

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication :

3 087 449

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national :

18 59671

⑤1 Int Cl⁸ : **C 12 P 7/00** (2019.01), C 12 P 7/52, 7/54, C 12 M 1/
04, 1/06

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 19.10.18.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 24.04.20 Bulletin 20/17.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : *AFYREN Société par actions simpli-
fiée — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : PESSIOT JEREMY JEAN-PAUL,
ROUSSEL MICHAEL, FREDERIC, PIERRE et BOST
AURELIEN, ANTOINE.

⑦3 Titulaire(s) : AFYREN Société par actions simplifiée.

⑦4 Mandataire(s) : LTL SAS.

⑤4 **PROCEDE DE PREPARATION DE MOLECULES ORGANIQUES PAR FERMENTATION ANAEROBIE.**

⑤7 La présente invention concerne la préparation de mo-
lécules organiques par fermentation anaérobie de bio-
masse, dans lequel le jus de fermentation est aéré avant
l'étape de récupération des molécules organiques.

FR 3 087 449 - A1



PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DE MOLÉCULES ORGANIQUES PAR FERMENTATION ANAÉROBIE

5 **DOMAINE DE L'INVENTION**

La présente invention concerne la préparation de molécules organiques par fermentation anaérobie de biomasse, dans lequel le jus de fermentation est aéré avant l'étape de récupération des molécules organiques.

ETAT DE LA TECHNIQUE

10 On connaît différents procédés de préparation de molécules organiques, en particulier d'acides organiques, par fermentation anaérobie d'une biomasse, en particulier par fermentation de mélasse et ou de pulpe, comprenant en particulier les étapes de fermentation anaérobie de mélasse et/ou de pulpe en milieu de fermentation aqueux, de
15 récupération d'un jus de fermentation à partir du moût de fermentation et d'isolation des molécules organiques à partir du jus de fermentation. Ces procédés et les conditions de mise en œuvre des différentes étapes sont en particulier décrits dans les demandes de brevet WO 2016/135396, WO 2016/135397, WO 2016/012701, WO 2017/013335, WO 2015/036683, WO 2014/100424 et WO 2010/047815.

 L'étape d'isolation des molécules organiques à partir du jus de fermentation est
20 généralement précédée par une concentration du jus de fermentation par évaporation de l'eau. Or, cette étape d'évaporation peut entraîner une partie des molécules organiques avec l'évaporation de l'eau et une perte en rendement final.

 Il est donc intéressant de trouver un procédé robuste et économique qui permette de limiter, voire d'éliminer les pertes en molécules organiques lors de l'évaporation de
25 l'eau pour concentrer le jus de fermentation.

EXPOSE DE L'INVENTION

L'invention réside dans une étape simple qui consiste à aérer le jus de fermentation avant sa concentration.

 L'invention concerne donc un procédé de préparation de molécules organiques
30 comprenant les étapes a) de fermentation anaérobie d'une biomasse en milieu de fermentation aqueux, b) de récupération d'un jus de fermentation à partir du moût de fermentation et c) de récupération des molécules organiques à partir du jus de fermentation, dans lequel le jus de fermentation est aéré avant l'étape c) de récupération des molécules.

35 Avantagusement, l'étape c) de récupération des molécules organiques comprend une étape c1) de concentration du jus de fermentation qui précède une étape c2) de récupération des molécules organiques à partir du jus de fermentation concentré.

De manière avantageuse et préférée, le procédé de fermentation a pour objet de

produire des acides organiques, plus particulièrement des acides organiques volatils, comme les acides acétique, butyrique, propionique, isobutyrique, isovalérique, valérique, caproïque et leurs mélanges.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

5 Les procédés de préparation de molécules organiques par fermentation anaérobie comprennent les étapes a) de fermentation anaérobie d'une biomasse en milieu de fermentation aqueux, b) de récupération d'un jus de fermentation à partir du moût de fermentation et de récupération des molécules organiques à partir du jus de fermentation, dans lequel le jus de fermentation est aéré avant l'étape c) de récupération des
10 molécules.

L'invention concerne une amélioration de ces procédés de fermentation anaérobie qui consiste à aérer le jus de fermentation avant la récupération de ces molécules organiques.

15 Les molécules organiques produites dans ces procédés de fermentation anaérobie sont en particulier des alcools, des acides organiques, et notamment des acides organiques volatils, des dérivés de ces acides organiques comme des polyhydroxyalkanoates ou des esters, ou encore des acides aminés.

De manière avantageuse et préférée, le procédé de fermentation a pour objet de produire des acides organiques, plus particulièrement des acides organiques volatils,
20 comme les acides acétique, butyrique, propionique, isobutyrique, isovalérique, valérique, caproïque et leurs mélanges.

