

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

①① N° de publication : **2 999 603**

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

②① N° d'enregistrement national : **12 03398**

⑤① Int Cl<sup>8</sup> : **C 12 P 7/10** (2013.01), C 12 P 7/16, C 12 P 7/28,  
C 12 P 19/00

⑫

## BREVET D'INVENTION

**B1**

⑤④ PROCÉDE DE PRODUCTION DE SUCRES ET, EVENTUELLEMENT, D'ALCOOLS ET/OU DE SOLVANTS A PARTIR DE BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE AVEC NEUTRALISATION A HAUTE MATIERE SECHE DU MARC PRETRAITE.

②② Date de dépôt : 13.12.12.

③③ Priorité :

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

④⑤ Date de la mise à disposition du public du  
brevet d'invention : 22.04.22 Bulletin 22/16.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche :

*Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

Demande(s) d'extension :

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

⑦② Inventeur(s) : *AYMARD CAROLINE, BOUILLON  
PIERRE ANTOINE, DECOTTIGNIES DOMINIQUE,  
LOURET SYLVAIN, PEROTTA LARISSA et TOTH  
ESZTER.*

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

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

**FR 2 999 603 - B1**



La présente invention s'inscrit dans le cadre d'un procédé de production de sucres et, éventuellement, d'alcools et/ou de solvants à partir de biomasse lignocellulosique. Un mode particulier de réalisation de l'invention concerne un procédé de production d'éthanol dit de "seconde génération".

5

La biomasse lignocellulosique représente une des ressources renouvelables les plus abondantes sur terre. Les substrats considérés sont très variés, puisqu'ils concernent à la fois les substrats ligneux (feuillus et résineux), les sous-produits de l'agriculture (paille) ou ceux des industries génératrices de déchets lignocellulosiques (industries agroalimentaires, papeteries).

10

La biomasse lignocellulosique est composée de trois principaux polymères : la cellulose (35 à 50%), l'hémicellulose (20 à 30%) qui est un polysaccharide essentiellement constitué de pentoses et d'hexoses et la lignine (15 à 25%) qui est un polymère de structure complexe et de haut poids moléculaire, composé d'alcools aromatiques reliés par des liaisons éther. Ces différentes molécules sont responsables des propriétés intrinsèques de la paroi végétale et s'organisent en un enchevêtrement complexe.

15

Le procédé de transformation biochimique des matériaux ligno-cellulosiques en éthanol comprend en général une étape de prétraitement physico-chimique, suivie d'une étape d'hydrolyse enzymatique utilisant un cocktail enzymatique, d'une étape de fermentation éthanolique des sucres libérés, la fermentation éthanolique et l'hydrolyse enzymatique pouvant être conduites simultanément, et d'une étape de purification de l'éthanol. Un exemple est donné par le document FR 2 945 543.

20

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

25

De nombreuses technologies pour réaliser l'étape de prétraitement existent : cuissons acides, cuissons alcalines, explosion à la vapeur etc. L'efficacité du prétraitement se mesure à la fois par le bilan matière à l'issue du prétraitement (taux de récupération des sucres sous forme de monomères ou d'oligomères solubles ou polymères insolubles) et également par la susceptibilité à l'hydrolyse enzymatique des résidus cellulosiques et hémicellulosiques. Dans la plupart des cas, l'étape en aval du prétraitement, c'est-à-dire l'étape d'hydrolyse enzymatique, est réalisée dans des conditions douces de pH, typiquement entre 4 et 8, alors que l'étape de prétraitement est menée dans des conditions plus sévères (pH inférieur à 4 ou supérieur à 8), ce qui impose une étape de neutralisation préalable.

30

35

Le document « Lignocellulosic Biomass to Ethanol Process Design and Economics Utilizing Co-Current Dilute Acid Prehydrolysis and Enzymatic Hydrolysis for Corn Stover », Aden et al. NREL/TP-510-32438 enseigne la séparation de la biomasse prétraitée en une fraction solide et une fraction liquide. Ladite fraction solide subit ensuite un lavage à l'eau et ladite fraction liquide est neutralisée par chaulage suivi d'un traitement à l'acide sulfurique afin de faire précipiter le gypse. Le gypse est ensuite séparé de la fraction liquide, cette dernière étant remélangée avec ladite fraction solide lavée à l'eau. Cette succession d'opérations induit une consommation importante en agents neutralisants (chaux et acide sulfurique) et conduit à la dégradation de sucres lors des passages à pH élevés après chaulage, ainsi qu'à la perte de sucres lors des étapes de séparation liquide/solide.

Le document "Process Design and Economics for Biochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass to Ethanol, Humbird et al., NREL/TP-5100-57764, May 2011" enseigne la neutralisation de l'ensemble de l'effluent du prétraitement (une explosion à la vapeur en conditions acides) par de l'ammoniaque. Cette solution nécessite d'ajouter une quantité d'eau importante afin de pouvoir homogénéiser correctement le mélange de l'agent neutralisant et de l'effluent du prétraitement.

Le document FR2945543 décrit un prétraitement alcalin de la biomasse, suivi d'un lavage ou d'une dilution. Puis la biomasse subit une étape de mise au pH par mise en contact avec une solution correctrice de pH. Ensuite, la biomasse est prête pour subir les étapes d'hydrolyse enzymatique et de fermentation. Ce procédé nécessite de diluer la biomasse dans la solution de lavage ou dans la solution correctrice.

La présente invention propose d'effectuer une étape de séparation entre liquide et solide de la biomasse issue de l'étape de prétraitement et d'utiliser le liquide obtenu par séparation pour neutraliser le pH de la biomasse issue de l'étape de prétraitement afin de limiter la dilution de la biomasse et d'obtenir une neutralisation du pH homogène sur l'ensemble du substrat.

