

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①1 N° de publication : **3 021 329**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **14 54715**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 12 P 5/02 (2014.01), C 02 F 11/04, C 02 F 11/12**

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤4 SUBSTRAT METHANOGENE POUR LA FABRICATION DE BIOGAZ.

②2 Date de dépôt : 26.05.14.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public
de la demande : 27.11.15 Bulletin 15/48.

④5 Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 29.05.20 Bulletin 20/22.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : *ROQUETTE FRERES Société
anonyme — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : WYART HERVE et IBERT MATHIAS.

⑦3 Titulaire(s) : ROQUETTE FRERES Société
anonyme.

⑦4 Mandataire(s) : PLASSERAUD IP.

FR 3 021 329 - B1



Domaine de l'invention

L'invention a pour objet l'utilisation pour la fabrication de biogaz d'un produit de déshydratation interne de sucre hydrogéné. L'invention a également pour objet une composition particulière, susceptible d'être obtenue par déshydratation interne de sucre hydrogéné et qui est très utile
5 comme substrat de méthanisation. Un autre objet de l'invention porte sur un procédé de méthanisation utilisant ledit produit de déshydratation interne de sucre hydrogéné.

Etat de la technique

Avec la réduction des ressources de gaz, l'augmentation de son coût d'extraction et le
10 développement des sensibilités au développement durable dans l'opinion publique, les procédés de fabrication de biogaz, que l'on peut obtenir à partir de ressources renouvelables sur un temps court, ont fait l'objet d'un intérêt très important ces vingt dernières années.

Le biogaz est obtenu par méthanisation (encore appelée digestion anaérobie) de matière organique. La dégradation est réalisée par des micro-organismes, en conditions contrôlées et
15 absence d'oxygène. A l'issue de cette dégradation, on récupère du biogaz et un produit humide riche en matière organique partiellement stabilisée, appelé digestat.

Ce digestat peut faire l'objet d'épandage, éventuellement après une étape de compostage.

En ce qui concerne le biogaz obtenu, il comprend généralement majoritairement du méthane, du dioxyde de carbone et quelques gaz traces tels que le diazote, l'ammoniac et le sulfure
20 d'hydrogène. En ce qui concerne les deux derniers, il est préférable de limiter au maximum leur teneur dans le biogaz. En effet, lors de la combustion du biogaz, l'ammoniac va facilement se transformer en oxydes d'azote (NOx) qui sont dangereux pour l'homme et l'environnement. Quant au sulfure d'hydrogène, c'est un gaz corrosif et toxique. De plus, lorsque le sulfure d'hydrogène est brûlé, il se transforme en oxydes de soufre (SOx) puis, dans l'environnement,
25 en acide sulfurique ou autres sulfates, ces derniers étant en grande partie responsables du phénomène des pluies acides.

Il est possible d'obtenir du biogaz à partir de nombreux types de matières organiques ou « biomasses », par exemples des biomasses d'origine agro-industrielles, agricole ou municipale. Il peut s'agir notamment de lisiers, de graisses ou encore de déchets issus de l'industrie agro-
30 alimentaire. Chaque biomasse présente un potentiel méthane défini, qui représente le volume

de méthane qui peut être obtenu à partir d'une masse déterminée de cette biomasse. Plus le potentiel méthane est élevé, meilleure est la productivité de cette biomasse en méthane.

5 A titre d'exemple, on peut citer le document EP 1149805 A1, qui décrit un procédé de fabrication de biogaz à partir de déchets de type biomasse, ces déchets pouvant provenir en particulier de betterave sucrière. Ce procédé comprend une étape de prétraitement des déchets qui consiste en une étape de déshydratation du déchet. Par déshydratation, on entend selon ce document réduire le taux d'humidité à 30% environ. L'avantage de ce procédé est que la biomasse concentrée peut être stockée, sous azote, pendant une longue période (de 6 à 8 mois) sans que cette biomasse commence à fermenter. Ainsi, ce procédé présente l'avantage de
10 pouvoir utiliser la biomasse, dont la production est par nature saisonnière, tout le long de l'année. Toutefois, ce procédé présente l'inconvénient de nécessiter la conservation de la biomasse déshydratée sous azote.

Ce document ne décrit pas de modification chimique du déchet utilisé mais seulement une réduction de son taux d'humidité avant utilisation en méthanisation.

15

Ainsi, il reste encore nécessaire à ce jour de trouver une matière organique méthanisable, encore appelée « substrat méthanogène » dans la suite de la description. Ce substrat méthanogène présente un potentiel méthane élevé, qui peut être supérieur à celui d'autres substrats déjà connus tels que les lisiers ou le glucose. Il est avantageux que ce substrat
20 méthanogène soit suffisamment stable pour pouvoir être méthanisé après un stockage de longue durée, par exemple après un stockage de plusieurs mois, et ceci même en atmosphère non contrôlée. Il est également préférable que le substrat méthanogène produise un biogaz exempt ou comprenant de faibles quantités d'ammoniac et/ou de sulfure d'hydrogène.

25 **Résumé de l'invention**

C'est justement l'objet de la présente invention qui porte sur l'utilisation d'un produit de déshydratation interne de sucre hydrogéné comme substrat méthanogène dans un procédé de fabrication de biogaz.

On entend par « substrat méthanogène », un substrat capable de produire du méthane lors de
30 sa biodégradation en condition anaérobie.