La biomasse comprend selon l'invention toute biomasse susceptible d'être mise à fermentée en mode anaérobie, comprenant les nutriments nécessaires à la croissance des microorganismes anaérobies et la production des molécules organiques choisies. Les
25 différentes biomasses exploitables sont bien connues de l'homme du métier selon les procédés de fermentation anaérobie mis en œuvre. Ces biomasses fermentescibles sont par exemple des coproduits issus de l'agriculture ou de l'industrie agro-alimentaire à l'instar des issues de céréales, des écarts de tri de pomme de terre, des déchets d'abattoirs, des drêches de brasseries, des vinasses ou des effluents d'élevage. Tous les
30 substrats méthanisables sont également des exemples de biomasses fermentescibles. Les substrats classiques de fermentation utilisés en biotechnologie ou en agro-alimentaire comme les sucres type saccharose, glucose, fructose ou les alcools type glycérol sont aussi des exemples de biomasse fermentescible.

Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, la biomasse est de la
35 mélasse et/ou de la pulpe de betterave.

Selon un mode plus préféré de réalisation de l'invention le procédé de fermentation anaérobie est mis en œuvre avec de la mélasse et/ou de la pulpe comme source de carbone, pour la préparation d'acides organiques, en particuliers d'acides organiques

volatils tels qu'identifiés plus haut.

L'invention consiste à aérer le jus de fermentation avant la récupération des molécules organiques et l'homme du métier saura déterminer les moyens et conditions d'aération du jus de fermentation les plus appropriées selon le volume de jus à traiter et les molécules organiques à récupérer.

En particulier, l'aération peut être réalisée par introduction d'air ou bullage d'air au travers du jus de fermentation, ou encore par simple brassage du jus de fermentation au contact de l'air par tout moyen approprié comme des pompes de recirculation, des spargers, des mélangeurs à effet venturi etc.

De manière préférentielle, l'aération est obtenue par brassage du jus de fermentation.

Sans vouloir limiter l'invention ni se lier à une quelconque théorie, il peut être compris que le jus de fermentation provenant d'une étape de fermentation anaérobie comprend de fortes quantités de dioxyde de carbone dissout. Il est possible que l'aération, en éliminant le dioxyde de carbone dissout dans le jus de fermentation permette d'en augmenter le pH.

Il a été effectivement constaté que l'aération du jus de fermentation permettait de faire remonter son pH et que plus le pH du jus était acide, plus les molécules organiques étaient entraînées avec l'évaporation de l'eau, par exemple en cas de récupération avec évaporation de l'eau, comme dans une étape de concentration.

De manière avantageuse, l'aération est maintenue jusqu'à obtenir un jus de fermentation de pH d'au moins 7, de préférence d'au moins 8.

Généralement, l'aération est maintenue au moins 15 minutes, pouvant aller jusqu'à 30', voire plus. Le temps d'aération dépendra essentiellement du pH du jus de fermentation récupéré en fin de fermentation, l'homme du métier sachant déterminer le temps d'aération en fonction de ce pH, mais aussi des molécules organiques à récupérer et des méthodes de récupération desdites molécules organiques.

Cette augmentation de pH est particulièrement adaptée lorsque les molécules organiques sont des acides organiques, plus particulièrement des acides organiques volatils comme les acides acétique, butyrique, propionique, isobutyrique, isovalérique, valérique, caproïque et leurs mélanges.

Les procédés et les conditions de mise en œuvre des différentes étapes sont en particulier décrits dans les demandes de brevet WO 2016/135396, WO 2016/135397, WO 2016/012701, WO 2017/013335, WO 2015/036683, WO 2014/100424 et WO 2010/047815.

L'étape a) de fermentation va généralement être mise en œuvre en mode mésophile et anaérobie dans un fermenteur agité. Le mode de culture peut être continu ou discontinu.

La biomasse, en particulier la mélasse ou la pulpe employée pour la fermentation sont de préférence des résidus de l'industrie sucrière, en particulier de transformation de la canne à sucre ou de la betterave à sucre, de préférence de la pulpe de betterave à sucre ou de la mélasse de betterave à sucre.

- 5 La mélasse et la pulpe peuvent être employées ensemble dans le même fermenteur, en toutes proportions, ou séparément dans des fermenteurs différents.

De manière préférentielle, pulpe et/ou mélasses sont les seules sources de carbone pour la fermentation anaérobie.

- 10 La fermentation anaérobie est généralement mise en œuvre avec des microorganismes seuls ou en mélanges. Il peut s'agir de lignées et mélanges de microorganismesensemencés dans la biomasse pour le début de fermentation. Il peut également s'agir de la flore autochtone de la biomasse qui se développe dans les conditions de culture anaérobie.