De manière générale, la présente invention a pour objet un procédé de production de sucres et éventuellement d'alcools et/ou de solvants à partir d'une charge de biomasse, dans lequel on effectue les étapes suivantes :

- a) on effectue une étape de prétraitement par mise en contact et chauffage de la charge de biomasse avec de l'eau et un composé basique ou acide, de manière à obtenir un substrat prétraité,

- b) on extrait un flux liquide du substrat prétraité de manière à obtenir un flux liquide et un substrat appauvri en liquide,
- c) on mélange au moins une partie du flux liquide obtenu à l'étape b) avec un agent de neutralisation du pH de manière à obtenir un flux liquide comportant l'agent de neutralisation du pH,
- d) on mélange le flux liquide comportant l'agent de neutralisation du pH avec le substrat prétraité obtenu à l'étape a) ou avec le substrat prétraité appauvri en liquide obtenu à l'étape b) de manière à obtenir un substrat comportant des sucres.

10 Selon l'invention, à l'étape b), on peut extraire le flux liquide du substrat prétraité obtenu à l'étape a) de manière à obtenir un substrat appauvri en liquide et ledit flux liquide, et à l'étape d), on peut mélanger le flux liquide comportant l'agent de neutralisation du pH avec le substrat appauvri en liquide obtenu à l'étape b) de manière à obtenir le substrat neutralisé comportant des sucres. Dans ce cas, on peut extraire un deuxième flux liquide du substrat  
15 comportant des sucres obtenu à l'étape d), et à l'étape c) on peut mélanger la partie du flux liquide obtenu à l'étape b) et au moins une partie du deuxième flux liquide avec un agent de neutralisation du pH de manière à obtenir ledit flux liquide comportant l'agent de neutralisation du pH. De plus, on peut effectuer une fermentation alcoolique d'une deuxième partie du deuxième flux liquide au moyen d'un microorganisme alcooligène.

20 Alternativement, selon l'invention, à l'étape b), on peut extraire le flux liquide du substrat comportant des sucres obtenu à l'étape d) de manière à obtenir un substrat appauvri en liquide et ledit flux liquide, et à l'étape d), on peut mélanger le flux liquide comportant l'agent de neutralisation du pH avec le substrat prétraité obtenu à l'étape a). Dans ce cas, on peut  
25 effectuer une fermentation alcoolique d'une deuxième partie du flux liquide au moyen d'un microorganisme alcooligène.

Selon l'invention, ledit composé peut être basique et, dans ce cas, l'agent de neutralisation du pH est acide. Alternativement, ledit composé peut être acide et, dans ce cas, l'agent de  
30 neutralisation du pH est basique.

Le composé acide ou basique et l'agent de neutralisation du pH peuvent être indépendamment choisi parmi : hydroxyde de potassium, hydroxyde de sodium, ammoniacque, acide sulfurique, acide chlorhydrique, acide nitrique, acide acétique, acide  
35 formique.

Selon l'invention, on peut en outre effectuer les étapes suivantes :

- e) on met en contact le substrat comportant des sucres avec une enzyme cellulolytique et/ou hémicellulolytique de manière à obtenir un hydrolysate comportant un résidu solide et une phase liquide contenant des sucres,
- f) on effectue une fermentation alcoolique de l'hydrolysate au moyen d'un microorganisme alcooligène de manière à obtenir un vin fermenté,
- g) on effectue une étape de séparation et purification du vin fermenté de manière à obtenir au moins un flux purifié comportant de l'alcool et/ou un solvant.

La charge de biomasse peut comporter au moins l'un des éléments suivants : du bois, des plantes issues de cultures dédiées, des déchets ligno-cellulosiques agricoles, des résidus de l'industrie de transformation des matériaux ligno-cellulosiques

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mieux compris et apparaîtront clairement à la lecture de la description faite ci-après en se référant aux dessins parmi lesquels :

- la figure 1 est une représentation schématique d'un premier mode de réalisation du procédé suivant l'invention,
- la figure 2 est une représentation schématique d'un deuxième mode de réalisation du procédé suivant l'invention.

On désigne sous l'abréviation "MS" les matières sèches (solides et solubles) présentes dans un milieu. Le taux de matières sèches (ou "Total Solids") est déterminé selon la méthode ASTM E1756-01 qui consiste en une perte de masse à 105°C.

En référence aux figures 1 et 2, une charge de biomasse C est amenée dans l'unité de prétraitement P par l'intermédiaire du conduit 1.

La charge de biomasse peut être composée de bois, de pailles ou de rafles de maïs, de produits de cultures forestières dédiées, de résidus de plantes alcooligènes, sucrières (par exemple canne à sucre ou betterave) et céréalières (par exemple maïs, blé...), de produits et résidus de l'industrie papetière et des produits de transformation des matériaux ligno-cellulosiques. La charge peut être composée d'environ 35 à 50 % de cellulose, de 20 à 30 % d'hémicellulose et de 15 à 25 % de lignine.

Un flux de composé acide ou basique A et un flux d'eau W nécessaires sont respectivement amenés dans l'unité de prétraitement P par l'intermédiaire des conduits 2 et 3 afin d'y réaliser une réaction d'hydrolyse en milieu acide ou basique. Dans l'unité P, la charge de biomasse C est mise en contact et mélangé avec l'eau W et le composé A dans un réacteur. L'unité P de prétraitement peut mettre en œuvre une action mécanique, créée par exemple au moyen d'une extrudeuse de type bi-vis ou d'une défibreuse.

Dans le cas d'un agent de neutralisation acide, le composé A peut être choisi parmi de l'acide sulfurique, de l'acide chlorhydrique, de l'acide nitrique, de l'acide acétique ou de l'acide formique. Dans le cas d'un agent de neutralisation basique, le composé A peut être choisi parmi de l'hydroxyde de potassium, de l'hydroxyde de sodium, de l'ammoniaque.

5 Lors de l'étape de prétraitement dans l'unité P, on effectue au moins une étape de chauffage du mélange de biomasse C, d'eau W et du composé A dans un réacteur. L'eau W peut être introduite sous forme de vapeur. Le rôle du prétraitement est de rendre la cellulose accessible aux enzymes en déstructurant la matrice lignocellulosique. On évacue de l'unité P un substrat prétraité. Selon le type de prétraitement, acide ou basique, mis en œuvre, le  
10 substrat prétraité est acide ou basique.

