbone.

15 Le catalyseur coké ainsi que la biomasse non convertie usuellement dénommée « char » sont avantageusement soutirés du réacteur et envoyés de préférence dans un stripper de manière à éliminer les hydrocarbures potentiellement adsorbés et ainsi éviter leur combustion dans le régénérateur et ce par mise en contact avec un gaz choisi parmi la vapeur d'eau, un gaz inerte tel que par exemple de l'azote et au moins une partie de la coupe gazeuse incondensable riche en CO et CO₂ issue du fractionnement de l'effluent

20 gazeux issu de l'étape de pyrolyse catalytique.

Ledit catalyseur coké et le char, éventuellement strippés, sont avantageusement envoyés dans un régénérateur où coke et char sont brûlés par ajout d'air ou d'oxygène.

25 Le catalyseur ainsi régénéré est avantageusement recyclé dans le réacteur de l'étape de pyrolyse catalytique afin de subir un autre cycle.

30 L'étape de pyrolyse catalytique du procédé selon l'invention permet la production d'au moins 10% poids et de préférence d'au moins 15 % poids d'aromatique par rapport à la masse totale des produits de réaction obtenus, avec une sélectivité d'au moins 65% et de préférence d'au moins 70% en BTX.

Le procédé selon l'invention comprenant au moins une étape de pyrolyse catalytique d'une charge biomasse produit donc au moins une coupe BTX et une fraction gazeuse comprenant au moins du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone.

Le procédé permet également d'obtenir en plus de la coupe BTX, une fraction liquide plus lourde, majoritairement aromatique appelée « coupe C9+ » qui peut avantageusement être valorisée dans un procédé extérieur au procédé selon l'invention.

5 De préférence, au moins une partie dudit effluent gazeux comprenant du monoxyde de carbone (CO), et du dioxyde de carbone (CO₂) est recyclée, de préférence via un compresseur, dans le réacteur de l'étape de pyrolyse catalytique. Ce flux gazeux sert alors de fluide d'entraînement de la charge dans ledit réacteur.

Dans ce cas, une purge dudit effluent gazeux de recycle est inévitable et est de préférence
10 réalisée, de préférence soit en amont, soit en aval dudit compresseur.

Conformément à l'invention, l'étape de pyrolyse catalytique de la biomasse opère en présence d'un flux comprenant au moins un composé oxygéné choisi parmi les alcools ayant 2 à 12 atomes de carbones, les acides alcools ayant 2 à 12 atomes de carbone, les
15 diols ayant 2 à 12 atomes de carbones, les acides carboxyliques ayant 2 à 12 atomes de carbones, les éthers ayant 2 à 12 atomes de carbones, les aldéhydes ayant 2 à 12 atomes de carbones, les esters ayant 2 à 12 atomes de carbones, les cétones ayant 3 à 12 atomes de carbone et le glycérol, seuls ou en mélange.

De préférence, ladite étape de pyrolyse catalytique de la biomasse opère en présence d'un
20 flux comprenant au moins un composé oxygéné choisi parmi les alcools ayant 2 à 6 atomes de carbones et de préférence les alcools ayant 2 à 4 atomes de carbones, les acides alcools ayant 2 à 6 atomes de carbone, les diols ayant 2 à 6 atomes de carbones et de préférence les diols ayant 2 à 4 atomes de carbone, les acides carboxyliques ayant 2 à 6 atomes de carbones et de préférence les acides carboxyliques ayant 2 à 4 atomes de carbones, les
25 éthers ayant 2 à 6 atomes de carbones, les aldéhydes ayant 2 à 6 atomes de carbones et les esters ayant 2 à 6 atomes de carbones, les cétones ayant 3 à 6 atomes de carbone et le glycérol.

De manière très préférée, ladite étape de pyrolyse catalytique de la biomasse opère en présence d'un flux comprenant au moins un composé oxygéné choisi parmi les alcools ayant
30 2 à 6 atomes de carbones, et de préférence les alcools ayant 2 à 4 atomes de carbones, les diols ayant 2 à 6 atomes de carbones et de préférence les diols ayant 2 à 4 atomes de carbone, les acides alcools ayant 2 à 4 atomes de carbone et les acides carboxyliques ayant 2 à 6 atomes de carbones et de préférence les acides carboxyliques ayant 2 à 4 atomes de

carbones, les cétones ayant 3 à 12 atomes de carbone et de préférence les cétones ayant 3 à 6 atomes de carbone, seuls ou en mélange.

De préférence, les alcools présentent 2 à 12 atomes de carbones dudit flux de composés oxygénés et sont choisis parmi l'éthanol, le n-propanol et l'isopropanol, le butanol, l'iso butanol, le 2,3 butanediol, l'isononanol, le 2 éthyle hexanol et l'hexanol, seuls ou en mélange et de préférence lesdits alcools sont choisis parmi l'éthanol, le n-propanol et l'isopropanol, le butanol, l'iso butanol, le 2,3 butanediol et l'hexanol, seuls ou en mélange.

De préférence, les acides alcools ayant 2 à 12 atomes de carbone et de préférence 2 à 6 atomes de carbone sont choisis parmi l'acide lactique ($C_3H_6O_3$), l'acide tartrique ($C_4H_6O_6$), l'acide citrique ($C_6H_8O_7$), l'acide glycolique ($C_2H_4O_3$), les acides carboxyliques ayant 2 à 12 et de préférence 2 à 6 atomes de carbones sont choisis parmi l'acide acétique, l'acide proprionique, l'acide butyrique, l'acide pyruvique, l'acide lévulinique et l'acide hexanoïque, seuls ou en mélange et les diols ayant 2 à 12 et de préférence 2 à 6 atomes de carbones sont choisis parmi l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le propylène glycol (propane-1,2-diol), le triméthylène glycol (propane-1,3-diol), le butylène glycol (butane-1,3-diol), le n-butylène glycol (butane-1,4-diol) et le 2,3-butylène glycol (butane-2,3-diol) seuls ou en mélange.

De préférence, les éthers ayant 2 à 12 atomes de carbone et de préférence 2 à 6 atomes de carbone sont choisis parmi le diméthylether, le méthyl éthyl éther, le diéthyléther, le methylpropyléther, le méthyl tert-butyl éther, l'éthyl tert-butyl éther, le tétrahydrofurane, seuls ou en mélange.

De préférence, les aldéhydes ayant 2 à 12 atomes de carbone et de préférence 2 à 6 atomes de carbone sont choisis parmi l'éthanal, le propanal, le butanal, le pentanal, le 3-méthylbutanal, l'hexanal, le furfural et glyoxal seul ou en mélange.

De préférence, les esters ayant 2 à 12 atomes de carbone et de préférence 2 à 6 atomes de carbone sont choisis parmi le formiate de méthyle, l'acétate de méthyle, le propanoate de méthyle, le butanoate de méthyle, le pentanoate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate de propyle, l'acétate d'isopropyle, l'acétate de butyle, l'acétate d'isobutyle, et le butyle butyrate, seuls ou en mélange.

De préférence, les cétones ayant 3 à 12 atomes de carbone sont choisies parmi l'acétone, le butanone, le cyclohexanone, l'acétophénone et l'acétylacétone, seuls ou en mélange.

De préférence, ladite étape de pyrolyse catalytique de la biomasse opère en présence d'un flux comprenant au moins un composé oxygéné choisi parmi l'éthanol, le n-propanol, l'isopropanol, le butanol, l'isobutanol, l'hexanol, l'acide acétique, l'acide butyrique, l'acide hexanoïque, l'acide lactique, l'acétone, le butanone et le 2,3-butylène glycol (butane-2,3-diol), seuls ou en mélange.

Conformément à l'invention, la proportion en poids dudit flux comprenant au moins un composé oxygéné introduite dans l'étape de pyrolyse catalytique représente 0,01 à 30%, de préférence 0,01 à 28, de manière préférée 0,01 à 25%, de manière très préférée 0,01 à 20% et de manière encore plus préférée 0,05 à 10% en poids de la masse de biomasse introduite dans le procédé selon l'invention.

Ledit flux comprenant au moins un composé oxygéné introduits dans le réacteur de pyrolyse catalytique provient avantageusement de tout procédé extérieur au procédé selon l'invention permettant la production de flux de composés oxygénés tels que par exemple pour les alcools, l'hydratation des oléfines, l'hydrogénation des aldéhydes, l'hydrogénation des acides et diacides carboxylique ou l'hydrogénation des sucres, pour les aldéhydes ; l'oxydation des alcools, la carbonylation des oléfines, pour les éthers ; l'éthérification, la déshydratation d'alcools, pour les esters ; la Trans estérification, l'estérification des acides carboxyliques, et la carbonylation ou l'oxydation des alcools ou des hydrocarbures pour la production de cétones.

Dans un mode de réalisation très préféré, ledit flux comprenant au moins un composé oxygéné est produit dans une étape fermentaire d'un effluent résiduel de l'étape de pyrolyse catalytique du procédé selon l'invention, ledit effluent résiduel comprenant du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone.

Dans toute la suite du texte, les termes «fermentation», « étape fermentaire », ou « réaction de fermentation » se rapporte à la conversion des gaz H_2 , CO et/ou CO_2 et englobent à la fois la phase de croissance du microorganisme fermentaire et de la phase de production des molécules d'intérêt, telles que les alcools, les acides, les acides alcools et/ou les acides carboxyliques par ce microorganisme.

De manière très préférée, ledit flux comprenant au moins un composé oxygéné est produit dans une étape fermentaire d'une partie de l'effluent gazeux de pyrolyse comprenant du CO et du CO₂, et de manière encore plus préférée, ledit flux est produit dans une étape fermentaire de la purge de l'effluent gazeux de recycle comprenant du CO et du CO₂ produit par pyrolyse catalytique du procédé selon l'invention.