Sauf indication contraire dans la description qui suit, tous les pourcentages sont exprimés en masse.

Dans le cadre d'études sur la valorisation de la biomasse, la Demanderesse a pu constater que ce produit de déshydratation interne de sucre hydrogéné présentait un grand intérêt en méthanisation. En effet, ce produit est stable dans le temps lorsqu'il est stocké de manière close mais est susceptible d'être dégradé de manière anaérobie. Son potentiel méthane est particulièrement intéressant, en comparaison avec d'autres substrats méthanogènes tels que les lisiers ou le glucose. Par ailleurs, le digestat obtenu présente, quant à lui, un caractère biodégradable.

De préférence, le produit de déshydratation interne de sucre hydrogéné comprend un anhydrohexitol, un polymère d'anhydrohexitol ou un mélange de ces produits, l'anhydrohexitol étant de préférence choisi parmi les dianhydrohexitols tels que l'isosorbide, l'isomannide, l'isoidide, ou les monoanhydrohexitols tels que les sorbitans, les mannitans et les iditans et ou mélanges quelconques d'au moins deux de ces produits.

Un monoanhydrohexitol est un produit de réaction d'une simple déshydratation interne de l'hexitol. Un dianhydrohexitol est un produit de réaction d'une double déshydratation interne de l'hexitol. Un polymère d'anhydrohexitol est un produit de réaction de déshydratation intermoléculaire entre un monoanhydrohexitol ou un dianhydrohexitol et un ou plusieurs produits parmi le monoanhydrohexitol, le dianhydrohexitol et l'hexitol.

De préférence, le produit de déshydratation interne de sucre hydrogéné présente, par rapport à sa matière sèche, une quantité de soufre inférieure à 3%, avantageusement une quantité de soufre inférieure à 2%, préférentiellement de 5 ppm à 1,5% de soufre, par exemple de 10 ppm à 0,8% de soufre.

L'utilisation de ce substrat présentant ces quantités contrôlées de soufre permet de produire un biogaz présentant une faible concentration, voire une quantité nulle de sulfure d'hydrogène.

Selon l'invention, le produit de déshydratation interne de sucre hydrogéné est utilisé comme substrat méthanogène conjointement avec au moins une matière méthanogène additionnelle différente du produit de déshydratation interne de sucre hydrogéné. La matière méthanogène additionnelle peut être des déchets d'origine agricole, agro-industrielle, industrielle, ménagère ou urbaine.

Le produit de déshydratation interne de sucre hydrogéné présente l'avantage de pouvoir être combiné à de nombreuses autres matières méthanogènes. Sa compatibilité avec ces dernières permet une grande polyvalence lorsqu'il est utilisé pour la fabrication de biogaz.

De préférence, le produit de déshydratation interne de sucre hydrogéné est un mélange qui
5 comprend, par rapport à sa matière sèche :

- jusqu'à 50 % d'au moins un monoanhydrohexitol (M) et d'au moins un dianhydrohexitol (D), avantageusement de 25 à 45%, de préférence de 30 à 40% ;

- au moins 50% de polymères d'anhydrohexitols (P), avantageusement de 55 à 75 %, préférentiellement de 60 à 70% ;

10 la somme des constituants (M) + (D) + (P) faisant 100% et lesdits constituants M et D étant présents selon un rapport massique $M/(M+D)$ allant de 0,40 à 0,95, avantageusement de 0,42 à 0,90, de préférence de 0,45 à 0,85.

Ce produit de déshydratation interne de sucre hydrogéné particulier, qui est un mélange de monoanhydrohexitols, de dianhydrohexitols et de polymères d'anhydrohexitols, présente
15 l'avantage d'être stable dans le temps, tout en présentant un caractère biodégradable et un potentiel méthane particulièrement intéressant. L'invention porte ainsi également sur cette composition particulière.

Les quantités massiques dans le produit de déshydratation peuvent être déterminées par chromatographie phase gaz (CPG) tel que décrit ci-après dans la partie exemples.

20 Cette composition particulière peut être obtenue par un procédé de fabrication comprenant :

- une étape d'introduction d'au moins un hexitol dans un réacteur en présence d'un catalyseur de déshydratation ;
- une étape de déshydratation de l'hexitol de manière à former une composition de monoanhydrohexitols (M), dianhydrohexitols (D) et polymères d'anhydrohexitols (P) et
25 riche en polymères d'anhydrohexitols ;
- une étape éventuelle de neutralisation ou d'élimination du catalyseur ;
- une étape de distillation de la composition pour réduire la quantité de dianhydrohexitol (D) ;
- une étape de récupération de la composition présentant une quantité réduite de
30 dianhydrohexitols.

Dans la première étape, l'hexitol introduit dans le réacteur peut être le sorbitol, l'iditol ou le mannitol ou un mélange de ces polyols.

5 Simultanément, avant ou après l'introduction d'hexitol, le catalyseur de déshydratation est introduit dans le réacteur. Ce catalyseur peut être de tout type, tant qu'il permet la déshydratation de l'hexitol dans l'étape suivante. Ce catalyseur peut être un catalyseur hétérogène ou un catalyseur homogène. Il peut s'agir d'un catalyseur acide, en particulier acide fort, ou de résine échangeuses d'ions, en particulier de résines échangeuses cationiques acide ou de catalyseurs de type zéolithe acide.