Selon un premier mode de réalisation, on réalise un prétraitement alcalin dans l'unité P. Par exemple, dans l'unité P, on peut mettre en œuvre un prétraitement au sulfate de sodium, encore appelé procédé Kraft, classiquement utilisé dans les procédés de production de produits papetiers, dit Kraft ou "pâte au sulfate", à l'issue duquel on obtient des pâtes  
15 papetières. Le prétraitement chimique alcalin réalisé dans l'unité P peut également être un prétraitement par explosion des fibres à l'ammoniac, encore appelé prétraitement AFEX (Ammonia Fiber Explosion) ou prétraitement par percolation utilisant de l'ammoniaque avec recycle, encore appelé prétraitement ARP (Ammonia Recycle Percolation).

Le procédé au sulfate de sodium ou procédé Kraft est basé sur l'utilisation de soude et de  
20 sulfate de sodium. Le traitement chimique des copeaux de bois se fait à 150-175°C pendant une durée de 1 à 7 heures en fonction du substrat utilisé. Les pâtes papetières kraft sont produites à partir des biomasses les plus variées, mais plus particulièrement depuis les espèces arborescentes résineuses (softwood tels que les épicéas ou les pins) ou feuillues (hardwood tels que les eucalyptus) ou encore les déchets lignocellulosiques agricoles (paille  
25 de blé, riz, etc.). Elles sont partiellement délignifiées au moyen de cuissons à haute température et en présence de soude. Cette délignification est contrôlée par les paramètres opératoires des réacteurs. La cuisson est réalisée dans un réacteur vertical, où les copeaux descendent par gravité et rencontrent les diverses liqueurs de cuisson. Le sulfure de sodium est préparé directement à partir de sulfate de sodium par combustion. Lors de la cuisson, le  
30 sulfure de sodium est hydrolysé en soude, en NaHS et en H<sub>2</sub>S. Les différents composés soufrés présents réagissent avec la lignine pour donner des thiolignines plus facilement solubles. La liqueur appliquée aux copeaux est appelée liqueur blanche. La liqueur extraite du réacteur ou lessiveur contenant les composés éliminés de la paroi est appelée liqueur noire. A l'issue de ce prétraitement alcalin, on aboutit à la production d'un substrat prétraité,  
35 enrichi en cellulose puisqu'il contient entre 60 et 90% de cellulose et entre 5 et 20% d'hémicellulose.

Le procédé ARP (Ammonia Recycle Percolation) est un procédé de prétraitement utilisant de l'ammoniaque avec recyclage. Ce type de procédé est notamment décrit par Kim et al.,

2003, *Biores. Technol.* 90 (2003) p 39-47. La température élevée de la percolation conduit à une solubilisation partielle à la fois de la lignine et des hémicelluloses, cette solution est ensuite chauffée pour recycler l'ammoniaque et récupérer d'une part la lignine extraite, par exemple pour une valorisation énergétique, et d'autre part les sucres solubles issus des hémicelluloses.

Le procédé AFEX (Ammonia Fiber Explosion) consiste à introduire le substrat lignocellulosique dans un cuiseur à haute pression en présence d'ammoniac, puis de provoquer une détente explosive en sortie du réacteur et de recycler l'ammoniac alors sous forme gazeuse. Ce type de procédé est notamment décrit par Teymouri et al., 2005, *Biores. Technol.* 96 (2005) p.2014-2018. Ce procédé conduit principalement à une déstructuration de la matrice de la biomasse mais il n'y a pas de séparation physique des composés lignine, hémicellulose et cellulose en sortie de traitement.

Selon un deuxième mode de réalisation, on réalise un prétraitement acide dans l'unité P. Par exemple, dans l'unité P, on peut mettre en œuvre un prétraitement de type cuisson à l'acide diluée. Dans ce mode de réalisation la biomasse est mise en contact avec un acide fort dilué dans de l'eau, par exemple l'acide sulfurique, en mettant en œuvre la biomasse à de faibles teneurs en matières sèche, généralement compris entre 5 et 20% de matière sèche. La biomasse, l'acide et l'eau sont mis en contact dans un réacteur et monté en température, généralement entre 120°C et 200°C. Lors de ce procédé, les composés hémicellulosique sont principalement hydrolysés en sucres, permettant de déstructurer la matrice lignocellulosique. A l'issue de ce prétraitement acide, on aboutit à la production d'un substrat prétraité solide, enrichi en cellulose et en lignine ainsi qu'une fraction liquide enrichie en sucres.

Le procédé nommé "explosion vapeur", ou "SteamEx" ou "Steam Explosion" selon la terminologie anglo-saxonne, est réalisé en milieu acide. C'est un procédé dans lequel la biomasse lignocellulosique est mise en contact avec un acide dilué, par exemple l'acide sulfurique, dans un réacteur à faible temps de séjour, généralement compris entre 2 et 15 minutes et à des températures modérées, généralement entre 120°C et 200°C. En sortie de du réacteur, la biomasse est détendue dans un récipient séparateur gaz / solide afin de produire une biomasse prétraitée à haute matière sèche, généralement comprise entre 20 et 70% de matière sèche.

Afin de neutraliser le substrat prétraité issu de l'unité P par le conduit 4, c'est-à-dire amener le pH du substrat prétraité proche de la neutralité, de préférence entre 4 et 8, de façon très préférée entre 4,5 et 7, on effectue une opération de neutralisation du pH du substrat prétraité. Selon l'invention, la neutralisation est effectuée en deux étapes : on ajoute un agent de neutralisation dans un flux liquide qui a été extrait du substrat prétraité issu de l'unité P et on mélange le substrat avec le flux liquide dans lequel on a préalablement ajouté

l'agent de neutralisation. Selon un premier mode de réalisation représenté par la figure 1, l'extraction du flux liquide est réalisée avant de mélanger le substrat avec le flux liquide comportant l'agent de neutralisation. Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention représenté par la figure 2, l'extraction du flux liquide est réalisée après avoir mélangé le substrat avec le flux liquide comportant l'agent de neutralisation.