Dans ce mode de réalisation très préférée, ledit procédé selon l'invention comprend avantageusement au moins les étapes suivantes :

- a) la pyrolyse catalytique de ladite biomasse dans un réacteur en lit fluidisé produisant un effluent gazeux de pyrolyse;
- b) la séparation dudit effluent gazeux de pyrolyse en au moins une fraction BTX et un effluent gazeux comprenant au moins du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone,
- c) le recycle d'au moins une partie dudit effluent gazeux comprenant au moins du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone dans le réacteur de ladite étape a),
- d) la purge dudit effluent gazeux recyclé selon l'étape c) pour produire un effluent de purge,
- e) l'envoi d'au moins une partie dudit effluent de purge de l'étape d) dans une étape de fermentation produisant un flux liquide fermentaire comprenant au moins un flux comprenant au moins un composé oxygéné choisi parmi les alcools ayant 2 à 6 atomes de carbones, les diols ayant 2 à 4 atomes de carbone, les acides alcools ayant 2 à 4 atomes de carbone, les acides carboxyliques ayant 2 à 6 atomes de carbones, les aldéhydes ayant 2 à 12 atomes de carbone, les cétones ayant 3 à 6 atomes de carbone, et les esters ayant 2 à 12 atomes de carbone, seuls ou en mélange,
- f) le recycle d'au moins une partie dudit flux liquide fermentaire comprenant ledit flux de composés oxygénés dans le réacteur de ladite étape a) de pyrolyse catalytique.

Un autre avantage du mode de réalisation préféré de la présente invention est de fournir un procédé permettant la production à la fois d'une coupe BTX et d'un flux de composé oxygéné et de préférence d'un flux de composés comprenant de l'éthanol, ledit procédé présentant un rendement élevé en BTX par la mise en œuvre d'un recyclage dans l'étape de pyrolyse catalytique, d'une partie du flux de composés oxygénés et en particulier de l'éthanol produit par l'étape fermentaire.

De préférence, au moins une partie dudit effluent de purge de l'étape d) comprenant du monoxyde de carbone (CO), et du dioxyde de carbone (CO₂) est envoyée dans une étape e) de fermentation produisant au moins un flux comprenant au moins un composé oxygéné choisi parmi les alcools ayant 2 à 6 atomes de carbones, les diols ayant 2 à 4 atomes de carbone, les acides alcools ayant 2 à 4 atomes de carbone, les acides alcools ayant 2 à 4
5 atomes de carbone, les acides carboxyliques ayant 2 à 6 atomes de carbones les aldéhydes ayant 2 à 12 atomes de carbone, les cétones ayant 3 à 6 atomes de carbone, et les esters ayant 2 à 12 atomes de carbone, seuls ou en mélange et de manière très préférée, un flux comprenant au moins un composé oxygéné choisi parmi l'éthanol, le n-propanol, l'isopropanol, le butanol, l'isobutanol, l'hexanol, l'acide acétique, l'acide butyrique, l'acide
10 hexanoïque, l'acide lactique, l'acétone, le butanone et le 2,3-butylène glycol (butane-2,3-diol), seuls ou en mélange.

Dans ce mode de réalisation préféré, la proportion en poids dudit flux comprenant au moins un composé oxygéné produit par étape fermentaire et recyclé dans l'étape de pyrolyse catalytique représente avantageusement 0,01 à 30%, de préférence 0,01 à 28, de manière
15 préférée 0,01 à 25%, de manière très préférée 0,01 à 20% et de manière encore plus préférée 0,05 à 10% en poids de la masse de biomasse introduite dans le procédé selon l'invention.

Ledit effluent de purge de ladite fraction gazeuse de recycle comprend généralement une teneur en monoxyde de carbone (CO) avantageusement comprise entre 40 et 60% massique et une teneur en dioxyde de carbone (CO₂) avantageusement comprise entre 20 et 40% massique.

Par ailleurs, ledit effluent de purge comprend également généralement de l'hydrogène, des gaz légers en C1-C4, des oléfines et peut également contenir une faible teneur en impuretés aromatiques telles que par exemple en benzène et en toluène.

La teneur en impuretés aromatiques peut avantageusement être diminuée en jouant sur les conditions opératoires de l'étape de pyrolyse catalytique ainsi que sur le taux de recycle renvoyé au réacteur.

L'effluent gazeux comprenant du CO et du CO₂ produit par pyrolyse catalytique présente une composition compatible à son utilisation dans une étape fermentaire.

Par ailleurs, la partie dudit effluent de purge de l'étape d) comprenant du monoxyde de carbone (CO), et du dioxyde de carbone (CO₂) utilisée comme charge de l'étape fermentaire e) est soutirée de l'étape a) de pyrolyse catalytique à une température et une pression compatible à son utilisation directe dans une étape de fermentation. Le procédé selon l'invention peut nécessiter de comprimer ou décompresser la dite purge pour permettre un meilleur fonctionnement de l'étape fermentaire. Dans un mode préféré, le procédé selon l'invention ne comprend pas d'étape de compression ni de chauffe de ladite purge de l'étape c) comprenant du monoxyde de carbone (CO), et du dioxyde de carbone (CO₂) pour l'amener à des conditions opératoires compatibles avec une étape fermentaire.

La partie dudit effluent de purge de l'étape d) comprenant du monoxyde de carbone (CO), et du dioxyde de carbone (CO₂) utilisée comme charge de l'étape fermentaire e) est généralement soutirée à une température comprise entre 20 et 60°C et à une pression comprise entre 0,1 et 0,5 MPa.

L'étape fermentaire e) est avantageusement mise en œuvre en présence d'au moins un microorganisme également appelé souche acétogène.

En effet, la capacité de certains microorganismes à se développer sur des substrats gazeux de type monoxyde de carbone (CO), dioxyde de carbone (CO₂) et/ou hydrogène (H₂) en tant que seule source de carbone a été découvert dès 1903. Un grand nombre d'organismes anaérobies, plus particulièrement les organismes dits « acétogènes », possèdent cette capacité de métaboliser le CO et/ou le couple CO₂/H₂ pour produire diverses molécules finales d'intérêt comme l'acétate, le butyrate, l'éthanol et/ou le n-butanol.

Les microorganismes capables de réaliser ce processus fermentaire sont principalement issus du genre *Clostridium*, mais d'autres microorganismes, comme ceux issus par exemple des genres *Acetobacteria*, *Butyribacterium*, *Desulfobactrium*, *Moorella*, *Oxobacter* ou encore *Eubacteria* peuvent également être utilisés pour réaliser ce processus fermentaire.

Les microorganismes sont donc choisis de manière à orienter la production des produits désirés lors de l'étape fermentaire. Les produits de fermentation peuvent inclure, par exemple, des alcools et des acides

Par exemple, différents brevets décrivent des souches capables de produire les produits d'intérêt cités précédemment et ce à partir de gaz de synthèse. Parmi les souches acétogènes du genre *Clostridium*, on peut citer le brevet US5173429 décrivant une souche

de *Clostridium ljungdahlii* (ATCC 49587) produisant de l'éthanol et de l'acétate. D'autres souches de la même espèce décrites dans les documents WO 2000/68407, EP117309, les brevets US5173429, US5593886 et US6368819, WO1998/00558 et WO2002/08438. Certaines souches de *Clostridium* comme les souches de *Clostridium autoethanogemim* (DSM 10061 et DSM 19630) décrites dans les documents WO2007/117157 et
5 WO2009/151342, *Clostridium ragsdalei* (P11, ATCC BAA-622) décrites dans le brevet US7704723 ou encore *Clostridium carboxidivorans* (ATCC PTA-7827) décrits dans la demande de brevet US2007/0276447, sont elles aussi capables de produire par fermentation des molécules d'intérêt à partir de gaz (H₂, CO et/ou CO₂)

10

Le ou lesdits microorganismes ou souches acétogènes utilisés dans l'étape fermentaire du procédé selon l'invention sont de préférence choisies parmi les microorganismes suivants : *Acetogenium kivui*, *Acetoanaerobium noterae*, *Acetobacterium woodii*, *Alkalibaculum bacchi* CP11 (ATCC BAA-1772), *Blautia producta*, *Butyribacterium methylotrophicum*,
15 *Caldanaerobacter subterraneus*, *Caldanaerobacter pacificus subterraneus*, *hydrogenoformans Carboxydotherrmus*, *Clostridium aceticum*, *Clostridium acetobutylicum*, *Clostridium acetobutylicum* P262 (DSM 19630 de DSMZ Allemagne), *Clostridium autoethanogenum* (DSM 19630 de DSMZ Allemagne), *Clostridium autoethanogenum* (DSM 10061 de DSMZ Allemagne), *Clostridium autoethanogenum* (DSM 23693 de DSMZ
20 Allemagne), *Clostridium autoethanogenum* (DSM 24138 de DSMZ Allemagne), *Clostridium carboxidivorans* P7 (ATCC PTA-7827), *Clostridium coskatii* (ATCC PTA-10522), *Clostridium drakei*, *Clostridium ljungdahlii* PETC (ATCC 49587), *Clostridium ERI2 ljungdahlii* (ATCC 55380), *Clostridium ljungdahlii* C-01 (ATCC 55988), *Clostridium ljungdahlii* O- 52 (ATCC 55889), *Clostridium magnum*, *Clostridium pasteurianum* (DSM 525 du DSMZ Allemagne),
25 *Clostridium ragsdali* P11 (ATCC BAA-622), *Clostridium scatologenes*, *Clostridium thermoaceticum*, *Clostridium ultunense*, *Desulfotomaculum kuznetsovii*, *Eubacterium limosum*, *sulfurreducens Geobacter*, *Methanosarcina acetivorans*, *Methanosarcina Barken*, *Morrella thermoacetica*, *Morrella thermoautotrophica*, *Oxobacter pfennigii*, *Peptostreptococcus productus*, *Ruminococcus productus*, *Thermoanaerobacter kivui*, et des
30 mélanges de ceux-ci.