10 Le catalyseur acide peut notamment être de l'acide sulfurique, de l'acide chlorhydrique, de l'acide para toluène sulfonique, de l'acide phosphorique, ou de l'acide méthane sulfonique.

L'acide sulfurique est un catalyseur particulièrement préféré pour la fabrication de la composition selon l'invention.

La résine échangeuse cationique acide peut être une résine polystyrène sulfoné telle que la résine AG50W-X12 de BioRad. La zéolithe acide peut être une zéolithe béta.

15 Le catalyseur de déshydratation est introduit dans des quantités permettant la réalisation de l'étape de déshydratation. En particulier, lorsqu'on utilise l'acide sulfurique, on préfère utiliser des quantités inférieures à 2% en masse par rapport à la masse totale d'hexitol, de préférence inférieure à 1,5%, tout préférentiellement inférieure à 1,2%.

20 L'étape de déshydratation peut se faire sous vide, sous flux d'un gaz inerte, par exemple de l'azote, ou encore sous pression en autoclave, ces trois méthodes permettant de faciliter l'élimination de l'eau et ainsi déplacer l'équilibre de la réaction.

25 Pour réaliser l'étape de déshydratation, il est nécessaire d'apporter de la chaleur au réacteur. Cette quantité de chaleur nécessaire dépend principalement de la nature et de la quantité de catalyseur utilisé et, dans une moindre mesure, des conditions de pression dans le réacteur lors de l'étape de déshydratation.

Cette étape de déshydratation est réalisée dans des conditions permettant la formation d'une composition riche en polymères d'anhydrohexitols.

Pour apporter la chaleur nécessaire, la température à l'intérieur du réacteur peut aller de 110 à 400°C selon le catalyseur utilisé. Par exemple, lorsque l'on utilise, par rapport à la masse

d'hexitol introduite, 1% en masse d'acide sulfurique, on utilise de préférence une température supérieure ou égale à 135°C, avantageusement supérieure ou égale à 150°C. On utilise également avantageusement, avec ce catalyseur utilisé dans ces quantités, une température inférieure à 300°C.

- 5 A l'issue de la réaction, on obtient une composition de monoanhydrohexitols, dianhydrohexitols et polymères d'anhydrohexitols et riche en polymères d'anhydrohexitols. Par composition riche en polymères d'anhydrohexitols, on entend généralement une composition comprenant au moins 10% de ces polymères, de préférence au moins 15%.

10 A l'issue de cette étape de déshydratation, cette composition intermédiaire comprend généralement, par rapport à sa masse sèche:

- 65 à 75% en masse de dianhydrohexitols (D) ;
- 5 à 15% en masse de monoanhydrohexitols (M), de préférence de 8 à 12% ;
- 10 à 25% en masse de polymères d'anhydrohexitols (P), de préférence de 15 à 22%.

- 15 A l'issue de l'étape de déshydratation, lorsque l'on utilise un catalyseur acide homogène, on réalise de préférence une étape de neutralisation du catalyseur.

20 On réalise ensuite une étape de distillation de manière à réduire la quantité de dianhydrohexitol de manière à ce que le rapport massique $M/(M+D)$ aille de 0,40 à 0,95 et ce que, par rapport à sa masse sèche, la composition comprenne jusqu'à 50 % de monoanhydrohexitols (M) et de dianhydrohexitols (D).

Cette étape peut être réalisée dans tout type de distillateur permettant d'isoler les dianhydrohexitols. Cette étape est réalisée dans des conditions de vide, de température et de durée permettant d'isoler les dianhydrohexitols du reste des constituants de la composition.

- 25 A titre d'exemple, on peut réaliser la distillation, jusqu'à ce que le dianhydrohexitol ne distille plus, à 50 mbar et à une température de 250°C ou encore à 5 mbar et à une température de 200°C.

Le produit de déshydratation interne de sucre hydrogéné utile à l'invention, et en particulier la composition selon l'invention, peut présenter une viscosité Brookfield, selon un test A, comprise dans la gamme allant de 200 à 2000 mPa.s, de préférence de 250 à 1800 mPa.s, tout

préférentiellement de 380 à 1200 mPa.s, le test A consistant à ajuster la matière sèche de la composition à 85% puis de mesurer la viscosité Brookfield à 60°C de la composition résultante.

La composition présentant la viscosité selon l'invention a une consistance lui permettant d'être facilement manipulée dans les procédés de fabrication de biogaz et également d'être facilement digérée de manière anaérobie par des micro-organismes.

Avantageusement, le produit de déshydratation interne d'un sucre hydrogéné présente un potentiel méthane supérieur à 20 millilitre de méthane par gramme (mLCH₄/g) de matière sèche dudit produit, avantageusement supérieur à 50 mLCH₄/g, de préférence supérieur à 110 mLCH₄/g, tout préférentiellement supérieur à 130 mLCH₄/g, encore plus préférentiellement supérieur à 150 mLCH₄/g.

Ainsi, le pouvoir méthanogène ou potentiel méthane est supérieur à d'autres substrats méthanogènes connus tels que les lisiers ou le glucose.

De préférence, le produit de déshydratation interne d'un sucre hydrogéné comprend de l'isosorbide dans une quantité massique, par rapport à la masse totale de dianhydrohexitols (D), d'au moins 90% en masse, avantageusement au moins 95%.