En référence à la figure 1, on effectue une étape Ex1 d'extraction du liquide contenu dans le substrat prétraité circulant dans le conduit 4. L'extraction de liquide est effectuée dans l'unité Ex1, qui peut mettre en œuvre l'une des techniques suivantes : centrifugation, essorage ou pressage, filtration, décantation, tricotage, etc.

L'extraction dans l'unité Ex1 permet de générer un flux liquide évacué par le conduit 13. Le substrat prétraité restant après l'étape d'extraction, c'est-à-dire le substrat prétraité appauvri en liquide, est évacué de l'unité Ex1 par le conduit 12.

La fraction liquide est ensuite envoyée par le conduit 13 dans une étape de mélange avec un agent de neutralisation. La fraction liquide circulant dans le conduit 13 et l'agent de neutralisation B amené par le conduit 14 sont mélangés dans l'unité M. Le mélange peut être réalisé dans une enceinte agitée, par exemple à l'aide d'un mélangeur statique ou toute autre technique de mélange.

L'agent de neutralisation B est choisi pour neutraliser le substrat prétraité. Par exemple si le substrat prétraité est acide, on peut utiliser les composés suivants : hydroxyde de potassium, hydroxyde de sodium, ammoniac etc. Si le substrat prétraité est basique, on peut utiliser les composés suivants : acide sulfurique, acide chlorhydrique, acide nitrique, acide acétique, acide formique etc. L'agent de neutralisation B peut être introduit dans l'enceinte M sous forme liquide par exemple en solution aqueuse, ou sous forme solide par exemple en poudre, en granulés ou en billes.

Le flux d'agent de neutralisation B introduit dans l'unité M est déterminé de manière à neutraliser l'ensemble du substrat prétraité 4.

L'unité M permet de produire un flux liquide neutralisé, composé de la fraction liquide du substrat prétraité ainsi que l'agent de neutralisation B.

Le flux liquide neutralisé est envoyé dans l'unité N par l'intermédiaire du conduit 15, où il est mis en contact avec le restant de substrat prétraité 12. Par exemple, la mise en contact dans l'unité N peut être réalisée de la manière suivante : agitation dans une cuve, percolation ou toute autre technique de mélange liquide / solide.

Le mélange du substrat prétraité avec le flux liquide neutralisé dans l'unité N permet de produire un substrat neutralisé évacué par le conduit 6.

Le fait d'utiliser le flux liquide extrait du substrat prétraité pour diluer l'agent de neutralisation puis d'incorporer ce flux liquide au substrat prétraité permet d'améliorer grandement

l'homogénéisation dans l'unité N par l'utilisation d'un volume de liquide important sans créer de dilution.

Le substrat neutralisé 6 peut être directement envoyé par le conduit 7 à l'unité d'hydrolyse enzymatique.

5 Alternativement, le substrat neutralisé évacué par le conduit 6 est soumis de façon optionnelle à une étape d'extraction de liquide dans l'unité Ex2 de manière à produire un flux liquide évacué par le conduit 10 vers l'unité de fermentation F2 et une fraction solide évacué par le conduit 7 vers l'unité d'hydrolyse enzymatique H.

10 En cas de mise en œuvre de l'unité Ex2, on peut prélever, via le conduit 18, une portion ou la totalité de la fraction liquide obtenue en effectuant la deuxième étape d'extraction dans l'unité Ex2. Par exemple la fraction liquide prélevée par le conduit 18 peut consister entre 5% et 100% volumique du flux liquide 10. La portion de flux liquide est introduite dans l'unité de mélange M pour diluer de l'agent de neutralisation B dans une phase liquide, afin de faciliter la mise en contact de flux liquide neutralisé avec le substrat prétraité et, donc, d'améliorer  
15 l'homogénéisation du support neutralisé.

En référence à la figure 2, on envoie le substrat prétraité issu de l'unité P dans l'unité de mise en contact N avec un flux liquide neutralisé comportant un agent de neutralisation.

20 Le flux liquide neutralisé est introduit dans l'unité N par l'intermédiaire du conduit 17. Dans l'unité N le flux liquide neutralisé est mis en contact avec le substrat prétraité issu de l'unité P par le conduit 4. Dans ce mode de réalisation, le substrat prétraité issu de l'unité P est directement introduit dans l'unité N, sans subir d'opération d'extraction de liquide. Par exemple, la mise en contact dans l'unité N peut être réalisée de la manière suivante : agitation dans une cuve, percolation ou toute autre technique de mélange liquide / solide.

25 Le mélange du substrat prétraité avec le flux liquide comportant l'agent de neutralisé dans l'unité N permet de produire un substrat neutralisé évacué par le conduit 6.

Le substrat neutralisé 6 est soumis à une étape d'extraction de liquide dans l'unité Ex3 de manière à produire une fraction liquide évacuée par le conduit 10 et une fraction solide évacuée par le conduit 7 vers l'unité d'hydrolyse enzymatique H.

30 Selon l'invention, on prélève, via le conduit 16, une portion, ou la totalité, du flux liquide obtenu en effectuant l'étape d'extraction dans l'unité Ex3. La portion de flux liquide prélevée par le conduit 16 peut consister entre 5% et 100% volumique du flux liquide 10.

35 La portion du flux liquide 10 est ensuite envoyée par le conduit 16 dans une unité de mélange M avec un agent de neutralisation B. La fraction liquide circulant dans le conduit 16 et l'agent de neutralisation B circulant dans le conduit 5 sont mélangés dans l'unité M.

L'unité M permet de produire un flux liquide neutralisé, composé de la fraction liquide du substrat prétraité ainsi que l'agent de neutralisation B du pH.