En outre, il doit être entendu que d'autres microorganismes capables d'assimiler l'H₂, le CO (autrement appelés carboxydrotrophes) et/ou le CO₂ en tant que source de carbone peuvent également être utilisée dans l'étape d) de la présente invention. L'ensemble des microorganismes cités précédemment sont dits anaérobies, c'est-à-dire incapable de croître

en présence d'oxygène. Mais des microorganismes aérobies peuvent également être employés tel que des microorganismes appartenant à l'espèce *Escherichia coli*. Une publication a par exemple démontré la possibilité de réaliser une souche génétiquement modifiée pour exprimer les gènes codant pour les enzymes responsables de l'assimilation du CO (gènes de la voie métabolique de Wood-Ljungdahl afin de produire des molécules d'intérêt, tel que l'isopropanol, à partir d'un intermédiaire métabolique important : l'acetyl CoA (Trawick, J.D.; Burk, M.J.; Burgard, A.P. Microorganisms and Methods for Conversion of Syngas and Other Carbon Sources to Useful Products. Patent WO2010/071697). Burk, M.; Schilling, C.H.; Burgard, A.; Trawick, J.D. Methods and Organisms for Utilizing Synthesis Gas or Other Gaseous Carbon Sources and Methanol. Patent WO2009/094485). D'autres microorganismes génétiquement modifiés ont été décrits pour produire de l'isopropanol comme par exemple le microorganisme *C. ljungdahlii* (US2012/0252083 ; Lanzatech)

Dans des modes de réalisation préférés, les microorganismes sont choisies parmi *Clostridium autoethanogenum*, *Clostridium ljungdahlii*, *Clostridium aceticum*, *Morella thermoacetica*, *Acetobacterium woodi* et *Alkalibaculum bacchi* pour la production d'éthanol et/ou d'acétate, *Clostridium autoethanogenum*, *Clostridium ljungdahlii* et *C. ragdalei* pour la production de 2,3 Butanediol et *Clostridium carboxidivorans*, *Clostridium drakei*, *Clostridium scatologenes* ou *Butyribacterium methylotrophicum* pour la production de butyrate et de butanol.

Des cultures comprenant un mélange de deux ou plusieurs micro-organismes peuvent être également utilisés.

L'étape fermentaire e) peut avantageusement être mise en œuvre de manière aérobies ou anaérobies et de préférence de manière anaérobie.

L'étape fermentaire e) est avantageusement mise en œuvre dans un ou plusieurs réacteurs ou « bioréacteurs ».

Le terme « bioréacteur » comprend un dispositif de fermentation consistant en une ou plusieurs cuves ou réacteurs à tubes, comprenant les dispositifs de type CSTR ou Continuous Stirred Tank Reactor selon la terminologie anglo-saxonne, ICR ou Immobilized Cell Reactor selon la terminologie anglo-saxonne, TBR ou Trickle Bed Reactor, fermenteur de type Gas Lift, colonnes à bulle, ou réacteur à Membrane tels que le système HFMBR ou Hollow Fibre membrane Bio-Reactor selon la terminologie anglo-saxonne, un mélangeur statique, ou tout autre dispositif approprié pour le contact gaz-liquide.

La partie dudit effluent de purge de l'étape d) comprenant du monoxyde de carbone (CO), et du dioxyde de carbone (CO₂) utilisée comme charge de l'étape fermentaire e) est amenée dans le ou les réacteurs de fermentation sous la forme d'un substrat gazeux. Chaque réacteur de fermentation contient un milieu de culture.

5

De préférence, la concentration requise en substrat gazeux issu de la purge (CO, CO₂, H₂) dans le milieu de culture du ou desdits réacteurs de fermentation est d'au moins 2,5 mmol/L de CO et/ou CO₂.

La partie dudit effluent de purge de l'étape d) utilisée comme charge de l'étape fermentaire e) est amenée dans le ou les réacteurs de fermentation sous la forme d'un substrat gazeux contenant avantageusement une teneur importante de CO, de préférence une teneur comprise entre 2 et 100% en poids de CO, de manière préférée une teneur comprise entre 20% et 100% en poids de CO, de manière très préférée entre 30% et 95% en poids de CO, de manière plus préférée entre 35% et 80% en poids de CO, et de manière encore plus préférée entre 40% et 60% en poids de CO.

15

De préférence, la partie dudit effluent de purge de l'étape d) utilisée comme charge de l'étape fermentaire e) sous forme de substrat gazeux présente avantageusement un ratio massique H₂/CO compris entre 0 et 1,2 et de préférence entre 0,5 et 1,2 et de manière très préférée entre 0,5 et 1,1 ou H₂/CO₂ compris entre 0 et 1,7 et de préférence entre 1 et 1,7 et très préférée entre 1,2 à 1,6.

20

Selon un mode de réalisation préféré, l'étape fermentaire e) comprend une chaîne de propagation d'une souche acétogène afin de fournir une quantité suffisante de cellules pour inoculer un ou plusieurs réacteurs principaux, ladite chaîne de propagation comprenant : i) l'inoculation de la souche acétogène dans un premier réacteur de propagation fournissant une densité minimale de cellules viables pour un second réacteur de propagation ayant un volume plus important, et ii) la croissance de ladite souche acétogène dans le second réacteur pour fournir une densité de cellules adaptées pour inoculer un troisième réacteur de propagation, le plus important en terme de volume. Si besoin, la chaîne de propagation peut comprendre un nombre de réacteurs de propagation plus important .

25

30

L'étape fermentaire comprend également une étape de production dans lequel le processus fermentaire est optimal, c'est-à-dire dans laquelle les molécules d'intérêt sont produites en grande quantité. Le flux comprenant au moins un composé oxygéné tel que revendiqué est donc produit dans ladite étape de production.

De préférence, l'étape de propagation peut être mise en œuvre dans un ou plusieurs réacteurs de propagation du microorganisme, l'ensemble de ces réacteurs étant connecté pour permettre le transfert de la culture microbienne.

Un ou plusieurs réacteurs de « production » dans lequel le processus fermentaire se réalise sont également mis en œuvre.

Les microorganismes ou souches acétogènes sont généralement cultivées jusqu'à ce qu'une densité cellulaire optimale soit obtenue pour inoculer les réacteurs de production. Ce taux d'inoculum peut varier de 0,5 à 75 % ce qui permet d'avoir des réacteurs de production plus grands que les réacteurs de propagation. Ainsi le réacteur de propagation peut être utilisé pour ensemercer plusieurs autres réacteurs de production plus grands.

Dans le cas où l'étape fermentaire comprend une étape de propagation et une étape de production, la partie dudit effluent de purge de l'étape d) comprenant du monoxyde de carbone (CO), et du dioxyde de carbone (CO₂) peut avantageusement être introduite dans l'étape fermentaire e) au niveau des réacteurs de l'étape de production.

Au moins un substrat carboné additionnel peut avantageusement être utilisé en association avec les substrats gazeux issus de la purge, pour faire croître les microorganismes dans l'étape de propagation. Ledit substrat carboné peut avantageusement être choisi parmi les monosaccharides tels que le glucose, le fructose ou le xylose, les polysaccharides tels que l'amidon, le saccharose, le lactose ou la cellulose, les intermédiaires métaboliques comme le pyruvate ou tout autre substrat carboné connu de l'homme de l'art comme pouvant être assimilés par les microorganismes utilisés dans le procédé. Ledit substrat carboné peut également être un mélange de deux ou plusieurs de ces substrats carbonés.

La maîtrise des conditions opératoires est également nécessaire pour optimiser la mise en œuvre de l'étape fermentaire. A titre d'exemple, Lowe et al (Microbiological Review, 1993 57 : 451-509), ou Henstra et al (Current Opinion in Biotechnology 2007, 18:200–206), résument les conditions opératoires optimales en terme de températures et de pH, pour faire croître les microorganismes utilisables dans le procédé fermentaire. Le pH est un des facteurs les plus importants pour l'activité fermentaire des microorganismes employés dans le procédé. De préférence, ladite étape fermentaire e) est mise en œuvre à un pH compris entre 3 et 9, de préférence entre 4 et 8, et de manière plus préférée entre 5 et 7,5.

La température est également un paramètre important pour améliorer la fermentation car il influence aussi bien l'activité microbienne que la solubilité des gaz utilisés comme substrat. Le choix de la température dépend du microorganisme utilisé, certaines souches étant capables de croître dans des conditions de températures modérées (souches dites
5 mésophiles) et d'autres dans des conditions de températures élevées (microorganismes thermophiles). De préférence, ladite étape fermentaire e) est mise en œuvre à une température de croissance comprise entre 20 et 80°C. De préférence, ladite étape fermentaire d) est mise en œuvre à une température de croissance comprise entre 20 et 40°C pour les souches mésophiles et de manière préférée entre 25 et 35 et entre 40 et 80°C
10 pour les souches thermophiles et de manière préférée entre 50 et 60 °C.

Le potentiel d'oxydo-réduction (autrement dit potentiel « redox ») est également un paramètre important à maîtriser dans le procédé fermentaire. Le potentiel redox est de préférence inférieur à -450 mV et de préférence compris entre -150 et -250 mV.

15 Ladite étape fermentaire e) est par ailleurs avantageusement mise en œuvre à une pression comprise entre 0,1 et 0,4 MPa.

Le milieu nutritif ou milieu de culture de l'étape fermentaire peut avantageusement contenir au moins un agent réducteur de manière à améliorer les performances du processus
20 fermentaire par le contrôle du potentiel redox de l'étape fermentaire.

Le milieu nutritif peut également comprendre des minéraux, des vitamines, des co-facteurs métalliques ou des métaux spécifiques aux metalloenzymes impliqués dans les voies de conversion du gaz en produits d'intérêt. Des milieux nutritifs anaérobies appropriées pour la
25 fermentation de l'éthanol en utilisant le CO et/ou le CO₂ en tant que seule(s) source(s) de carbone sont connus de l'homme de l'art. Par exemple, des milieux appropriés sont décrits dans les brevets US5173429 et US5593886 et WO02/08438, WO2007/115157 et WO2008/115080 ou la publication J.R. Phillips et al. (Bioresource Technology 190 (2015) 114–121).