De préférence, le pourcentage massique de sorbitan 1,4 éventuellement présent dans le produit de déshydratation interne d'un sucre hydrogéné est, par rapport à la quantité totale des monoanhydrohexitols, inférieure à 10%, de préférence inférieure à 7%.

Avantageusement, la composition selon l'invention présente une matière sèche allant de 50 à 100%. La masse sèche peut aller de 60 à 95%, préférentiellement de 65 à 90% ; la composition selon l'invention peut ainsi se présenter sous forme liquide. Lorsque la composition présente une matière sèche inférieure à 100%, elle comprend en outre un solvant présentant une température d'ébullition à pression atmosphérique inférieure à 150°C, qui est généralement de l'eau.

Cette composition présente l'avantage supplémentaire d'être concentrée et d'ainsi pouvoir être transportée aisément, avant d'être éventuellement diluée dans un solvant, par exemple de l'eau, pour pouvoir être utilisée. La composition présente également en outre, dans la variante où elle est sous forme liquide, la capacité d'être facilement manipulable.

La composition présente généralement selon un test B, un point de congélation inférieur à 10°C, préférentiellement inférieur à -5°C, tout préférentiellement inférieur à -20°C, le test B consistant

à ajuster la matière sèche de ladite composition à 85% et à mesurer le point de congélation de la composition à matière sèche ainsi ajustée. La composition présente également en outre, dans cette variante préférée, la capacité de pouvoir être facilement stockée, même à basse température, avant utilisation.

5

L'invention a également pour objet un procédé de méthanisation comprenant :

- une étape d'introduction dans un digesteur d'un substrat méthanogène comprenant un produit de déshydratation interne d'un sucre hydrogéné, en présence d'un micro-organisme, pour former un milieu méthanogène ;
- 10 • une étape de digestion anaérobie du substrat méthanogène à une température allant de 15 à 70 °C, de préférence de 25 à 45 °C, afin de former du biogaz ;
- une étape de récupération dudit biogaz, cette étape pouvant avoir lieu tout le long de l'étape de digestion.

Avant la première étape d'introduction dans le digesteur, le substrat méthanogène peut subir tout type de prétraitement. Il peut également être mélangé à des matières organiques ou inorganiques classiquement utilisées pour la fabrication de biogaz. Toutefois, le substrat méthanogène comprenant un produit de déshydratation interne d'un sucre hydrogéné, tel que décrit précédemment, peut être utilisé tel quel, sans modification préalable.

Le digesteur utilisé peut être de tout type. Il peut s'agir de digesteurs discontinus, qui s'apparentent à de simples cuves thermostatées, ou encore d'installations continues, comme par exemple celle décrite dans le document WO 2009/044076. A titre d'exemple, on peut utiliser un réacteur infiniment mélangé, éventuellement associé à un décanteur, un lit de boue, un lit fluidisé ou un réacteur piston. Ces réacteurs peuvent être agités par agitation, par recirculation du biogaz ou par agitation mécanique.

Le micro-organisme utile au procédé de l'invention est choisi parmi les micro-organismes classiques pour la fabrication de biogaz. Il s'agit notamment de micro-organismes efficaces pour la digestion anaérobie de résidus de sucrerie ou d'amidonnerie. Ces micro-organismes peuvent être psychrophiles (on considère qu'ils sont alors particulièrement efficaces à une température allant de 15 à 25 °C), mésophiles (on considère qu'ils sont alors particulièrement efficaces à une température allant de 25 à 45 °C) ou thermophiles (on considère qu'ils sont alors

30

particulièrement efficaces à une température allant de 45 à 70 °C). Par efficace, on entend que la population bactérienne aura tendance à croître, dans des conditions de digestion anaérobie, après introduction du substrat dans le digesteur. De préférence, on utilise un micro-organisme mésophile et la température du digesteur est thermostatée à une température allant de 20 à 50 °C, tout préférentiellement de 25 à 45 °C.

De préférence, la matière sèche du milieu méthanogène va de 0,1 à 50%, avantageusement de 1 à 45%.

Le produit de déshydratation interne d'un sucre hydrogéné utile à l'invention, et en particulier la composition selon l'invention, présente l'avantage de pouvoir tout aussi bien être méthanisé par voie sèche ou par voie liquide.

On peut en outre introduire une solution tampon dans le milieu méthanogène pour réaliser l'étape de digestion anaérobie. Ceci permet de limiter la production trop importante d'acides gras volatils.

De préférence, on introduit dans le milieu méthanogène une solution d'oligo-éléments et/ou une solution de macroéléments pour réaliser l'étape de digestion anaérobie pour améliorer l'activité bactérienne du milieu méthanogène. La solution d'oligoéléments peut comprendre du fer, du cobalt, du manganèse, du nickel, du zinc, du bore, du sélénium, du cuivre et/ou du molybdène, ces oligoéléments étant par exemple sous la forme de FeCl_2 , CoCl_2 , MnCl_2 , NiCl_2 , ZnCl_2 , H_3BO_3 , Na_2SeO_4 , CuCl_2 et Na_2Mo_4 . La solution de macroéléments peut comprendre de l'azote, du potassium, du phosphore, du magnésium et/ou du calcium, par exemple sous la forme de NH_4Cl , KH_2PO_4 , MgCl_2 et CaCl_2 .