Le flux liquide comportant l'agent de neutralisation du pH est envoyé dans l'unité N par l'intermédiaire du conduit 17, où il est mis en contact avec le restant de substrat prétraité arrivant par le conduit 4. Ainsi, la portion de la fraction liquide circulant dans le conduit 16 est introduit dans l'unité de mélange M pour améliorer la dilution de l'agent de neutralisation B

5 dans une phase liquide, afin de faciliter la mise en contact de flux liquide neutraliser avec le substrat prétraité dans l'unité N et, donc, d'améliorer l'homogénéisation du support neutralisé, tout en limitant la distribution du substrat prétraité.

La mise en œuvre des unités N et M, ainsi que le choix de l'agent de neutralisation du mode de réalisation décrit en référence à la figure 2 peuvent être réalisés selon les mêmes critères

10 que ceux énoncés lors de la description du mode de réalisation de la figure 1.

En référence aux figures 1 et 2, l'hydrolyse enzymatique est réalisée dans l'unité H en mettant en contact, dans un réacteur, des enzymes E via le conduit 8 avec le substrat prétraité arrivant par le conduit 7.

15 Les enzymes E sont produites par un microorganisme, par exemples des champignons appartenant aux genres *Trichoderma*, *Aspergillus*, *Penicillium* ou *Schizophyllum*, ou les bactéries anaérobies appartenant par exemple au genre *Clostridium*. Les enzymes produites par ces microorganismes contiennent notamment les cellulases et les hémicellulases, adaptées à l'hydrolyse poussée de la cellulose et des hémicelluloses.

20 Dans l'unité H, les conditions de l'hydrolyse enzymatique, principalement le taux de matière sèche du mélange à hydrolyser et la quantité d'enzymes utilisée, sont choisies de telle façon que l'on obtienne une solubilisation de la cellulose, c'est-à-dire le taux de transformation de la cellulose en sucre, comprise entre 20% et 99% poids, de préférence entre 30% et 95% poids (le taux de transformation de cellulose en sucre est égale à la quantité en poids de

25 cellulose transformé en sucre par rapport à la quantité totale de cellulose introduite dans l'unité H). L'eau nécessaire dans l'unité H est ajoutée par un conduit (non représenté sur les figures 1 et 2). Le taux de matière sèche souhaité dans l'unité H est généralement compris entre 5% et 45% poids, de préférence entre 8% et 35% poids.

L'hydrolyse enzymatique dans l'unité H est préférentiellement réalisée à pH compris entre 4 et 6 et à une température comprise entre 30°C et 60°C, de préférence entre 40°C et 60°C.

L'hydrolysat, c'est-à-dire le produit de la réaction d'hydrolyse enzymatique, est évacué de l'unité H par le conduit 9 pour être introduit dans l'unité de fermentation alcoolique F1.

Dans l'unité F1, l'hydrolysat est mis en contact avec un ou plusieurs micro-organismes de fermentation. Les sucres fermentescibles sont ainsi transformés en alcools et/ou solvants

35 par les micro-organismes. L'étape de fermentation dans l'unité F1 peut être réalisée à une température comprise entre 30°C et 35°C. A l'issue de l'étape de fermentation, on obtient un moût de fermentation, évacué par le conduit 21 de l'unité F1, comprenant des matières en

suspension et une phase liquide dans laquelle se trouve le ou les produits recherchés (alcools et/ou solvants).

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, les étapes d'hydrolyse enzymatique et de fermentation alcoolique sont réalisées dans deux réacteurs H et F1, comme représenté sur les figures 1 et 2. Ce mode de réalisation est couramment nommé SHF ou "Separated Hydrolysis and Fermentation".

Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, les étapes d'hydrolyse enzymatique et de fermentation alcoolique sont réalisées simultanément dans un même réacteur. Ce mode de réalisation est couramment nommé SSF ou "Simultaneous Saccharification and Fermentation". La température dans le réacteur peut être comprise entre 30°C et 45°C.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, l'étape de fermentation alcoolique peut permettre la fermentation simultanée de différents type de sucres. Ce mode de réalisation est couramment nommé SSCF ou "Simultaneous Saccharification and CoFermentation". La température dans le réacteur peut être comprise entre 30°C et 45°C.

Le moût issu de l'unité F1 de fermentation est introduit par le conduit 21 dans une unité de séparation SP qui permet de séparer le moûts en différents produits : l'alcool ou le solvant évacué par le conduit 22, une vinasse liquide, contenant des sucres non fermentés, évacuée par le conduit 23 et un résidu solide, couramment nommé marc, évacué par le conduit 24, comportant la cellulose, de l'hémicellulose qui n'ont pas été hydrolysées et de la lignine.

L'unité de séparation SP peut mettre en œuvre différentes techniques de séparation, par exemple séparation par distillation, décantation, centrifugation, filtration.

Dans le cas où, dans le procédé de la figure 1, on prélève seulement une portion du flux liquide 10 de l'unité d'extraction Ex2 par le conduit 18 ou dans le cas où, dans le procédé de la figure 2, on prélève seulement une portion du flux liquide 10 de l'unité d'extraction Ex3 par le conduit 16, la portion restante de flux liquide peut être introduite dans l'unité de fermentation F2 ou peut être envoyé dans une autre unité extérieur au procédé.

Dans le cas où la portion restante de flux liquide est introduit dans l'unité F2, le flux liquide est mis en contact dans l'unité F2 avec un ou plusieurs micro-organismes de fermentation des pentoses et des hexoses. Les sucres fermentescibles sont ainsi transformés en alcools et/ou solvants par les micro-organismes. L'étape de fermentation dans l'unité F2 peut être réalisée à une température comprise entre 30°C et 45°C. A l'issue de l'étape de fermentation, on obtient un moût de fermentation, contenant le ou les produits recherchés (alcools et/ou solvants).

35

## EXEMPLES

Les exemples ci-après illustrent l'invention, sans en limiter la portée.

Dans les exemples, la matière sèche MS correspond à la matière sèche d'origine organique.