30 La composition du milieu nutritif doit permettre une conversion efficace du substrat gazeux en molécule d'intérêt. Cette conversion est avantageusement au minimum de 5 % et elle peut aller jusqu'à 99%, de préférence de 10 à 90 %, et de manière préférée 40 à 70%.

Le milieu nutritif peut contenir au moins une ou plusieurs d'une source d'azote, une ou plusieurs sources de phosphore et une ou plusieurs d'une source de potassium. Le milieu

nutritif peut comprendre l'un de ces trois composés, ou toute combinaison des trois, et dans un aspect important, le milieu doit comprendre les trois composés. La source d'azote peut-être choisie parmi le chlorure d'ammonium, le phosphate d'ammonium, le sulfate d'ammonium, le nitrate d'ammonium, et des mélanges de ceux-ci. La source de phosphore
5 peut-être choisie parmi l'acide phosphorique, le phosphate d'ammonium, le phosphate de potassium, et des mélanges de ceux-ci. La source de potassium peut être choisie parmi le chlorure de potassium, le phosphate de potassium, le nitrate de potassium, le sulfate de potassium, et des mélanges de ceux-ci.

Le milieu nutritif peut également comprendre un ou plusieurs métaux comme du fer, du tungstène, du nickel, du cobalt, du magnésium, du soufre et de la thiamine. Le milieu peut
10 comprendre un quelconque de ces composants, ou toute combinaison et dans un aspect important, comprend l'ensemble de ces composants. La source de fer peut-être choisie parmi le chlorure ferreux, le sulfate ferreux et leurs mélanges. La source de tungstène peut être choisi parmi le tungstate de sodium, tungstate de calcium, le tungstate de potassium et
15 leurs mélanges. La source de nickel peut inclure une source de nickel choisi dans le groupe constitué par le chlorure de nickel, sulfate de nickel, nitrate de nickel, et des mélanges de ceux-ci. La source de cobalt peut être choisi parmi le chlorure de cobalt, du fluorure de cobalt, le bromure de cobalt, l'iodure de cobalt et des mélanges de ceux-ci. La source de magnésium peut être choisi parmi le chlorure de magnésium, du sulfate de magnésium, le
20 phosphate de magnésium, et des mélanges de ceux-ci. La source de soufre peut comprendre la cystéine, le sulfure de sodium, et des mélanges de ceux-ci.

L'étape fermentaire e) peut également avantageusement être mise en œuvre comme décrit dans les demandes de brevet WO2007/117157, WO2008/115080, US6340581, US6136577,
25 US 5593886, US5807722 et US5821111.

Comme mentionné précédemment, les conditions opératoires optimales pour effectuer cette étape fermentaire dépendent en partie du ou des microorganisme(s) utilisé(s). Les paramètres les plus importants à contrôler comprennent la pression, la température, le débit de gaz et de liquide, le pH du milieu, le potentiel redox, la vitesse d'agitation et le niveau
30 d'inoculum. Il faut aussi s'assurer que les teneurs en substrats gazeux dans la phase liquide ne soit pas limitatifs. Des exemples de conditions opératoires convenables sont décrites dans les brevets WO02/08438, WO07/117157 et WO08/115080. Le ratio entre l'H₂ et les substrats gazeux CO et CO₂ peut également être important pour contrôler la nature des alcools produits par les microorganismes fermentaires. Dans la demande de brevet

WO12/131627, il est par exemple décrit qu'en fonction du taux d'hydrogène il est possible de produire soit de l'éthanol seul, soit de l'éthanol et du 2,3 butanediol si le % d'H₂ est inférieur à 20% (volume). La composition typique du gaz de purge alimentant les réacteurs de production, permettrait avantageusement de produire par du 2,3 butanediol et de l'éthanol par *Clostridium autoethanogenum*.

De manière préférée, la fermentation doit être réalisée à une pression supérieure à la pression ambiante. Une pression supérieure à la pression ambiante permet d'augmenter substantiellement le taux de transfert de gaz dans la phase liquide afin qu'il soit assimilé par le microorganisme en tant que source de carbone. Ce fonctionnement permet notamment une réduction du temps de rétention (définie comme le volume de liquide dans le bioréacteur divisé par le débit d'écoulement de gaz d'entrée) dans le bioréacteur et donc une meilleure productivité (définie comme le nombre de grammes de molécules d'intérêt produites par litre et par jour de production) du procédé fermentaire. Des exemples d'amélioration de la productivité sont décrits dans le brevet WO02/08438.

Selon le mode de réalisation préférée de l'invention, ladite étape fermentaire e) produit un flux liquide fermentaire comprenant au moins un flux comprenant au moins un composé oxygéné choisi parmi les alcools ayant 2 à 6 atomes de carbones, les diols ayant 2 à 4 atomes de carbone, les acides alcools ayant 2 à 4 atomes de carbone, les acides carboxyliques ayant 2 à 6 atomes de carbones, les aldéhydes ayant 2 à 12 atomes de carbone et de préférence 2 à 6 atomes de carbone, les cétones ayant 3 à 12 atomes de carbone et de préférence 3 à 6 atomes de carbone et les esters ayant 2 à 12 atomes de carbone et de préférence 2 à 6 atomes de carbone, seuls ou en mélange.

De préférence, les alcools ayant 2 à 6 atomes de carbones sont choisis parmi l'éthanol, le n-propanol, l'isopropanol, le butanol, l'isobutanol, l'hexanol, les diols ayant 2 à 4 atomes de carbone sont choisis parmi le 2,3-butylène glycol (butane-2,3-diol), les acides alcool ayant 2 à 4 atomes de carbone est de préférence l'acide lactique, les acides carboxyliques ayant 2 à 6 atomes de carbone sont choisis parmi l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide butyrique, l'acide pyruvique, l'acide lévulinique et l'acide hexanoïque, les aldéhydes ayant 2 à 12 atomes de carbone sont choisis parmi l'éthanal, le propanal, le butanal, le pentanal, le 3-méthylbutanal, l'hexanal, le furfural et glyoxal seul ou en mélange, les cétones ayant 3 à 12 atomes de carbone et de préférence 3 à 6 atomes de carbone sont choisies parmi l'acétone, le butanone, le cyclohexanone, l'acétophénone et l'acétylacétone, seuls ou en

mélange et les esters ayant 2 à 12 atomes de carbone et de préférence 2 à 6 atomes de carbone sont choisis parmi le formiate de méthyle, l'acétate de méthyle, le propanoate de méthyle, le butanoate de méthyle, le pentanoate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate de propyle, l'acétate d'isopropyle, l'acétate de butyle, l'acétate d'isobutyle, et le butyle butyrate, seuls ou en mélange.

De préférence, le flux liquide fermentaire comprend au moins un flux comprenant au moins un composé oxygéné choisi parmi l'éthanol, le n-propanol, l'isopropanol, le butanol, l'isobutanol, l'hexanol, l'acide acétique, l'acide butyrique, l'acide hexanoïque, l'acide lactique, l'acétone, le butanone et le 2,3-butylène glycol (butane-2,3-diol), seuls ou en mélange.

Ledit flux liquide fermentaire produit par l'étape fermentaire e) contient également avantageusement du milieu nutritif, des molécules d'intérêt (alcools, alcools acides, acides), c'est-à-dire un flux de composés oxygénés tel que décrit ci-dessus et des cellules bactériennes.

Dans le cas où le flux de composés oxygénés provient d'une étape fermentaire selon le mode de réalisation préféré de l'invention, un appoint d'hydrogène peut avantageusement être introduit ou non dans ladite étape fermentaire e) dans le cas où la composition de la charge alimentant ladite étape ne comprend pas une quantité suffisante d'hydrogène. L'utilisation d'un substrat gazeux pauvre en H_2 entraîne une production d'acides importantes. En effet, comme mentionné précédemment, l'apport d'hydrogène supplémentaire permet d'améliorer la conversion du CO présents dans le milieu fermentaire en alcools (selon les équations-bilans de Bertsch and Müller Biotechnol Biofuels (2015) 8:210 : $6 CO \rightarrow 1 \text{ éthanol} + 4 CO_2$ puis $6 H_2 + 2 CO_2 \rightarrow 1 \text{ éthanol} + 0,3 ATP$) et de favoriser la conversion du CO_2 .

L'hydrogène d'appoint peut avantageusement provenir de tout procédé permettant la production d'hydrogène, tel que par exemple d'un procédé de reformage à la vapeur ou d'un procédé de reformage catalytique, de l'électrolyse de l'eau, de la déshydrogénation des alcanes, et sa pureté en hydrogène est le plus souvent comprise entre 75 et 99,9 % volume.

Dans un mode de réalisation, au moins une partie dudit flux liquide fermentaire produit par l'étape fermentaire e) peut avantageusement être recyclé, selon une étape f), dans ladite étape a) sans étape de séparation intermédiaire. Ainsi, ledit flux fermentaire recyclé comprend avantageusement le milieu fermentaire complet.

Etape e') de séparation optionnelle

Dans un autre mode de réalisation, ledit flux liquide fermentaire produit par l'étape fermentaire e) est avantageusement séparé dans une étape e') de manière à obtenir ledit flux de composés oxygénés.

- 5 Dans ce cas, seul le flux comprenant au moins un composé oxygéné tel que décrit ci-dessus, séparé, est recyclé dans ladite étape a).

Le procédé selon le mode de réalisation préféré de l'invention comprend éventuellement une étape e') de séparation dudit flux fermentaire obtenu à l'issue de l'étape e) en au moins ledit flux comprenant au moins un composé oxygéné, une fraction aqueuse, et un effluent gazeux
10 non réagi.