L'étape de digestion présente une durée suffisante pour fabriquer le biogaz, qui peut aller jusqu'à 8 semaines, de préférence de 1 à 6 semaines.

Le biogaz récupéré comprend essentiellement du méthane et du dioxyde de carbone et quelques gaz traces tels que le diazote, l'ammoniac et le sulfure d'hydrogène. En utilisant le substrat méthanogène selon l'invention, et en particulier dans ses variantes préférées, le biogaz comprend de très faibles quantités d'ammoniac, généralement inférieures à 10 ppm, et de sulfure d'hydrogène, généralement inférieures à 3000 ppm, préférentiellement inférieures à 2000 ppm.

Le biogaz récupéré peut également être retraité par des méthodes de purification ultérieures déjà connues. Ces méthodes peuvent consister en un cycle de compression et de décompression du biogaz, un cycle de chauffage et de refroidissement du biogaz, passage du biogaz à travers des membranes ou des filtres, par exemple des charbons actifs, ou une
5 combinaison de ces méthodes. Ces traitements permettent de séparer le méthane des autres gaz. Le biogaz retraité peut être utilisé en combustion ou encore être injecté dans des circuits de gaz de ville.

Le digestat peut ensuite être épandu, éventuellement après une étape de retraitement, notamment une étape de compostage.

10

L'invention va maintenant être illustrée dans les exemples ci-après. Il est précisé que ces exemples ne limitent en rien la présente invention.

Exemples

15 **Techniques opératoires**

Chromatographie phase gaz

Les proportions massiques en monoanhydrohexitols (M), dianhydrohexitols (D) et polymères d'anhydrohexitols (P) contenus dans les compositions selon l'invention sont déterminées par chromatographie en phase gazeuse.

20 L'échantillon peut être préparé selon la méthode suivante :

Les pesées sont toujours à ajuster selon l'échantillon à analyser. Dans 3 béchers de 100 ml, peser respectivement 60, 200 et 600 mg d'échantillon et 50 mg d'étalon interne (le méthyl alpha-D-glucopyranoside). Ajouter 50 ml de pyridine. Laisser sous agitation magnétique jusqu'à dissolution complète. Reprendre 1ml de solution dans un godet et ajouter 0,3 ml de bis-
25 (triméthylsilyl)- trifluoroacétamide. Boucher, agiter puis chauffer 30 minutes à 70°C avant d'injecter 1,5 microlitres. Les monoanhydrohexitols et dianhydrohexitols à analyser sont alors sous forme de dérivés triméthylsilylés. Pour réaliser le chromatogramme, on utilise un chromatographe de type Varian 3800 muni :

- d'une colonne de type DB1 d'une longueur de 30 m et de 0,32 mm de diamètre avec une épaisseur de film de 1 μm ;

- d'un injecteur split-splitless chauffé à 300°C en utilisant un débit d'hélium est de 1,7 mL/min constant ;

5 - Mode d'injection : split avec « liner split » ;

- d'un détecteur FID chauffé à une température de 300°C ;

- Température colonne : programmation de température dès l'injection de 140° à 250°C à raison de 3°C/minute puis jusque 300°C à raison de 10°C/min.

10 Les monoanhydrohexitols et les dianhydrohexitols sont identifiés par leur temps de rétention relatif à celui de l'étalon interne. La quantification des différents composés élués se fait par la méthode de l'étalonnage interne.

15 A l'aide du chromatogramme, on peut calculer le pourcentage massique de chacun des constituants en déterminant la surface des pics correspondants puis en calculant le rapport de surface du pic du constituant sur la surface du pic de l'étalon interne et enfin en multipliant ce rapport par le ratio de la masse d'étalon interne introduite dans le bécher sur la masse d'échantillon introduite dans le bécher ; le résultat obtenu est ensuite divisé par le coefficient de réponse de chaque constituant. Les quantités en polymère d'anhydrohexitols (P) sont calculées par différence à 100% avec les quantités de monoanhydrohexitols (M) et dianhydrohexitols (D)
20 précédemment déterminées.

Préparation de compositions utiles à l'invention

Afin d'illustrer l'invention et ses avantages, cinq compositions ont été fabriquées selon les protocoles suivants :

25 ***Exemple 1***

Dans un réacteur agité double enveloppe, on introduit 1 kg d'une solution de sorbitol à 70 % de MS commercialisée par la Demanderesse sous l'appellation NEOSORB® 70/02 et 7 g d'acide sulfurique concentré. Le mélange obtenu est chauffé sous vide (pression d'environ 100 mbars)

à 150 °C pendant 5 heures de façon à éliminer l'eau contenue dans le milieu réactionnel initial et celle provenant de la réaction de déshydratation du sorbitol.