### Exemple 1 (non conforme à l'invention)

- 5 On met en œuvre le procédé selon la figure 1, sans les unités d'extraction Ex1 et Ex2. Dans cet exemple, l'agent de neutralisation B est dilué dans un flux d'eau liquide extérieur au procédé. Afin de garantir un bon mélange du flux prétraité 4 avec l'agent de neutralisation 15, l'opération de neutralisation N est effectuée en milieu dilué, généralement inférieur à 15% de matière sèche MS afin de garantir la bonne diffusion de l'agent de neutralisation dans la phase liquide.
- 10 Le tableau suivant résume les flux mis en jeu. On note que 100kg/h d'eau ont été ajoutés au procédé pour obtenir un marc neutralisé à faible MS (11%).

| N° flux           | 4              | 15                   | 6               |
|-------------------|----------------|----------------------|-----------------|
| Description       | Marc prétraité | Agent neutralisation | Marc neutralisé |
| Solide (kg/h)     | 15             |                      | 15              |
| MS soluble (kg/h) | 7              |                      | 7               |
| Eau (kg/h)        | 78             | 100                  | 178             |
| Base (kg/h)       | -              | 10                   |                 |
| pH                | 1,4            |                      | 5               |
| MS                | 22%            |                      | 11%             |

### 15 Exemple 2 (conforme à l'invention)

- On met en œuvre le procédé selon la figure 1, en mettant en œuvre l'étape d'extraction dans l'unité Ex1, mais pas l'étape d'extraction dans l'unité Ex2. La mise en place d'une extraction Ex1 permet d'obtenir un flux liquide 13 à faible teneur en matière sèche MS permettant d'homogénéiser correctement l'agent de neutralisation B en le dispersant dans la phase
- 20 liquide. Une fois l'agent de neutralisation correctement homogénéisé, le flux liquide neutralisé peut être mélangé avec le marc sans provoquer de dilution du procédé comme le montre le tableau 2.

| N° flux           | 4              | 13          | 12          | 14                      | 15                      | 6               |
|-------------------|----------------|-------------|-------------|-------------------------|-------------------------|-----------------|
| Description       | Marc prétraité | Jus extrait | Marc pressé | Agent de neutralisation | Agent de neutralisation | Marc neutralisé |
| Solide (kg/h)     | 15             | 0           | 15          | 0                       | 0                       | 15              |
| MS soluble (kg/h) | 7              | 5           | 2           | 0                       | 5                       | 7               |
| Eau (kg/h)        | 78             | 56          | 22          | 0                       | 56                      | 78              |
| Base (kg/h)       | 0              | 0           | 0           | 10                      | 10                      |                 |
| pH                | 1,4            | 1,4         | 1,4         |                         |                         | 5               |
| MS                | 22%            | 8%          | 44%         |                         | 8%                      | 22%             |

La mise en œuvre du procédé selon l'invention a ici permis l'économie de 100kg/h d'eau par rapport à l'exemple 1.

### Exemple 3 (conforme à l'invention)

5 On met en œuvre le procédé selon la figure 2. Dans ce mode de réalisation, le liquide nécessaire à la neutralisation du flux prétraité 4 est obtenu par pressage dans l'unité Ex2 du flux 6 obtenu après ladite opération de neutralisation dans l'unité N. Cette mise en œuvre avec recyclage de liquide en amont du procédé permet de réaliser l'opération de neutralisation N à des teneurs en matière sèche MS plus faible qu'avec la mise en œuvre de la figure 1 sans pour autant devoir ajouter de l'eau extérieure au procédé. Cette mise en œuvre permet un avantage supplémentaire en facilitant la mise en œuvre de la neutralisation dans l'unité N, notamment en permettant la mise en œuvre d'une agitation moins perfectionnée possible à faible teneur en matière sèche MS.

10 Le tableau 3 montre un exemple de mise en œuvre selon la figure 2. Le recyclage de jus neutralisé 16 à l'étape de neutralisation N permet de réaliser l'opération N à 16% de manière sèche MS contre 22% de matière sèche MS dans l'exemple 2, sans pour autant provoqué une dilution des flux dans le procédé. L'agent de neutralisation B est ajouté via le conduit 5 au flux 16 recyclé pour obtenir une bonne homogénéisation de l'agent de neutralisation dans la phase liquide. Le flux obtenu 17 est ensuite mis en œuvre à l'étape N. La neutralisation a donc lieu à faible teneur en matière sèche MS (16%) sans ajout d'eau supplémentaire.

| N° flux           | 4              | 17                      | 6               | 10             | 7           | 16             | 5                       |
|-------------------|----------------|-------------------------|-----------------|----------------|-------------|----------------|-------------------------|
| Description       | Marc prétraité | Agent de neutralisation | Marc neutralisé | Jus neutralisé | Marc pressé | Jus neutralisé | Agent de neutralisation |
| Solide (kg/h)     | 15             | 0                       | 15              | 0              | 15          | 0              | 0                       |
| MS soluble (kg/h) | 7              | 6,9                     | 13,9            | 11,5           | 2,4         | 6,9            | 0                       |
| Eau (kg/h)        | 78             | 78                      | 156             | 130            | 26          | 78             | 0                       |
| Base (kg/h)       | 0              | 10                      | 0               | 0              | 0           | 0              | 10                      |
| pH                | 1,4            |                         | 5               | 5              | 5           | 5              |                         |
| MS                | 22%            | 8%                      | 16%             | 8%             | 40%         | 8%             |                         |