De préférence, la fraction aqueuse séparée comprend majoritairement de l'eau.

De préférence, l'effluent gazeux non réagi comprenant des gaz incondensables et de préférence du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone qui n'ont pas réagi lors de l'étape de fermentation e).

- 15 Ladite étape de séparation est avantageusement mise en œuvre par des méthodes de séparation connues de L'homme du métier.

Dans un mode de réalisation préféré, l'étape e') de séparation peut avantageusement être réalisée avec de la vapeur d'eau selon les techniques connues de l'Homme du métier.

- En particulier, ladite séparation est avantageusement réalisée en utilisant de la vapeur d'eau
20 provenant de l'étape a) de de pyrolyse catalytique.

La vapeur d'eau peut avantageusement être générée par la combustion du coke et du char dans le régénérateur et récupérée via un refroidisseur de catalyseur chaud ou « cat-cooler » selon la terminologie anglo-saxonne.

- Dans ce mode de réalisation, l'énergie nécessaire à la séparation est donc fournie par
25 l'étape de pyrolyse catalytique ce qui renforce la synergie entre les deux étapes du procédé.

Dans un autre mode de réalisation préféré, ledit flux de composés oxygénés produit par ladite étape fermentaire et séparé dudit flux liquide fermentaire dans l'étape e') de séparation, peut également avantageusement être séparé en différents flux comprenant
30 lesdites molécules d'intérêt.

Dans ce cas, seul au moins une partie d'un flux comprenant un alcool ayant 2 à 12 atomes de carbones peut avantageusement être recyclé dans l'étape a).

A titre d'exemple, il est possible de récupérer les différents alcools produits contenus dans ledit flux de composés oxygénés par des procédés tels que la distillation ou l'évaporation fractionnée. Des exemples de ce type de procédés comprennent ceux décrits dans WO2007/117157, WO2008/115080, US6340581, US6136577, US5593886, US5807722 et
5 US5821111.

La distillation d'alcool à partir dudit flux de liquide fermentaire issu de ladite étape e) peut avantageusement être réalisée après passage sur une colonne à bière permettant d'obtenir un flux d'alcools concentrés et le recyclage éventuel des acides et autres molécules réassimilables par le ou les microorganismes employé(s) dans ladite étape de fermentation.

10 Le flux d'alcools peut ensuite être traité via diverses colonnes de distillation permettant la séparation sélective ou non des différents alcools présents. Pour ce faire, il est possible d'utiliser des techniques de déshydratation d'alcools, via notamment des tamis moléculaire, bien connues de l'homme de l'art.

15 L'étape e) fermentaire permet donc l'obtention d'un flux de composés oxygénés tel que décrit ci-dessus, ledit flux, avantageusement séparé de la souche, comprenant entre 0,1 et 99,9 % d'eau et entre 99,9 et 0,1 % d'alcools, de diols et/ou d'acides carboxyliques et de préférence entre 30 et 98% d'eau et entre 2 et 70% d'alcools, de diols et/ou d'acides carboxyliques.

20 Dans le mode de réalisation préféré, ce flux est ensuite au moins en partie recyclé dans le réacteur de ladite étape de pyrolyse catalytique.

L'introduction de ce flux de composés oxygénés dans l'étape de pyrolyse catalytique permet l'augmentation du rendement en BTX du procédé selon l'invention.

25 Par ailleurs, dans le cas où le flux de composés oxygénés provient d'une étape fermentaire selon le mode de réalisation préféré de l'invention, le procédé selon l'invention permet également la production d'alcool et de préférence d'éthanol à parti de la partie du flux de composés oxygéné qui n'est pas recyclée.

30 Dans le cas où le flux de composés oxygénés recyclé dans l'étape de pyrolyse catalytique provient d'une étape fermentaire selon le mode de réalisation préféré de l'invention, un appoint en composés oxygénés de préférence choisis parmi les alcools ayant 2 à 6 atomes de carbones choisis parmi l'éthanol, le n-propanol, l'isopropanol, le butanol, l'isobutanol, l'hexanol, les diols ayant 2 à 4 atomes de carbone choisis parmi le 2,3-butylène glycol

(butane-2,3-diol), les acides alcool ayant 2 à 4 atomes de carbone et de préférence l'acide lactique, les acides carboxyliques ayant 2 à 6 atomes de carbone choisis parmi l'acide acétique, l'acide butyrique, l'acide hexanoïque, les aldéhydes ayant 2 à 12 atomes de carbone et de préférence 2 à 6 atomes de carbone, les cétones ayant 3 à 6 atomes de carbone choisis parmi l'acétone et le butanone et les esters ayant 2 à 12 atomes de carbone et de préférence 2 à 6 atomes de carbone, peut avantageusement être ajouté dans ladite étape a) de pyrolyse catalytique.

Ledit flux de composés oxygénés d'appoint peut avantageusement provenir de tout procédé extérieur au procédé selon l'invention permettant la production de flux de composés oxygénés tels que par exemple l'hydratation des oléfines, l'hydrogénation des aldéhydes, l'hydrogénation des acides et diacides carboxylique ou l'hydrogénation des sucres, l'éthérification, l'oxydation des alcools, la carbonylation, la Trans estérification ou l'oxydation des alcools et des hydrocarbures pour la production de cétones.

Le procédé selon le mode de réalisation préféré comprend également éventuellement une étape optionnelle g) de recycle dans l'étape a) de pyrolyse catalytique d'au moins une partie dudit effluent gazeux non réagi issu de l'étape e) de fermentation et éventuellement séparé dans l'étape e') de séparation optionnelle.

L'effluent gazeux non réagi issu de l'étape e') de séparation optionnelle du flux fermentaire comprenant avantageusement du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone.

La composition dudit effluent gazeux non réagi est identique à la composition de la partie dudit effluent de purge de l'étape d) utilisée comme charge de l'étape fermentaire e).

De préférence, l'effluent gazeux non réagi issu de l'étape e') comprend une teneur en monoxyde de carbone comprise entre 2 et 100% en poids de CO, de manière préférée une teneur comprise entre 20% et 100% en poids de CO, de manière très préférée entre 30% et 95% en poids de CO, de manière plus préférée entre 35% et 80% en poids de CO, et de manière encore plus préférée entre 40% et 60% en poids de CO, les pourcentages étant exprimés en pourcentage massique par rapport à la masse totale de l'effluent.

De préférence, l'effluent gazeux non réagi issu de l'étape e') présente avantageusement un ratio massique H_2/CO compris entre 0 et 1,2 et de préférence entre 0,5 et 1,2 et de manière très préférée entre 0,5 et 1,1 ou H_2/CO_2 compris entre 0 et 1,7 et de préférence entre 1 et 1,7 et très préférée entre 1,2 à 1,6.

L'effluent gazeux non réagi issu de l'étape e') de séparation optionnelle du flux fermentaire comprend également avantageusement de l'hydrogène, des gaz légers en C1-C4, des oléfines et peut également contenir une faible teneur en impuretés aromatiques telles que par exemple en benzène et en toluène. La somme de la teneur en éléments composant ledit effluent est égale à 100%.

De préférence, ledit effluent gazeux non réagi dans l'étape fermentaire et éventuellement séparé dans l'étape e') est recyclée, de préférence via un compresseur, dans l'étape a) de pyrolyse catalytique. Ce flux gazeux sert alors de fluide d'entraînement de la charge dans ledit réacteur.

Par ailleurs, l'effluent gazeux incondensable non réagi dans l'étape de fermentation et recyclé dans l'étape de pyrolyse catalytique présente une pression partielle d'hydrocarbure plus élevée par rapport à l'art antérieur ce qui permet d'améliorer la production de BTX dans l'étape de pyrolyse catalytique .

Description des figures :

La figure 1 illustre le procédé selon l'invention comprenant une étape de pyrolyse catalytique de biomasse dans lequel un flux de composés oxygénés est ajouté et la figure 2 illustre le mode de réalisation préféré de l'invention dans lequel le flux de composés oxygénés est produit dans une étape fermentaire d'un effluent résiduel de l'étape de pyrolyse catalytique du procédé selon l'invention.

Sur la figure 1, la biomasse est introduite via la conduite 1 dans un réacteur de pyrolyse catalytique opérant en lit fluidisé A. Un flux comprenant au moins un composé oxygéné est également introduit via la conduite 10 dans le réacteur de pyrolyse catalytique. L'effluent gazeux de pyrolyse catalytique est ensuite envoyé via la conduite 2 dans une section de fractionnement B de manière à récupérer un effluent gazeux, incondensable, comprenant au moins du monoxyde de carbone (CO), et du dioxyde de carbone (CO₂) via la conduite 6, une coupe liquide dite BTX via la conduite 3, une coupe liquide lourde comprenant majoritairement des composés présentant un nombre d'atomes de carbone supérieur à 9, via la conduite 4 et de l'eau via la conduite 5.

Des fumées de combustion sont également soutirées du réacteur de pyrolyse via la conduite 9.

Au moins une partie dudit effluent gazeux comprenant du monoxyde de carbone (CO), et du dioxyde de carbone (CO₂) est recyclée via un compresseur C, dans le réacteur de l'étape de pyrolyse catalytique via la conduite 8.

Une purge dudit effluent gazeux de recycle est réalisée via la conduite 7 en amont du compresseur C.

Sur la figure 2, les conduites 1 à 9 et les éléments A, B et C sont identiques à ceux décrits pour la figure 1. La purge dudit effluent gazeux de recycle est ensuite envoyée via la conduite 7 dans une étape de fermentation D produisant un flux liquide fermentaire comprenant au moins un flux comprenant au moins un composé oxygéné soutiré via la conduite 10. L'étape fermentaire D comprend également la séparation du flux de liquide fermentaire obtenu en un flux comprenant au moins un composé oxygéné soutiré via la conduite 10, de l'eau soutirée via la conduite 13 et un flux gazeux d'incondensable comprenant du CO et du CO₂ non réagis, soutiré via la conduite 12. Une partie dudit flux liquide fermentaire comprenant au moins un flux comprenant au moins un composé oxygéné est ensuite recyclé dans le réacteur de pyrolyse catalytique A via la conduite 11.