Le brut réactionnel est ensuite refroidi vers 100 °C puis neutralisé avec 11,4 g d'une solution de soude à 50 %. La composition de dianhydrohexitol ainsi neutralisée est ensuite distillée sous vide (pression inférieure à 50 mbar) à une température de 200 °C pour évacuer la majorité du dianhydrohexitol (D) formé. On récupère dans le ballon 130g d'une composition 1 de déshydratation interne de sorbitol qui comprend du monoanhydrohexitol (M), du dianhydrohexitol (D) non distillé ainsi que du polymère d'anhydrohexitols (P). La teneur en eau de la composition obtenue déterminée par analyse Karl-Fisher est inférieure à 0,5%. Cette composition 1 est ensuite analysée en chromatographie phase gazeuse pour déterminer la teneur en monoanhydrohexitols (M), en dianhydrohexitols (D) et en polymères d'anhydrohexitols (P). Ainsi, la composition 1 obtenue contient 28,2% de monoanhydrohexitols (M) et 8,6% de dianhydrohexitols (D) par rapport à la matière sèche, ce qui correspond à une teneur en polymère d'anhydrohexitols (P) de 63,2%. Le ratio $M/(M+D)$ est égal à $28,2/(28,2+8,6)$ soit 0,77. La teneur en sorbitan 1,4 est, par rapport à la quantité totale des monoanhydrohexitols, de 4,5% et la teneur en isosorbide par rapport à la quantité totale de dianhydrohexitols est de 96%.

La teneur en soufre de la composition 1 déterminée par analyse ICP (torche à plasma) est égale à 1,05%. La viscosité Brookfield de la composition 1 selon le test B après ajustage à 85% de matière sèche est égale à 450 mPa.s. Le point de congélation de la composition 1 mesuré selon le test B après ajustage à 85% de matière sèche est inférieur à -20 °C.

Exemple 2

On reproduit l'exemple 1 à l'exception du fait que la distillation est effectuée à 190 °C. On récupère 145g d'une composition 2 qui contient 26,1% de monoanhydrohexitol (M) et 16,4% de dianhydrohexitols (D) par rapport à la matière sèche, ce qui correspond à une teneur en polymère d'anhydrohexitols (P) de 57,5%. Le ratio $M/(M+D)$ est égal à $26,1/(26,1+16,4)$ soit 0,61. La teneur en sorbitan 1,4 est, par rapport à la quantité totale des monoanhydrohexitols, de 3,5% et la teneur en isosorbide par rapport à la quantité totale de dianhydrohexitols est de 99,3%. La teneur en soufre de la composition 2 est égale à 0,9%. La viscosité Brookfield de la composition 2 selon le test B après ajustage à 85% de matière sèche est égale à 420 mPa.s. Le point de congélation de la composition 2 mesuré selon le test B après ajustage à 85% de matière sèche est inférieur à -20 °C.

Exemple 3

On reproduit l'exemple 1 à l'exception du fait que la réaction est effectuée à 140°C et la distillation à 190°C. On récupère 204g d'une composition 3 qui contient 40,9% de monoanhydrohexitol (M) et 13,5% de dianhydrohexitols (D) par rapport à la matière sèche, ce qui correspond à une teneur en polymère d'anhydrohexitol (P) de 45,6%. Le ratio $M/(M+D)$ est égal à $40,9/(40,9+13,5)$ soit 0,75. La teneur en sorbitan 1,4 est, par rapport à la quantité totale des monoanhydrohexitols, de 4,7% et la teneur en isosorbide par rapport à la quantité totale de dianhydrohexitols est de 97,6%. La teneur en soufre de la composition 3 est égale à 0,75%. La viscosité Brookfield de la composition 3 selon le test B après ajustage à 85% de matière sèche est égale à 350 mPa.s. Le point de congélation de la composition 3 mesuré selon le test B après ajustage à 85% de matière sèche est inférieur à -20°C.

Exemple 4

On reproduit l'exemple 1 à l'exception du fait que la réaction est effectuée à 145°C et la distillation à 190°C. On récupère 178g d'une composition 4 qui contient 21,9% de monoanhydrohexitols (M) et 16,7% de dianhydrohexitols (D) par rapport à la matière sèche, ce qui correspond à une teneur en polymère d'anhydrohexitols (P) de 61,4%. Le ratio $M/(M+D)$ est égal à $21,9/(21,9+16,7)$ soit 0,57.

Exemple 5

On reproduit l'exemple 1 à l'exception du fait que la réaction est effectuée à 145°C et la distillation à 185°C. On récupère 200g d'une composition 5 qui contient 19,1% de monoanhydrohexitol (M) et 27,3% de dianhydrohexitols (D) par rapport à la matière sèche, ce qui correspond à une teneur en polymère d'anhydrohexitols (P) de 53,6%. Le ratio $M/(M+D)$ est égal à $19,1/(19,1+27,3)$ soit 0,41.

Toutes les compositions des exemples 1 à 5 sont utiles à l'invention comme substrats méthanogènes.

Les compositions des exemples 1, 2, 4 et 5 comprennent des quantités en polymères d'anhydrohexitols et un ratio massique $M/(M+D)$ supérieurs à ceux de la composition de l'exemple 3. Ces compositions 1, 2, 4 et 5 sont des compositions préférées de l'invention.

Essais de méthanisation

Les compositions des exemples 1, 2 et 3 ont été évaluées en méthanisation. Préalablement, elles sont diluées pour obtenir des compositions de 80% de matière sèche pour une manipulation plus aisée du produit.