## REVENDEICATIONS

- 5 1) Procédé de production de sucres et éventuellement d'alcools et/ou de solvants à partir d'une charge de biomasse, dans lequel on effectue les étapes suivantes :
- a) on effectue une étape de prétraitement par mise en contact et chauffage de la charge de biomasse avec de l'eau et un composé basique ou acide, de manière à obtenir un substrat prétraité,
- 10 b) on extrait un flux liquide du substrat prétraité obtenu à l'étape a) de manière à obtenir un flux liquide et un substrat appauvri en liquide,
- c) on mélange au moins une partie du flux liquide obtenu à l'étape b) avec un agent de neutralisation du pH de manière à obtenir un flux liquide comportant l'agent de neutralisation du pH,
- 15 d) on mélange le flux liquide comportant l'agent de neutralisation du pH avec le substrat appauvri en liquide obtenu à l'étape b) de manière à obtenir un substrat comportant des sucres ayant un pH compris entre 4 et 8
- procédé dans lequel
- on extrait un flux liquide (dit deuxième flux) dudit substrat obtenu à l'étape d), et
- 20 -à l'étape c) on mélange une partie dudit flux avec la partie du flux liquide obtenu à l'étape b) et avec ledit agent de neutralisation du pH de manière à obtenir ledit flux liquide comportant l'agent de neutralisation du pH
- on effectue une fermentation alcoolique d'une partie dudit deuxième flux liquide au moyen d'un microorganisme alcooligène.
- 25 2) Procédé selon la revendication 1 dans lequel à l'étape a), ledit composé est basique et dans lequel l'agent de neutralisation du pH est acide.
- 30 3) Procédé selon l'une des revendications 1 à 2 dans lequel à l'étape a), ledit composé est acide et dans lequel l'agent de neutralisation du pH est basique.
- 35 4) Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le composé acide ou basique et l'agent de neutralisation du pH sont indépendamment choisis parmi : hydroxyde de potassium, hydroxyde de sodium, ammoniac, acide sulfurique, acide chlorhydrique, acide nitrique, acide acétique, acide formique.

5) Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel on effectue en outre les étapes suivantes :

5 e) on met en contact le substrat comportant des sucres avec une enzyme cellulolytique et/ou hémicellulolytique de manière à obtenir un hydrolysate comportant un résidu solide et une phase liquide contenant des sucres,

f) on effectue une fermentation alcoolique de l'hydrolysate au moyen d'un microorganisme alcooligène de manière à obtenir un vin fermenté,

g) on effectue une étape de séparation et purification du vin fermenté de manière à obtenir au moins un flux purifié comportant de l'alcool et/ou un solvant.

10

6) Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel la charge de biomasse comporte au moins l'un des éléments suivants : du bois, de plantes issues de cultures dédiées, des déchets ligno-cellulosiques agricoles, des résidus de l'industrie de transformation des matériaux ligno-cellulosiques.

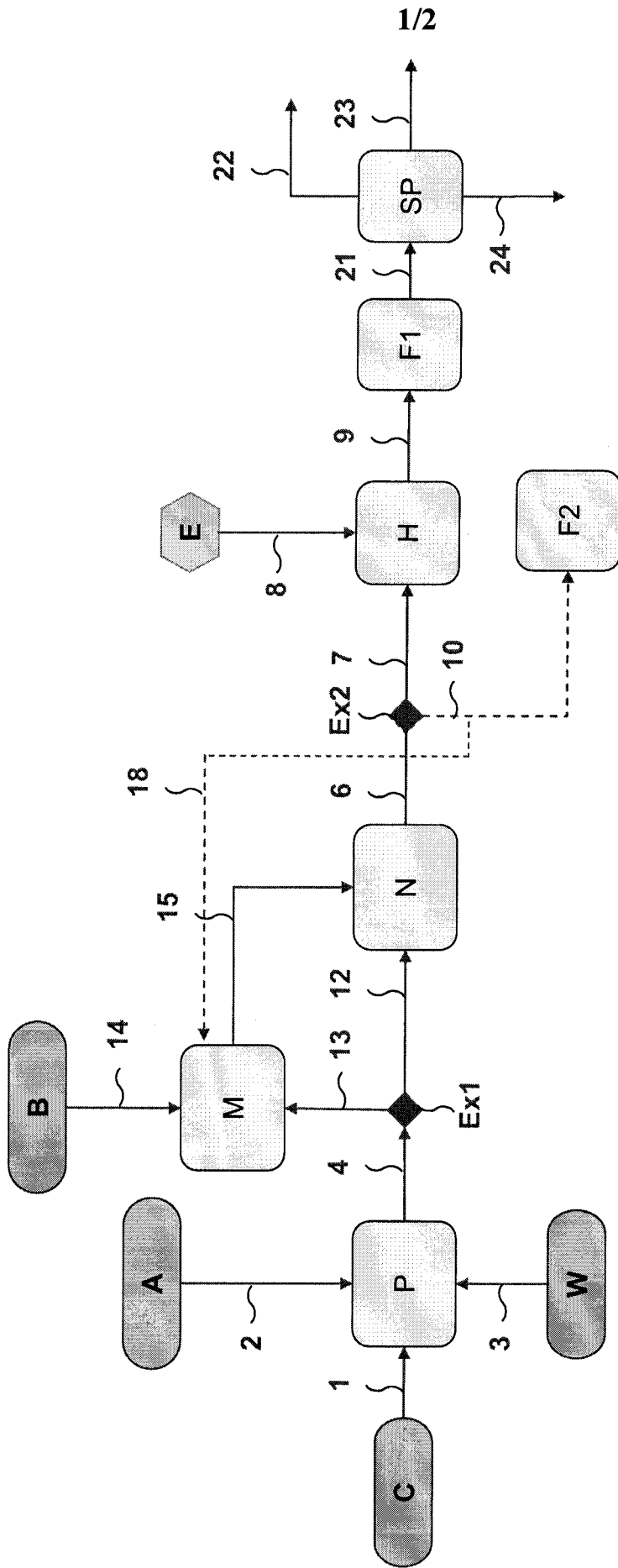


FIG.1

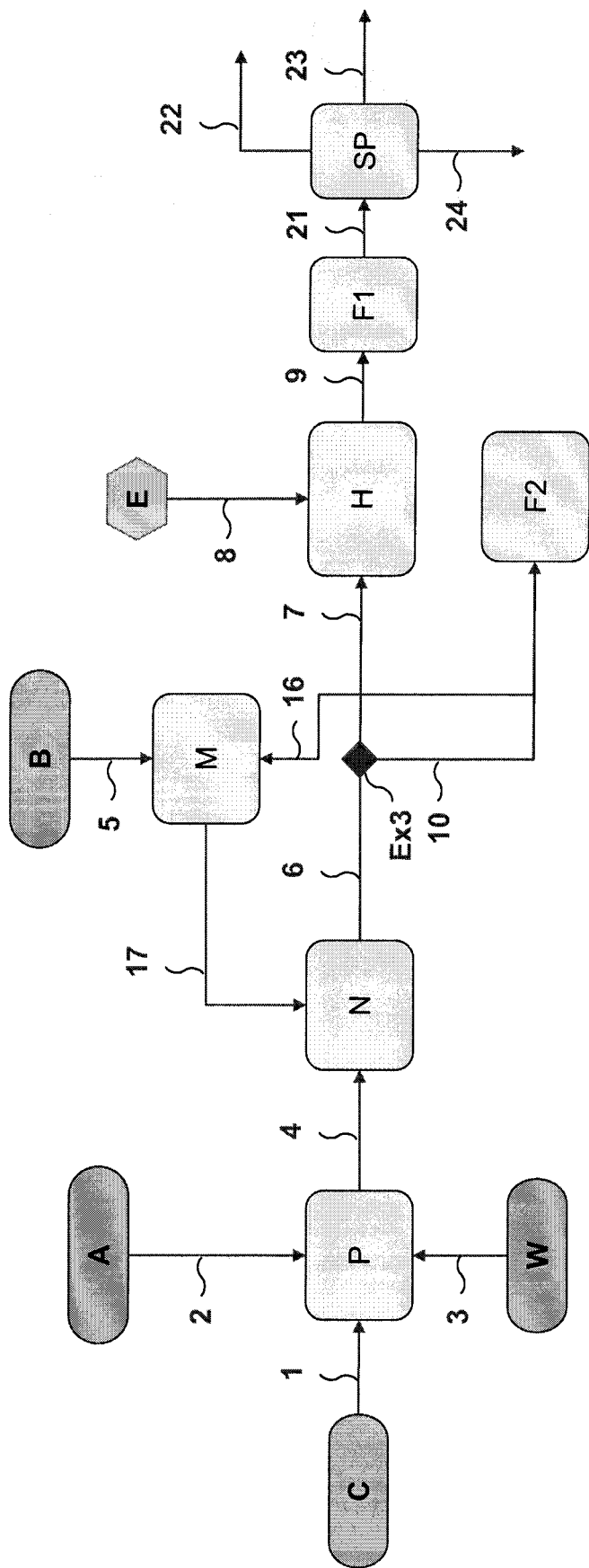


FIG.2

# 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

T.Q. LAN ET AL: "High titer ethanol production from SPORL-pretreated lodgepole pine by simultaneous enzymatic saccharification and combined fermentation", BIORESOURCE TECHNOLOGY, vol. 127, 9 octobre 2012 (2012-10-09), pages 291-297, XP055074338, ISSN: 0960-8524, DOI: 10.1016/j.biortech.2012.09.111

D Humbird ET AL: "Process Design and Economics for Biochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass to Ethanol / Dilute-Acid Pretreatment and Enzymatic Hydrolysis of Corn Stover", Technical Report NREL/TP-5100-47764, 1 mai 2011 (2011-05-01), pages i-ix, 1-136, a, XP055074410, USA  
Extrait de l'Internet: URL:[http://www.nrel.gov/docs/fy11osti/4776\\_4.pdf](http://www.nrel.gov/docs/fy11osti/4776_4.pdf) [extrait le 2013-08-07]

WO 2010/130889 A2 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]; ROPARS MARCEL [FR]; AYMARD CAROLINE [FR];) 18 novembre 2010 (2010-11-18)

WO 2012/134626 A2 (NOVOZYMES NORTH AMERICA INC [US]; GASPAR ARMINDO RIBEIRO [US]; HIGGINS) 4 octobre 2012 (2012-10-04)

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

EDWARD W JENNINGS ET AL: "Conditioning of dilute-acid pretreated corn stover hydrolysate liquors by treatment with lime or ammonium hydroxide to improve conversion of sugars to ethanol", BIORESOURCE TECHNOLOGY, ELSEVIER BV, GB, vol. 102, no. 2, 6 août 2010 (2010-08-06), pages 1240-1245, XP028371545, ISSN: 0960-8524, DOI: 10.1016/J.BIORTECH.2010.08.024 [extrait le 2010-08-12]

PINAR KARAGÖZ ET AL: "Alkaline peroxide pretreatment of rapeseed straw for enhancing bioethanol production by Same Vessel Saccharification and Co-Fermentation", BIORESOURCE TECHNOLOGY, ELSEVIER BV, GB, vol. 104, 21 octobre 2011 (2011-10-21), pages 349-357, XP028351205, ISSN: 0960-8524, DOI: 10.1016/J.BIORTECH.2011.10.075 [extrait le 2011-11-04]

US 2012/064574 A1 (TOKUYASU KEN [JP] ET AL) 15 mars 2012 (2012-03-15)

K L Kadam: "Bioethanol production technologies: economics, environmental impact, and policy issues" In: "Wealth from Waste: Trends and Technologies (3rd edition)", 1 janvier 2011 (2011-01-01), The energy and resources institute, XP055074363, ISBN: 978-8-17-993424-1 page i, iv, 149, 150,

A Aden ET AL: "Lignocellulosic biomass to ethanol process design and economics utilizing co-current dilute acid prehydrolysis and enzymatic hydrolysis for corn stover", NREL technical report NREL/TP-510-32438, 1 juin 2002 (2002-06-01), page i-iii, 20-36, XP055074470, Extrait de l'Internet: URL:[http://www.nrel.gov/docs/fy02osti/3243\\_8.pdf](http://www.nrel.gov/docs/fy02osti/3243_8.pdf) [extrait le 2013-08-07]

LLOYD T A ET AL: "Combined sugar yields for dilute sulfuric acid pretreatment of corn stover followed by enzymatic hydrolysis of the remaining solids", BIORESOURCE TECHNOLOGY, ELSEVIER BV, GB, vol. 96, no. 18, 1 décembre 2005 (2005-12-01), pages 1967-1977, XP027800609, ISSN: 0960-8524 [extrait le 2005-12-01]

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

NEANT