L'invention est illustrée par les exemples suivants qui ne présentent, en aucun cas, un caractère limitatif.

Exemples:

Exemple 1 : comparatif : pyrolyse catalytique sans introduction d'un flux de composés oxygénés.

L'exemple 1 présente le cas d'une pyrolyse catalytique d'une variété de pin d'une capacité de 2500 tonnes jour avec un recycle dans le réacteur de pyrolyse catalytique d'une partie de l'effluent gazeux, incondensable comprenant au moins du CO et CO₂ séparée de l'effluent gazeux issu de la pyrolyse. La biomasse est introduite dans le réacteur de pyrolyse catalytique à raison de 104 tonnes par heures. Le ratio massique recycle/biomasse est de 1,5 afin d'être dans les conditions hydrodynamiques souhaitées.

Dans cet exemple le catalyseur utilisé est une ZSM5 commerciale présentant une teneur en cristaux de 40%. Le réacteur est opéré à une température de 580°C, sous pression de 0,2 MPa abs et sous une VVH catalytique de 0,3 h-1.

Dans ces conditions le rendement en BTX est de 15% poids par rapport à la charge sèche hors cendres.

Exemple 2 : selon l'invention

5 L'exemple 2 correspond au cas d'une pyrolyse catalytique menée dans les mêmes conditions opératoires que celle de l'exemple 1 mais pour lequel un flux d'éthanol provenant d'un procédé d'hydratation de l'éthylène est rajouté. Le cas considéré correspond à un flux d'éthanol de 2,2 tonnes par heures ce qui représente 2% poids de la biomasse introduite dans ledit réacteur de pyrolyse catalytique.

10

Dans ces conditions, le rendement en BTX est amélioré très significativement de 4% par rapport au cas de référence (Exemple 1).

La conversion du flux alcoolique dans les conditions du procédé catalytique conduit à une production de coke additionnelle inférieure à 0,04% poids par rapport à la biomasse. Ainsi la
15 conversion du flux alcoolique permet un gain significatif en BTX sans pénaliser le bilan thermique de l'unité de pyrolyse catalytique, sans dégrader les conditions de régénération du catalyseur et sans impact notable sur le compresseur d'air de régénération.

Exemple 3 : selon l'invention

20 L'exemple 3 correspond au cas d'une pyrolyse catalytique menée dans les mêmes conditions opératoires que celles de l'exemple 1 mais pour lequel la purge de l'effluent gazeux, incondensable comprenant au moins du CO et CO₂ est envoyée à une unité de fermentation.

25 La purge en question constitue la charge de l'étape de fermentation et correspond à un flux de substrat gazeux de 33 tonnes par heure présentant la composition présenté dans le tableau 1.

Composition du gaz de recycle	% poids
Hydrogène	0,5%
CO	50,0%
CO ₂	35,4%
Méthane	7,3%
Ethane	0,5%
Ethylène	4,8%
Propane	0,1%

Tableau 1 : Composition de la purge constituant la charge de l'unité de fermentation

L'étape de fermentation est menée à l'aide d'une souche de *Clostridium lungdahlii* permettant spécifiquement la conversion du CO en éthanol dans les conditions opératoires suivantes :

Le pourcentage de CO contenu dans le substrat gazeux arrivant dans le procédé fermentaire est de 50% en poids et le milieu de croissance du microorganisme est le milieu PETC (American Type Culture Collection (ATCC) medium 1754).

L'étape de fermentation est alimentée par le flux de substrat gazeux décrit ci-dessus et est conduite à pression atmosphérique, avec une agitation de 300 rpm, à une température de 39°C, à un pH régulé entre 5,5 et 6,0 et à un potentiel redox de -250 mV. Il comprend une première phase de production du microorganisme au travers d'une chaîne de propagation aboutissant à une quantité suffisante de microorganismes permettant d'inoculer les réacteurs de production.

Le procédé de production aboutit à la genèse d'un flux liquide fermentaire séparé de la souche extraite du réacteur, ledit liquide fermentaire comprenant 95% en poids d'eau 5% poids d'éthanol et 1 % poids d'acide acétique résiduel. Les alcools, principalement l'éthanol, contenus dans ce flux sont récupérés par distillation aboutissant à une coupe azéotropique comprenant 95% d'alcools.

Ainsi, une production totale de 8,5 tonnes d'éthanol par heures est générée. 26% de cette production est recyclée au réacteur de la pyrolyse catalytique soient 2,2 tonnes par heures. La proportion d'éthanol recyclée dans le réacteur de pyrolyse catalytique représente 2% poids de la biomasse introduite dans ledit réacteur de pyrolyse catalytique.

Comme pour l'exemple 2, la production de BTX est améliorée de 4% par rapport au cas de référence (exemple 1) mais en plus une production de 6% poids d'éthanol par rapport à la

charge sèche hors cendre est générée ce qui améliore très nettement la rentabilité du procédé par rapport à l'exemple 2 et démontre l'intérêt de combiner la pyrolyse à une étape de fermentation. Cette association permet de valoriser la purge de la pyrolyse destinée généralement à être brûlée à la torche en produits à haute valeur ajoutée, à savoir en BTX et en éthanol.

Exemple 4 :

L'exemple 4 correspond au cas d'une pyrolyse catalytique menée dans les mêmes conditions opératoires que celles de l'exemple 1 mais pour lequel la purge de l'effluent gazeux, incondensable comprenant au moins du CO et CO₂ est envoyée à une unité de fermentation spécifique permettant la conversion du CO en éthanol et en 2,3 butanediol.

La purge en question correspond à un flux de substrat gazeux de 33 tonnes par heure présentant la même composition que dans l'exemple 3 et présentée dans le tableau 1.

Par rapport à l'exemple 3, l'étape de fermentation est menée à l'aide d'une souche de *Clostridium autoethanogenum* DSMZ 10061 permettant spécifiquement la conversion du CO en éthanol et en 2,3 butanediol dans les conditions opératoires suivantes :

Le pourcentage de CO contenu dans le substrat gazeux arrivant dans le procédé fermentaire est de 50%, et le % d'Hydrogène de 0,5%. Le milieu de croissance est défini comme suit :

Milieu de croissance et de production d'alcools : Par litre de milieu

Solution 1 (MgCl₂.6H₂O 10 g/L, CaCl₂. 2H₂O 15 g/L) : 8,33 mL

Solution 2 (NaCl 12 g/L, KCl 15 g/L) : 8,33 mL

CH₃COONH₄ 3,00 g

solution de Resazurine (1g/L) : 1,00 mL

H₃PO₄ (85%) : 0,37 mL

Solution métaux 1 : 1 mL

Solution métaux 2 : 1mL

Solution de tungstate de sodium (2,94 g/L) : 0,1 mL

Solution de vitamines : 10,00 mL

Composition des solutions de métaux et vitamines

Solution métaux 1 (Par litre)

FeSO₄.7H₂O : 0,10 gZnSO₄.7H₂O : 0,20 g5 NiCl₂. 6H₂O : 0,02 g

HCl (38%) : 30 mL

Solution métaux 2 (Par litre)

MnSO₄. H₂O : 0,5 g10 CoCl₂. 6H₂O : 0,5 gH₃BO₃ : 0,3 gNa MoO₄. 2H₂O : 0,03gNa₂SeO₃ : 0,02 g

HCl (38%) : 5 mL

15 Solution de vitamines (Par litre)

Biotine : 20 mg

Acide folique : 20 mg

Pyridoxine : 10 mg

Thiamine : 50 mg

20 Riboflavine : 50 mg

Vitamine B3 : 50 mg

Acide pantothénique : 50 mg

Vitamine B12 : 50 mg

Para-aminobenzoate : 50 mg

25 Acide lipoïque : 50 mg

L'étape de fermentation est alimentée par le flux de substrat gazeux décrit ci-dessus et est conduite en pression atmosphérique, à une température de 37°C, un pH régulé à 5,3 par du NH₄OH, un potentiel redox maintenu à -250 mV et un apport en soufre fourni par des ajouts de Na₂S. Il comprend une première phase de production du microorganisme au travers d'une chaîne de propagation aboutissant à une quantité suffisante de microorganismes permettant d'inoculer les réacteurs de production.

Le procédé de production aboutit à la genèse d'un flux liquide fermentaire séparé de la souche extraite du réacteur, ledit liquide fermentaire comprenant 95% en poids d'eau 4,2%

poids d'éthanol et 0,8 % poids de 2,3 butanediol. Ces alcools sont éventuellement récupérés par distillation aboutissant à une coupe azéotrope comprenant 95% d'alcools.

Ainsi, une production totale de 6,9 tonnes d'éthanol et de 1,4 tonnes de 2, 3 butanediol par heures est générée. 27% de cette production est recyclée au réacteur de la pyrolyse catalytique soient 2,2 tonnes par heures soit le même débit de recycle que dans l'exemple 3.

La proportion d'éthanol et de 2,3 butanediol recyclée dans le réacteur de pyrolyse catalytique représente 2% poids de la biomasse introduite dans ledit réacteur de pyrolyse catalytique.

Avec ce nouveau mode de fonctionnement du procédé fermentaire, la production de BTX est améliorée de 4,5% par rapport au cas de référence (exemple1) et donc augmentée par

rapport à l'exemple3 (au regard de la capacité importante de l'unité, une augmentation de plusieurs dixièmes de point a un impact fort sur la rentabilité de l'unité) et une production de

5,8% poids par rapport à la charge sèche hors cendre du mélange éthanol et 2,3 butanediol est générée ce qui améliore très nettement la rentabilité du procédé par rapport à l'exemple

2. Comme pour l'exemple 3, l'association pyrolyse catalytique et fermentation permet de valoriser la purge de la pyrolyse destinée à être brûlée à la torche en produits à haute valeur

ajoutée, à savoir BTX et alcools avec pour l'exemple 4 une meilleure sélectivité en BTX par rapport à l'exemple 3.

REVENDICATIONS

1. Procédé de production d'une coupe BTX à partir de biomasse comprenant au moins une étape de pyrolyse catalytique de ladite biomasse dans un réacteur en lit fluidisé dans lequel un flux comprenant au moins un composé oxygéné choisi parmi les alcools
5 ayant 2 à 12 atomes de carbones, les acides alcools ayant 2 à 12 atomes de carbone, les diols ayant 2 à 12 atomes de carbones, les acides carboxyliques ayant 2 à 12 atomes de carbones, les éthers ayant 2 à 12 atomes de carbones, les aldéhydes ayant 2 à 12 atomes de carbones, les cétones ayant 3 à 12 atomes de carbones, les esters ayant 2 à 12 atomes de carbones et le glycérol seuls ou en mélange, est introduit
10 dans le réacteur de pyrolyse catalytique, la proportion en poids dudit flux comprenant au moins un composé oxygéné introduit dans l'étape de pyrolyse catalytique représentant 0,01 à 30% en poids de la masse de biomasse introduite dans ledit procédé.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'étape de pyrolyse catalytique opère en
15 présence d'un catalyseur zéolithique comprenant au moins une zéolithe choisie parmi la ZSM-5, la ferriérite, la zéolithe Béta, la zéolithe Y, la mordenite, la ZSM-23, la ZSM-57, la EU-1, la ZSM-11, dopée ou non par un métal choisi parmi le Fer, le Gallium, le Zinc et le Lanthane.
3. Procédé selon l'une des revendication 1 ou 2 dans lequel l'étape de pyrolyse catalytique
20 produit un effluent gazeux qui est ensuite envoyé dans une section de fractionnement de manière à séparer au moins un effluent gazeux comprenant au moins du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone, une coupe liquide dite BTX et une coupe liquide comprenant au moins 50% poids de composés présentant un nombre d'atomes de carbone supérieur à 9.
4. Procédé selon la revendication 3 dans lequel au moins une partie dudit effluent gazeux
25 comprenant du monoxyde de carbone (CO), et du dioxyde de carbone (CO₂) est recyclée via un compresseur dans le réacteur de l'étape de pyrolyse catalytique et ledit effluent gazeux de recycle est purgé, soit en amont, soit en aval dudit compresseur.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel ledit flux de composé oxygéné introduit dans le réacteur de pyrolyse catalytique comprend au moins un composé oxygéné choisi parmi les alcools ayant 2 à 6 atomes de carbones, les acides alcools ayant 2 à 6 atomes de carbone, les diols ayant 2 à 6 atomes de carbones, les acides carboxyliques ayant 2 à 6 atomes de carbones, les éthers ayant 2 à 6 atomes de carbones, les aldéhydes ayant 2 à 6 atomes de carbones, les cétones ayant 3 à 6 atomes de carbone, les esters ayant 2 à 6 atomes de carbones et le glycérol seuls ou en mélange.
6. Procédé selon la revendication 5 dans lequel les alcools présentant 2 à 6 atomes de carbones dudit flux de composés oxygénés sont choisis parmi l'éthanol, le n-propanol et l'isopropanol, le butanol, l'iso butanol, le 2,3 butanediol, l'isononanol, le 2 éthyle hexanol et l'hexanol, seuls ou en mélange, les acides alcools ayant 2 à 6 atomes de carbone sont choisis parmi l'acide lactique, l'acide tartrique, l'acide glycolique et l'acide citrique, seuls ou en mélange, les acides carboxyliques ayant 2 à 6 atomes de carbones sont choisis parmi l'acide acétique, l'acide butyrique, l'acide pyruvique et l'acide hexanoïque, seuls ou en mélange, les diols ayant 2 à 6 atomes de carbones sont choisis parmi l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le propylène glycol, le triméthylène glycol, le butylène glycol, le n-butylène glycol et le 2,3-butylène glycol, seuls ou en mélange, les éthers ayant 2 à 6 atomes de carbone sont choisis parmi le diméthylether, le méthyl éthyl éther, le diéthyléther, le methylpropyléther, le méthyl tert-butyl éther, l'éthyl tert-butyl éther, le tétrahydrofurane, seuls ou en mélange, les aldéhydes ayant 2 à 6 atomes de carbone sont choisis parmi l'éthanal, le propanal, le butanal, le pentanal, le 3-méthylbutanal, l'hexanal, le furfural et glyoxal seul ou en mélange, les cétones ayant 3 à 6 atomes de carbone sont choisis parmi l'acétone, le butanone, le cyclohexanone et l'acétylacétone, seuls ou en mélange et les esters ayant 2 à 6 atomes de carbone sont choisis parmi le formiate de méthyle, l'acétate de méthyle, le propanoate de méthyle, le butanoate de méthyle, le pentanoate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate de propyle, l'acétate d'isopropyle, l'acétate de butyle, l'acétate d'isobutyle, et le butyle butyrate, seuls ou en mélange.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel ledit flux introduit dans le réacteur de pyrolyse catalytique est un flux comprenant au moins un composé oxygéné choisi parmi l'éthanol, le butanol, l'isobutanol, l'isopropanol, le n-propanol, l'hexanol, l'acide acétique, l'acide butyrique, l'acide hexanoïque, l'acide lactique, l'acétone, le butanone et le 2,3-butylène glycol (butane-2,3-diol) seuls ou en mélange.
8. Procédé selon la revendication 7 dans lequel ledit flux comprenant au moins un composé oxygéné est produit dans une étape de fermentation de la purge de l'effluent gazeux de recycle comprenant du CO et du CO₂ produit par pyrolyse catalytique.
9. Procédé selon la revendication 8 dans lequel ledit flux comprenant au moins un composé oxygéné est séparé d'un flux fermentaire produit par ladite étape de fermentation, dans une étape de séparation utilisant de la vapeur d'eau provenant de l'étape de pyrolyse catalytique.
10. Procédé selon l'une des revendications 8 ou 9 dans lequel ladite étape fermentaire est mise en œuvre en présence d'au moins un microorganisme choisi parmi les microorganismes suivants : *Acetogenium kivui*, *Acetoanaerobium noterae*, *Acetobacterium woodii*, *Alkalibaculum bacchi* CP11 (ATCC BAA-1772), *Blautia producta*, *Butyribacterium methylotrophicum*, *Caldanaerobacter subterraneus*, *Caldanaerobacter pacificus subterraneus*, *hydrogenoformans Carboxydotherrmus*, *Clostridium aceticum*, *Clostridium acetobutylicum*, *Clostridium acetobutylicum* P262 (DSM 19630 de DSMZ Allemagne), *Clostridium autoethanogenum* (DSM 19630 de DSMZ Allemagne), *Clostridium autoethanogenum* (DSM 10061 de DSMZ Allemagne), *Clostridium autoethanogenum* (DSM 23693 de DSMZ Allemagne), *Clostridium autoethanogenum* (DSM 24138 de DSMZ Allemagne), *Clostridium carboxidivorans* P7 (ATCC PTA-7827), *Clostridium coskatii* (ATCC PTA-10522), *Clostridium drakei*, *Clostridium ljungdahlii* PETC (ATCC 49587), *Clostridium ERI2 ljungdahlii* (ATCC 55380), *Clostridium ljungdahlii* C-01 (ATCC 55988), *Clostridium ljungdahlii* O- 52 (ATCC 55889), *Clostridium magnum*, *Clostridium pasteurianum* (DSM 525 du DSMZ Allemagne), *Clostridium ragsdali* P11 (ATCC BAA-622), *Clostridium scatologenes*, *Clostridium thermoaceticum*, *Clostridium ultunense*, *Desulfotomaculum kuznetsovii*, *Eubacterium limosum*, *sulfurreducens Geobacter*, *Methanosarcina acetivorans*, *Methanosarcina Barken*, *Morrella thermoacetica*, *Morrella thermoautotrophica*, *Oxobacter pfennigii*, *Peptostreptococcus productus*, *Ruminococcus productus*, *Thermoanaerobacter kivui*, et des mélanges de ceux-ci.

11. Procédé selon la revendication 10 dans lequel les microorganismes sont choisis parmi *Clostridium autoethanogenum*, *Clostridium ljungdahlii*, *Clostridium aceticum*, *Morella thermoacetica*, *Acetobacterium woodi* et *Alkalibaculum bacchi* pour la production d'éthanol et/ou d'acétate, *Clostridium autoethanogenum*, *Clostridium ljungdahlii* et *C. ragdalei* pour la production de 2,3 Butanediol et *Clostridium carboxidivorans*, *Clostridium drakei*, *Clostridium scatologenes* ou *Butyribacterium methylotrophicum* pour la production de butyrate et de butanol, des cultures comprenant un mélange de deux ou plusieurs micro-organismes peuvent être également utilisés.
12. Procédé selon l'une des revendications 8 à 11 dans lequel la partie de la purge de l'effluent gazeux de recycle comprenant au moins du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone, utilisée comme charge de l'étape fermentaire sous forme de substrat gazeux présente un ratio massique H_2/CO compris entre 0 et 1,2 ou H_2/CO_2 compris entre 0 et 1,7.
13. Procédé selon l'une des revendications 8 à 12 dans lequel ladite étape fermentaire est mise en œuvre à une température de croissance comprise entre 20 et 80°C, à une pression absolue comprise entre 0,1 et 0,4 MPa et à un pH compris entre 3 et 9.

1/1

Figure 1

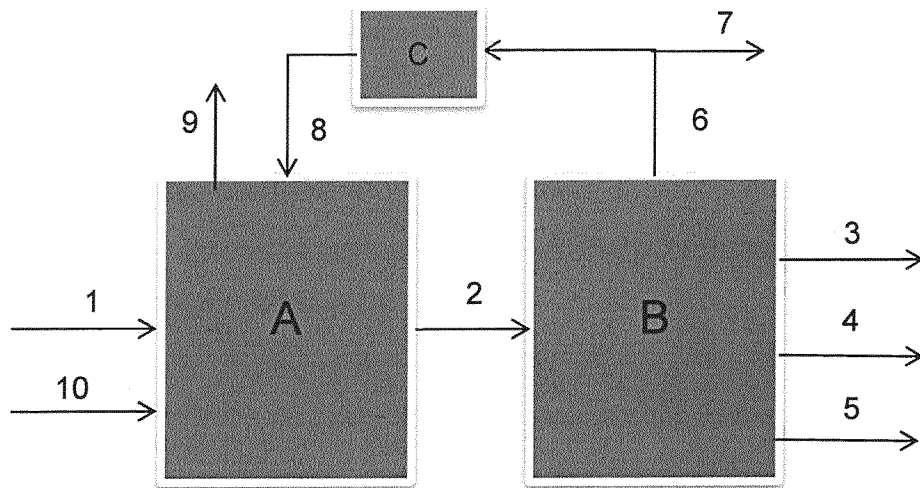
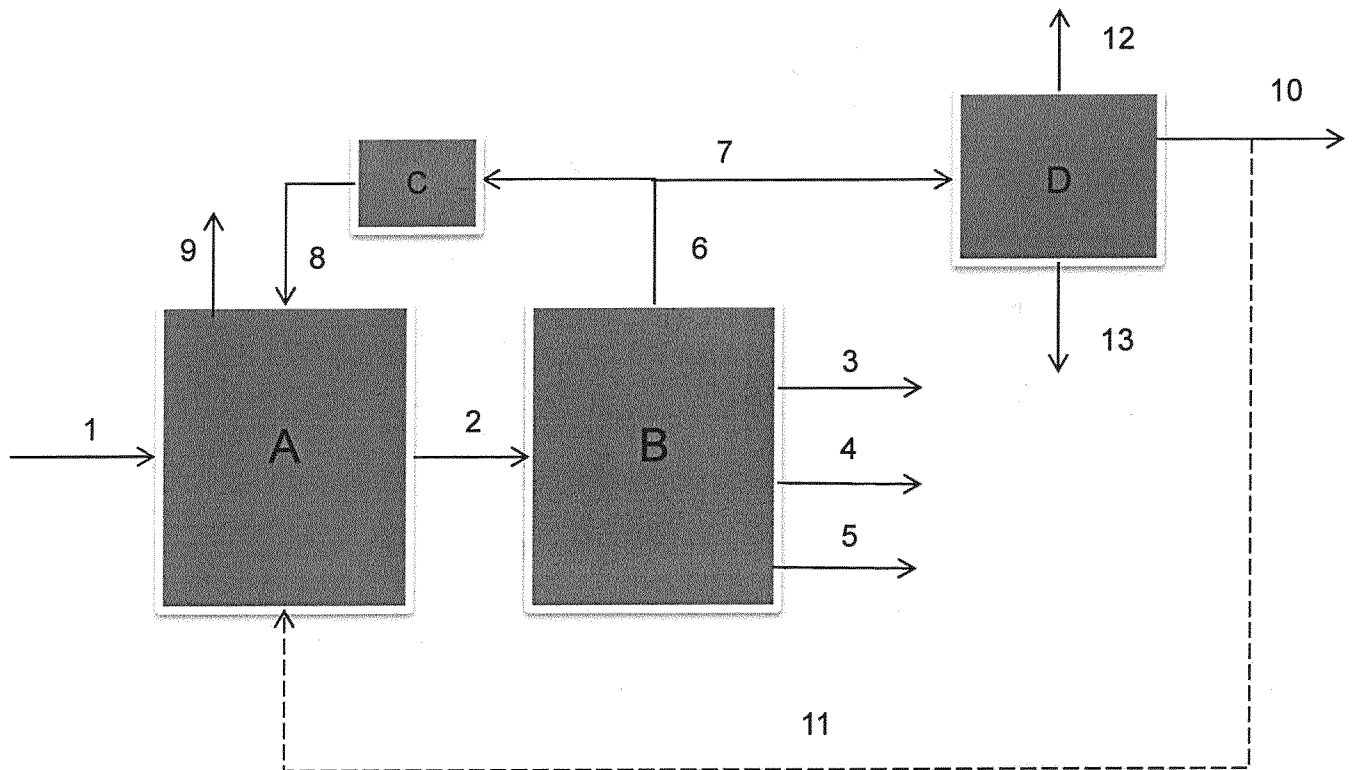


Figure 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/060549

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. C10G1/00	C10G1/08	B01J23/08
B01J29/08	B01J29/18	B01J29/40
C12P7/52	C12R1/00	B01J23/06
		C10B53/02
		B01J23/745
		C12P7/02
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
C10G B01J C10B C12P C12R		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	HUIYAN ZHANG ET AL: "Catalytic fast pyrolysis of wood and alcohol mixtures in a fluidized bed reactor", GREEN CHEMISTRY, vol. 14, no. 1, 1 January 2012 (2012-01-01), pages 98-110, XP055342194, GB ISSN: 1463-9262, DOI: 10.1039/C1GC15619E paragraph [03.4] table 8 figure 14 paragraph [2.1.2]	1-13
A	US 2014/134686 A1 (SCHULTZ MICHAEL ANTHONY [US] ET AL) 15 May 2014 (2014-05-15) paragraph [0107] - paragraph [0121] paragraph [0132] - paragraph [0168] ----- -/-	1-13
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
13 June 2017		20/06/2017
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Bernet, Olivier

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/060549

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	YU-TING CHENG ET AL: "Production of Renewable Aromatic Compounds by Catalytic Fast Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass with Bifunctional Ga/ZSM-5 Catalysts", ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION, vol. 51, no. 6, 27 December 2011 (2011-12-27), pages 1387-1390, XP055068876, ISSN: 1433-7851, DOI: 10.1002/anie.201107390 page 1387 - page 1389 -----	1-13
A	TORREN R CARLSON ET AL: "Aromatic Production from Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass-Derived Feedstocks", TOPICS IN CATALYSIS, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS-PLENUM PUBLISHERS, NE, vol. 52, no. 3, 14 January 2009 (2009-01-14), pages 241-252, XP019689593, ISSN: 1572-9028 paragraph [03.1] - paragraph [03.4] -----	1-13
A	US 2014/107306 A1 (MAZANEC TERRY [US] ET AL) 17 April 2014 (2014-04-17) figure 2 paragraph [0056] - paragraph [0066] -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/060549

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2014134686	A1	15-05-2014	
		AU 2013342087 A1	04-06-2015
		CA 2890902 A1	15-05-2014
		CN 104838006 A	12-08-2015
		EA 201590905 A1	30-10-2015
		EP 2917356 A1	16-09-2015
		JP 2016503298 A	04-02-2016
		KR 20150083906 A	20-07-2015
		US 2014134686 A1	15-05-2014
		WO 2014075013 A1	15-05-2014

US 2014107306	A1	17-04-2014	
		US 2014107306 A1	17-04-2014
		US 2015218078 A1	06-08-2015

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2017/060549

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C10G1/00 C10G1/08 B01J23/08 B01J23/06 B01J23/745 B01J29/08 B01J29/18 B01J29/40 C10B53/02 C12P7/02 C12P7/52 C12R1/00				
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB				
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C10G B01J C10B C12P C12R				
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche				
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents			no. des revendications visées
X	HUIYAN ZHANG ET AL: "Catalytic fast pyrolysis of wood and alcohol mixtures in a fluidized bed reactor", GREEN CHEMISTRY, vol. 14, no. 1, 1 janvier 2012 (2012-01-01), pages 98-110, XP055342194, GB ISSN: 1463-9262, DOI: 10.1039/C1GC15619E alinéa [03.4] tableau 8 figure 14 alinéa [2.1.2]			1-13
A	US 2014/134686 A1 (SCHULTZ MICHAEL ANTHONY [US] ET AL) 15 mai 2014 (2014-05-15) alinéa [0107] - alinéa [0121] alinéa [0132] - alinéa [0168]			1-13
- / - -				
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:				
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 13 juin 2017		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 20/06/2017		
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Bernet, Olivier		

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	YU-TING CHENG ET AL: "Production of Renewable Aromatic Compounds by Catalytic Fast Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass with Bifunctional Ga/ZSM-5 Catalysts", ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION, vol. 51, no. 6, 27 décembre 2011 (2011-12-27), pages 1387-1390, XP055068876, ISSN: 1433-7851, DOI: 10.1002/anie.201107390 page 1387 - page 1389 -----	1-13
A	TORREN R CARLSON ET AL: "Aromatic Production from Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass-Derived Feedstocks", TOPICS IN CATALYSIS, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS-PLENUM PUBLISHERS, NE, vol. 52, no. 3, 14 janvier 2009 (2009-01-14), pages 241-252, XP019689593, ISSN: 1572-9028 alinéa [03.1] - alinéa [03.4] -----	1-13
A	US 2014/107306 A1 (MAZANEC TERRY [US] ET AL) 17 avril 2014 (2014-04-17) figure 2 alinéa [0056] - alinéa [0066] -----	1-13

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2017/060549

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2014134686 A1	15-05-2014	AU 2013342087 A1	04-06-2015
		CA 2890902 A1	15-05-2014
		CN 104838006 A	12-08-2015
		EA 201590905 A1	30-10-2015
		EP 2917356 A1	16-09-2015
		JP 2016503298 A	04-02-2016
		KR 20150083906 A	20-07-2015
		US 2014134686 A1	15-05-2014
		WO 2014075013 A1	15-05-2014
US 2014107306 A1	17-04-2014	US 2014107306 A1	17-04-2014
		US 2015218078 A1	06-08-2015