5 Pour ceci, on utilise le protocole suivant, adapté de la norme 11734 :

1- Préparation des fioles :

Le mélange est composé de :

- 10 - un inoculum, qui sont des boues comprenant micro-organismes mésophiles, issues d'un méthaniseur industriel traitant des déchets de sucrerie ; la quantité de matière organique apportée par l'inoculum au milieu est de l'ordre de 10g/L ;
- solutions d'oligoéléments (FeCl_2 , CoCl_2 , MnCl_2 , NiCl_2 , ZnCl_2 , H_3BO_3 , Na_2SeO_4 , CuCl_2 , Na_2Mo_4), macroéléments (NH_4Cl , KH_2PO_4 , MgCl_2 , CaCl_2) afin de maintenir une activité bactérienne la meilleure possible ;
- 15 - Solution tampon bicarbonate afin de stabiliser le pH autour de 7,0 ;
- La composition à évaluer dont la quantité est conditionnée suivant le ratio massique, exprimé en matière sèche, $m(\text{composition})/m(\text{inoculum}) = 0,3$;
- d'eau afin d'obtenir 300mL de volume utile dans toutes les fioles.

20 Parallèlement à cela, il est préparé une fiole témoin froid afin de déterminer l'activité endogène des boues.

Les fioles sont ensuite placées dans une pièce thermostatée à 35 °C sous agitation mécanique.

2- Production et analyse du biogaz

25 En début d'essai, le biogaz produit est quantifié et analysé chaque jour en chromatographie en phase gazeuse. On détermine ainsi les quantités de méthane produites dans le biogaz ainsi

que les teneurs en H₂S. Le nombre de prélèvement est ensuite réévalué au fur et à mesure de l'essai en fonction de l'activité méthanogène de chaque fiole. Le potentiel méthane est déterminé en divisant le volume de méthane produit par la quantité de matière organique introduite issue de l'échantillon. Il est également retranché l'activité endogène de l'inoculum afin de se rendre compte de la production due uniquement à l'échantillon. La durée du test est de 28 jours correspondant à une digestion totale de l'échantillon.

3- Résultats

Après déduction de l'activité endogène des boues, on obtient les résultats suivants concernant le potentiel méthane et la teneur en soufre :

Echantillon	Composition 1	Composition 2	Composition 3
Potentiel méthane (mL CH ₄ /kg d'échantillon)	158	119	64
Teneur en soufre ppmv	1068	850	746

Toutes les compositions sont des substrats méthanogènes, ce qui permet leur utilisation pour la fabrication de biogaz.

Les compositions 1 et 2, qui sont des compositions préférées de l'invention, présentent un potentiel méthane encore supérieur à celle de la composition 3.

Revendications

- 1) Utilisation d'un produit de déshydratation interne de sucre hydrogéné comme substrat méthanogène dans un procédé de fabrication de biogaz.
- 5 2) Utilisation selon la revendication 1, caractérisé en ce que le produit de déshydratation interne de sucre hydrogéné comprend un anhydrohexitol, un polymère d'anhydrohexitol ou un mélange de ces produits, l'anhydrohexitol étant de préférence choisi parmi l'isosorbide, l'isomannide, l'isoidide, les sorbitans, les mannitans ou les iditans ou les mélanges quelconques d'au moins deux de ces produits.
- 10 3) Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le produit de déshydratation interne de sucre hydrogéné comprend une quantité de soufre inférieure à 3%, avantageusement une quantité de soufre inférieure à 2%, préférentiellement de 5 ppm à 1,5% de soufre.
- 15 4) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le produit de déshydratation interne de sucre hydrogéné est utilisé comme substrat méthanogène conjointement avec au moins une matière méthanogène additionnelle différente du produit de déshydratation interne de sucre hydrogéné, ladite matière méthanogène additionnelle pouvant être des déchets d'origine agricole, agro-industrielle, industrielle, ménagère ou urbaine.
- 20 5) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le produit de déshydratation interne de sucre hydrogéné est un mélange qui comprend, par rapport à sa matière sèche:
- jusqu'à 50 % d'au moins un monoanhydrohexitol (M) et d'au moins un dianhydrohexitol (D), avantageusement de 25 à 45%, de préférence de 30 à 40% ;
 - au moins 50% de polymères d'anhydrohexitols (P), avantageusement de 55 à 75 %, préférentiellement de 60 à 70% ;
- 25

la somme des constituants (M) + (D) + (P) faisant 100% et lesdits constituants M et D étant présents selon un rapport massique $M/(M+D)$ allant de 0,40 à 0,95, avantageusement de 0,42 à 0,90, de préférence de 0,45 à 0,85.