- 15 Le milieu aqueux est de l'eau. Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, le milieu aqueux de fermentation consiste en de l'eau et de la vinasse mélangées en toutes proportions. Le milieu aqueux de fermentation peut être compléter avec des vitamines, de l'extrait de levure out tout autre adjuvants permettant une optimisation des performances de fermentation.

- 20 Pour l'étape b), la récupération se fait en fin de fermentation selon des techniques usuelles de filtration pour éliminer les potentiels résidus solides présents dans le moût de fermentation par exemple par centrifugation, décantation centrifuge, etc.

L'étape c) de récupération des molécules organiques se fait généralement par extraction, précipitation et ou distillation.

- 25 De manière avantageuse, cette l'étape c) de récupération des molécules organiques comprend une étape c1) de concentration du jus de fermentation qui précède une étape c2) de récupération des molécules organiques à partir du jus de fermentation concentré.

L'étape c1) de concentration est mise en œuvre selon les méthodes usuelles d'évaporation, connues de l'homme du métier.

- 30 L'étape c2) de récupération des molécules organiques est avantageusement mise en œuvre sur le jus de fermentation concentré après élimination d'au moins une partie de l'eau, et le cas échéant avec l'ajout d'un solvant organique pour favoriser la partition des différentes molécules. On citera notamment les méthodes d'extraction décrites dans les demandes WO 2015/036683, WO 2014/100424. L'homme du métier connaît et saura choisir les moyens les mieux adaptés aux molécules organiques à isoler, cette étape
35 n'étant pas limitante au regard de l'invention qui concerne d'abord l'étape c1) de concentration.

Selon un mode particulier de réalisation, l'étape c2) d'isolation des molécules organiques est précédée d'une étape d'acidification par ajout d'un acide fort, en particulier

d'acide sulfurique, jusqu'à un pH inférieur à 5, pouvant aller jusqu'à 3 ou moins.

Cet ajout d'un acide fort est particulièrement approprié avant d'isoler les acides organiques, et plus particulièrement les acides organiques volatils.

- 5 Le jus de fermentation peut provenir d'un seul moût de fermentation ou d'un mélange de plusieurs jus de fermentation provenant de plusieurs moûts de fermentation, le cas échéant après concentration. Dans ce cas, chaque moût de fermentation peut provenir indépendamment de la fermentation de pulpe ou de mélasse ou d'un mélange de pulpe et de mélasse.

EXEMPLES

- 10 Dans des fermenteurs industriels on procède à la fermentation anaérobie de coproduits organiques dérivés des sucreries tels que des mélasses de betteraves à sucre. Le pH des moûts de fermentation est régulé avec de la potasse. Les résultats des expérimentations d'aération pour remontée du pH sont présentés dans les tableaux ci-dessous. En fin de fermentation on récupère le jus de fermentation et on l'aère via une
- 15 pompe de recirculation. On mesure le pH du jus après un premier temps d'aération de 1 ou 2 minutes, puis en fin d'aération.

Le Tableau 1 ci-dessous rapporte la synthèse des résultats de remontées de pH par aération à différents temps à partir de divers jus issus de fermentation anaérobies de coproduits-agro-industriels type mélasse.

20 **Tableau 1**

Exp	pH initial	Temps d'aération 1	pH n°1	Temps d'aération 2	pH final
n°1	6,76	1 min	7,06	15 min	8,38
n°2	6,53	2 min	7,07	15 min	8,31
n°3	6,20	2 min	6,45	30 min	7,25
n°4	6,62	1 min	7,00	15 min	8,30

- A la suite de diverses fermentations anaérobies sur des coproduits agro-industriels on procède à l'évaporation des jus de fermentation avec au préalable ou non une étape d'aération par brassage à l'aide d'une pompe de recirculation. On mesure les quantités
- 25 d'acides gras volatils (AGV) dans le condensat d'évaporation. Les résultats des diverses expériences sont regroupés dans le Tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2

Exp	pH	[AGV] g/L condensats	Aération avant évaporation
n°1	4,99	7,67	NON
n°2	5,85	3,09	NON
n°3	6,08	0,86	NON
n°4	6,10	0,76	NON
n°5	7,94	0,14	OUI
n°6	7,87	0,27	OUI
n°7	8,30	0,28	OUI
n°8	8,46	0,32	OUI

Ces résultats montrent que l'étape d'aération permet de limiter les acides gras entraînés avec l'eau lors de la concentration du jus de fermentation et donc de diminuer les pertes d'acides gras susceptibles d'être récupérés à partir du jus concentré.

5 **REFERENCES**

- WO 2017/013335
WO 2016/135396
WO 2016/135397
WO 2016/012701
10 WO 2015/036683
WO 2014/100424
WO 2010/047815

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation de molécules organiques comprenant les étapes a) de fermentation anaérobie d'une biomasse en milieu de fermentation aqueux, b) de
5 récupération d'un jus de fermentation à partir du moût de fermentation et de récupération des molécules organiques à partir du jus de fermentation, dans lequel le jus de fermentation est aéré avant l'étape c) de récupération des molécules organiques.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le jus de fermentation est aéré par introduction d'air au travers du jus de fermentation.
- 10 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le jus de fermentation est aéré par brassage au contact de l'air.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'aération est maintenue jusqu'à obtenir un jus de fermentation de pH d'au moins 7.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'aération est
15 maintenue jusqu'à obtenir un jus de fermentation de pH d'au moins 8.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les molécules organiques sont choisies parmi les acides organiques et les dérivés d'acides organiques.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les
20 molécules organiques sont choisies parmi les acides organiques volatils.
8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que les acides organiques volatils sont choisis parmi les acides acétique, butyrique, propionique, isobutyrique, isovalérique, valérique, caproïque et leurs mélanges.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la
25 biomasse est de la mélasse et/ou de la pulpe.
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'étape c) de récupération des molécules organiques comprend une étape c1) de concentration du jus de fermentation qui précède une étape c2) de récupération des molécules organiques à partir du jus de fermentation concentré.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 859851
FR 1859671

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	LIM JUN WEI ET AL: "Microbial community structure reveals how microaeration improves fermentation during anaerobic co-digestion of brown water and food waste", BIORESOURCE TECHNOLOGY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 171, 19 août 2014 (2014-08-19), pages 132-138, XP029067367, ISSN: 0960-8524, DOI: 10.1016/J.BIORTECH.2014.08.050	1,2,6-8	C12P7/00 C12P7/52 C12P7/54 C12M1/04 C12M1/06
Y	* abrégé * * page 133, colonne de droite, alinéa 3 - page 134, colonne de gauche, alinéa 1; tableau 1 * * page 134, colonne de droite, alinéa 2 - page 136, colonne de gauche, alinéa 2 *	3,10	
X	EP 1 892 300 A1 (UNIV TSINGHUA [CN]) 27 février 2008 (2008-02-27)	1,2,4,5	
Y	* page 2, alinéa [0001] * * exemple 2 *	3,10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
X	CHENG K-K ET AL: "1,3-Propanediol production by Klebsiella pneumoniae under different aeration strategies", BIOTECHNOLOGY LETTERS, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, DORDRECHT, vol. 26, no. 11, 1 juin 2004 (2004-06-01), pages 911-915, XP002607992, ISSN: 0141-5492	1,2	C12P
Y	* abrégé * * page 912, colonne de gauche, alinéa 3 - page 914, colonne de gauche, alinéa 1; figure 1 *	3,10	
----- -/--			
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
19 juin 2019		Mateo Rosell, A	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 859851
FR 1859671

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	MURAT YILMAZTEKIN ET AL: "Effects of Fermentation Temperature and Aeration on Production of Natural Isoamyl Acetate by Williopsis saturnus var. saturnus", BIOMED RESEARCH INTERNATIONAL, vol. 2013, 1 janvier 2013 (2013-01-01), pages 1-6, XP055597192, ISSN: 2314-6133, DOI: 10.1155/2013/870802	1,2,6,9	
Y	* abrégé * * page 2, colonne de gauche, alinéa 2 - colonne de droite, dernier alinéa * * page 4, colonne de gauche, dernier alinéa - page 5, colonne de gauche; figure 2 *	3,10	
A	----- DESHAI BOTHEJU ET AL: "Oxygen Effects in Anaerobic Digestion - A Review", THE OPEN WASTE MANAGEMENT JOURNAL, vol. 4, no. 1, 14 avril 2011 (2011-04-14), pages 1-19, XP055119737, ISSN: 1876-4002, DOI: 10.2174/1876400201104010001 * page 2, colonne de gauche, dernier alinéa - colonne de droite, alinéa 3 * * page 5, colonne de gauche, alinéa 2 - page 8, colonne de droite, alinéa 5 * -----	1-10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
19 juin 2019		Mateo Rosell, A	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1859671 FA 859851**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **19-06-2019**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
EP 1892300	A1	27-02-2008	AU	2006254616	A1	07-12-2006
			BR	PI0613543	A2	18-01-2011
			CA	2610777	A1	07-12-2006
			CN	1696297	A	16-11-2005
			EP	1892300	A1	27-02-2008
			HK	1109915	A1	29-04-2016
			JP	5067888	B2	07-11-2012
			JP	2008541738	A	27-11-2008
			KR	20080018936	A	28-02-2008
			NO	338330	B1	08-08-2016
			US	2010028965	A1	04-02-2010
			WO	2006128381	A1	07-12-2006