- 6) Utilisation selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le produit de déshydratation interne de sucre hydrogéné est un mélange qui présente une viscosité Brookfield, selon un test A, comprise dans la gamme allant de 200 à 2000 mPa.s, de préférence de 250 à 1800 mPa.s, tout préférentiellement de 380 à 1200 mPa.s, le test A consistant à
5 ajuster la matière sèche de la composition à 85% puis de mesurer la viscosité Brookfield à 60 °C de la composition résultante.
- 7) Utilisation selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le produit de déshydratation interne d'un sucre hydrogéné présente un potentiel méthane supérieur à 20 millilitre de méthane par gramme (mLCH₄/g) de matière sèche dudit produit, avantageusement
10 supérieur à 50 mLCH₄/g, de préférence supérieur à 110 mLCH₄/g.
- 8) Composition comprenant, par rapport à sa matière sèche:
- jusqu'à 50 % d'au moins un monoanhydrohexitol (M) et d'au moins un dianhydrohexitol (D), avantageusement de 25 à 45%, de préférence de 30 à 40% ;
 - au moins 50% de polymères d'anhydrohexitols (P), avantageusement de 55 à 75 %,
15 préférentiellement de 60 à 70% ;
- la somme des constituants (M) + (D) + (P) faisant 100% et lesdits constituants M et D étant présents selon un rapport massique M/(M+D) allant de 0,40 à 0,95, avantageusement de 0,42 à 0,90, de préférence de 0,45 à 0,85.
- 9) Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce qu'elle comprend de
20 l'isosorbide dans une quantité massique, par rapport à la masse totale de dianhydrohexitols, d'au moins 90% en masse, avantageusement au moins 95%.
- 10) Composition selon l'une des revendications 8 ou 9, caractérisée en ce que le pourcentage massique de sorbitan 1,4 éventuellement présent dans la composition est, par rapport à la quantité totale des monoanhydrohexitols, inférieure à 10%, de préférence inférieure
25 à 7%.
- 11) Composition selon l'une des revendications 8 à 10, caractérisée en ce qu'elle présente une viscosité Brookfield, selon un test A, comprise dans la gamme allant de 200 à 2000 mPa.s, de préférence de 250 à 1800 mPa.s, tout préférentiellement de 380 à 1200 mPa.s, le test A consistant à ajuster la matière sèche de la composition à 85% puis de mesurer la viscosité
30 Brookfield à 60 °C de la composition résultante.

- 12) Composition selon l'une des revendications 8 à 11, caractérisée en ce qu'elle présente une matière sèche allant de 50 à 100%, avantageusement de 60 à 95%, préférentiellement de 65 à 90%.
- 13) Composition selon l'une des revendications 8 à 12, caractérisée en ce qu'elle présente, par rapport à sa matière sèche, une quantité de soufre inférieure à 3%, avantageusement une quantité inférieure à 2%, préférentiellement de 5 ppm à 1,5% de soufre.
- 14) Composition selon l'une des revendications 8 à 13, caractérisée en ce qu'elle présente, selon un test B, un point de congélation inférieur à 10°C, préférentiellement inférieur à -5°C, tout préférentiellement inférieur à -20°C, le test B consistant à ajuster la matière sèche de ladite composition à 85% et à mesurer le point de congélation de la composition à matière sèche ainsi ajustée.
- 15) Procédé de méthanisation comprenant :
- une étape d'introduction dans un digesteur d'un substrat méthanogène comprenant un produit de déshydratation interne d'un sucre hydrogéné, en présence d'un micro-organisme, pour former un milieu méthanogène ;
 - une étape de digestion anaérobie du substrat méthanogène à une température allant de 15 à 70°C, de préférence de 25 à 45°C, afin de former du biogaz ;
 - une étape de récupération dudit biogaz, cette étape pouvant avoir lieu tout le long de l'étape de digestion.
- 16) Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'étape de digestion présente une durée allant jusqu'à 8 semaines, de préférence de 1 à 6 semaines.
- 17) Procédé selon l'une des revendications 15 ou 16, caractérisé en ce que la matière sèche du milieu méthanogène va de 0,1 à 50%, avantageusement de 1 à 45%.
- 18) Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, caractérisé en ce qu'une solution tampon est en outre introduite dans le milieu méthanogène pour réaliser l'étape de digestion anaérobie.
- 19) Procédé selon l'une des revendications 15 à 18, caractérisé en ce que une solution d'oligo-éléments et/ou une solution de macroéléments sont introduites dans le milieu méthanogène pour réaliser l'étape de digestion anaérobie.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

FLECHE G ET AL: "PREPARATION, PROPERTIES AND CHEMISTRY" STAERKE - STARCH, WILEY-VCH VERLAG, WEINHEIM, DE, vol. 38, 1 janvier 1986 (1986-01-01), pages 26-30, XP001062256, ISSN: 0038-9056, DOI : 10.1002/STAR.19860380107

WO 03/089435 A1 (DU PONT [US]) 30 octobre 2003 (2003-10-30)

WO 2012/083149 A1 (CARGILL INC [US] ; ABRAHAM TIMOTHY WALTER [US] ; FERENCE DONALD MICHAEL) 21 juin 2012 (2012-06-21)

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

EP 1 149 805 A1 (RAMMENSEE WERNER PROF DR [DE]) 31 octobre 2001 (2001-10-31)

MARCUS ROSE ET AL: "Isosorbide as a Renewable Platform chemical for Versatile Applications-Quo Vadis?", CHEMSUSCHEM, vol. 5, no. 1, 9 janvier 2012 (2012-01-09) , pages 167-176, XP055035243, ISSN: 1864-5631, DOI: 10.1002/cssc.201100580

US 2007/125369 A1 (OLSON EDWIN S [US] ET AL) 7 juin 2007 (2007-06-07)

A. KUHN ET AL: "Catabolism of 1,5-Anhydro-D-Fructose in Sinorhizobium morelense S-30.7.5: Discovery, Characterization, and Overexpression of a New 1,5-Anhydro-D-Fructose Reductase and Its Application in Sugar Analysis and Rare Sugar Synthesis", APPLIED AND ENVIRONMENTAL MICROBIOLOGY, vol. 72, no. 2, 1 février 2006 (2006-02-01), pages 1248-1257, XP055164240, ISSN: 0099-2240, DOI: 10.1128/AEM.72.2.1248-1257.2006

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT