



(12) **DEMANDE DE BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT APPLICATION**

(13) **A1**

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2020/04/30
 (87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2020/11/12
 (85) Entrée phase nationale/National Entry: 2021/10/29
 (86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2020/050731
 (87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2020/225506
 (30) Priorité/Priority: 2019/05/03 (FR1904684)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C10L 9/08* (2006.01),
C10B 53/02 (2006.01)
 (71) Demandeur/Applicant:
EUROPEENNE DE BIOMASSE, FR
 (72) Inventeurs/Inventors:
MARIN, JEAN-BAPTISTE, FR;
HABAS, THOMAS, FR;
QUINTERO-MARQUEZ, ADRIANA, FR;
MARTEL, FREDERIC, FR
 (74) Agent: GOWLING WLG (CANADA) LLP

(54) Titre : MELANGE DE BIOMASSE VAPOCRAQUEE ET DE LIGNINE POUR LA PRODUCTION DE GRANULE
 (54) Title: MIXTURE OF STEAM-CRACKED BIOMASS AND LIGNIN FOR GRANULE PRODUCTION

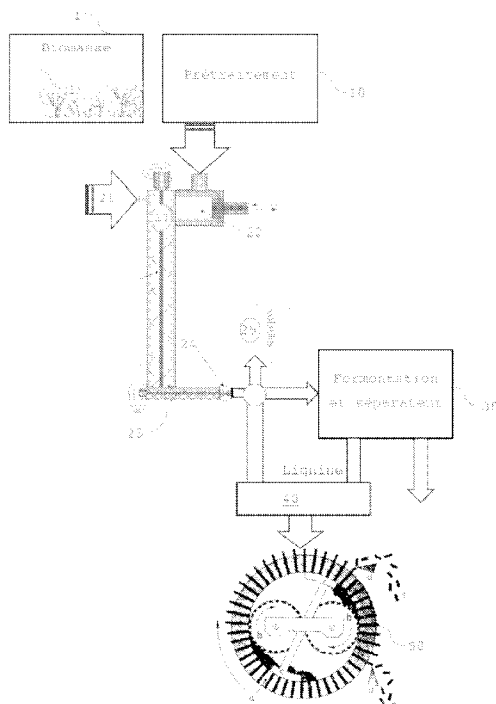


Figure 1

(57) Abrégé/Abstract:

La présente invention se rapport à un procédé de valorisation de biomasse comportant une étape de vapocraquage pour produire un produit combustible granulé caractérisé en ce qu'il comporte une étape de mélange du produit pulvérulent intermédiaire issu du vapocraquage de la biomasse et d'un matériau pulvérulent à haute teneur en lignine, préalablement à ladite étape de granulation.

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international(10) Numéro de publication internationale
WO 2020/225506 A1(43) Date de la publication internationale
12 novembre 2020 (12.11.2020)

WIPO | PCT

(51) Classification internationale des brevets :
C10B 53/02 (2006.01) *C10L 5/44* (2006.01)
C10L 9/08 (2006.01)(72) Inventeurs : **MARIN, Jean-Baptiste** ; 39 rue Jussieu,
75005 PARIS (FR). **HABAS, Thomas** ; 55 rue Albert,
75013 PARIS (FR). **QUINTERO-MARQUEZ, Adriana** ;
Ibis rue de Verdun, 78110 LE VESINET (FR). **MARTEL,**
Frédéric ; 14 rue Chabaud, 51100 REIMS (FR).(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2020/050731(74) Mandataire : **BREESE, Pierre** ; IP TRUST, 2 rue de Cli-
chy, 75009 Paris (FR).(22) Date de dépôt international :
30 avril 2020 (30.04.2020)

(25) Langue de dépôt : français

(81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de*
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR,
KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1904684 03 mai 2019 (03.05.2019) FR(71) Déposant : **EUROPEENNE DE BIOMASSE** [FR/FR] ;
12 rue de la Chaussée d'Antin, 75009 PARIS (FR).

(54) Title: MIXTURE OF STEAM-CRACKED BIOMASS AND LIGNIN FOR GRANULE PRODUCTION

(54) Titre : MELANGE DE BIOMASSE VAPOCRAQUEE ET DE LIGNINE POUR LA PRODUCTION DE GRANULE

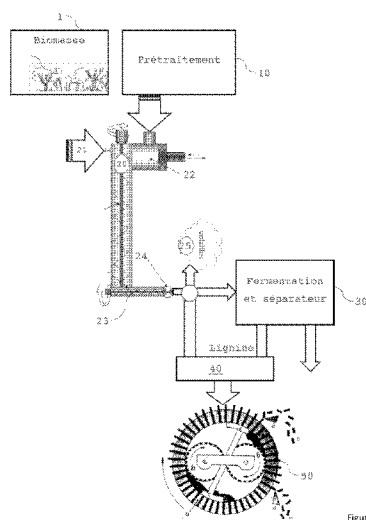


Figure 1

1 Biomass
10 Pretreatment
25 Volatile material
30 Fermentation and separator
40 Lignin

(57) Abstract: The present invention relates to a biomass upgrading process comprising a steam-cracking step for producing a granulated combustible product, characterized in that it comprises, prior to said granulation step, a step of mixing the intermediate pulverulent product resulting from the steam-cracking of the biomass and a pulverulent material having a high lignin content.

(57) Abrégé : La présente invention se rapport à un procédé de valorisation de biomasse comportant une étape de vapocraquage pour produire un produit combustible granulé caractérisé en ce qu'il comporte une étape de mélange du produit pulvérulent intermédiaire issu du vapocraquage de la biomasse et d'un matériau pulvérulent à haute teneur en lignine, préalablement à ladite étape de granulation.

[Suite sur la page suivante]



WO 2020/225506 A1

WO 2020/225506 A1 

SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2(h))

**MELANGE DE BIOMASSE VAPOCRAQUEE ET DE LIGNINE POUR LA
PRODUCTION DE GRANULE**

La présente invention concerne le domaine de la valorisation de biomasse lignocellulosique, notamment pour la production de combustibles de type « granulés noirs » (« black pellets » en anglais) à haut pouvoir calorifique.

Domaine technique

La transformation de biomasse lignocellulosique (bois, résidus agricoles, coproduits de l'agriculture et de l'agro-industrie) en un composé dense énergétiquement, transportable et facilement stockable permettrait de développer et consolider une filière industrielle d'énergie stationnaire (biocombustible utilisé en un point fixe, le foyer, contrairement aux biocarburants) et de réduire les impacts environnementaux (émission CO₂ fossile, avec une biomasse sans fertilisants ni phytosanitaires).

Les granulés noirs sont des cylindres résistant à la dégradation par l'humidité de 1 à 3 cm de long présentant une bonne résistance mécanique permettant un stockage et une manipulation semblable à celle du charbon. Sa combustion génère peu de cendres, avec un pouvoir calorifique inférieur (PCI) proche de 18 à 20 à joules/gramme de matière sèche.

Les granulés noirs sont produits à partir de biomasse lignocellulosique soumise à un traitement thermique, suivi d'une dépressurisation brutale permettant de fournir un matériau à l'épreuve de l'eau lors de la mise en forme pour la production de granulés ou de briquettes. La matière première est en fait explosée à la vapeur, ce qui libère des particules plus fines, permettant au matériau d'avoir une cohésion forte lors de la phase d'agrégation ou de moulage.

Etat de la technique

On connaît dans l'état de la technique le brevet européen EP2373767B1 décrivant un procédé discontinu de fabrication de granulés noirs à partir d'un matériau contenant de la lignine.

Ce procédé comprend les étapes consistant à :

(a) faire passer le matériau contenant de la lignine ayant une teneur en humidité relative de 0 à 20 % en poids dans un réacteur ;

(b) chauffer le matériau contenant de la lignine à 180 à 235 °C en injectant de la vapeur dans le réacteur ;

(c) maintenir le matériau dans le réacteur à la température atteinte pendant 1 à 12 minutes afin de ramollir le matériau et de libérer de la lignine ;

(d) réduire la pression dans le réacteur en au moins une étape ; et

(e) former le matériau traité pour former des pastilles ou des briquettes.

Le matériau contenant de la lignine est un matériau lignocellulosique, un matériau comprenant du bois, du bambou, de la bagasse, de la paille ou de l'herbe, sous forme de copeaux d'une longueur de 25 mm. La dernière réduction de pression du réacteur a lieu de manière soudaine par explosion de vapeur de sorte que le matériau soit défibré.

Le brevet international WO2019/054913A1 divulgue un procédé de production de pâte permettant la production de pastilles ou briquettes de combustible à partir de bois. Le procédé comprend un traitement thermique continu de l'écorce à une pression et une température élevées en utilisant de la vapeur avant la

granulation. Le traitement thermique peut être effectué à une pression de 5 à 30 bars, ou de préférence de 15 à 25 bars, et peut être effectué à une température de 150 à 240 ° C. Il peut être effectué pendant moins de 25 minutes, ou mieux encore moins de 15 minutes.

Il a également été décrit dans le brevet américain US 2015/361367A1 un procédé de fabrication de pellet à partir de biomasse, composé à la fois de biomasse non transformée issue d'un sous-système d'enrichissement comprenant une étape de vapocraquage, et à la fois de biomasse transformée issue d'un sous-système de granulation.

Finalement, le brevet américain US2018/334630A1 concerne un procédé pour produire un sol modifié à partir de biomasse brute. Le procédé comprend une étape d'enrichissement du matériau à la vapeur puis une étape de vapocraquage.

Inconvénients de l'art antérieur

Les solutions de l'art antérieur pour produire des granulés noirs (black pellet en anglais) sont prometteuses. Toutefois, elles présentent des limites, notamment la quantité d'énergie apportée par volume de granulé, qui bien que supérieure à la biomasse sous forme de plaquettes ou au granulé blanc ou white pellet, est encore inférieure de 30 à 40% au charbon pour le même volume ou poids.

De plus, l'enrichissement par la lignine est connu de l'art antérieur au travers de mélange de biomasse issue d'étape de procédés différents ou encore de lignine n'étant pas issue de la biomasse traitée après l'étape de vapocraquage.

Solution apportée par l'invention

Afin de remédier à ces inconvénients, la présente invention concerne selon son acception la plus générale un procédé de valorisation de biomasse comportant une étape de vapocraquage pour produire un produit combustible granulé caractérisé en ce qu'il comporte une étape de mélange du produit pulvérulent intermédiaire issu du vapocraquage de la biomasse et d'un matériau pulvérulent à haute teneur en lignine, préalablement à ladite étape de granulation.

Avantageusement le procédé de valorisation de biomasse comporte une étape de vapocraquage pour produire un produit intermédiaire pulvérulent, ce procédé étant caractérisé en ce qu'il comporte :

- un premier traitement chimique ou biochimique dudit produit intermédiaire issu du vapocraquage pour produire d'une part un composé chimique ou biochimique et d'autre part de la lignine
- un second traitement par mélange dudit produit intermédiaire et de la lignine obtenue au moins en partie par le premier traitement
- une étape de granulation du mélange obtenu à l'issue du second traitement.

Ainsi, l'invention concerne un procédé de valorisation de biomasse comportant une étape de vapocraquage pour produire un produit combustible granulé comportant une étape de mélange du produit pulvérulent intermédiaire issu du vapocraquage de la biomasse et d'un matériau pulvérulent à haute teneur en lignine, préalablement à ladite étape de granulation et caractérisé en ce qu'il comporte une étape de vapocraquage pour produire un produit intermédiaire pulvérulent et en ce qu'il comporte :

- une étape de vapocraquage pour produire une biomasse vapocraquée dont au moins 50% en poids est mélangée avec la

fraction ligneuse obtenue par traitement chimique ou biochimique de la partie résiduelle de ladite biomasse vapocraquée.

- une étape de granulation dudit mélange.

Un mode de réalisation préféré de la présente invention consiste à utiliser une lignine qui est issue d'un vapocraquage avant le premier traitement.

Cette solution consiste à exploiter un coproduit naturellement présent dans la biomasse, la lignine, qui représente 20% à 30% de sa masse, présentant un pouvoir calorifique unitaire supérieur de plus de 50% de la biomasse initiale, et de nombreuses propriétés d'hydrophobicité et de cohésion, pour enrichir les granulés noirs sans apport de constituants énergétiques additionnels à la biomasse.

On entendra au sens du présent brevet par « matériau à haute teneur en lignine » un matériau contenant au moins 50% de lignine.

Avantageusement, le procédé comporte une étape de mélange de matériau en lignine vapocraquée et de matériau à haute teneur en lignine provenant d'un second traitement, avant ladite étape de granulation.

Selon un exemple de réalisation, ledit matériau à haute teneur en lignine est un coproduit solide de teneur supérieure au taux de lignine contenu dans la biomasse. Un tel matériau peut par exemple présenter un pouvoir calorifique augmenté d'au moins 10% par rapport au pouvoir calorifique de la biomasse initiale.

Selon un exemple de mise en œuvre particulier, ledit matériau à haute teneur est une lignine coproduit du traitement de liqueur noire des industries papetières.

De préférence, on mélange 2 à 30% de matériau à haute teneur en lignine à une quantité complémentaire de biomasse vapocraquée.

Ainsi, le produit combustible granulé selon l'invention présente un pouvoir calorifique élevé du fait de l'enrichissement en lignine, la cohésion entre les deux types de produits pulvérulents étant obtenue grâce au vapocraquage qui modifie la structure de la lignine.

L'invention concerne aussi une installation de valorisation de la biomasse constituée par un vapocraqueur, un poste de granulation et un poste de transformation d'une partie desdits produits vapocraqués pour produire de la lignine, caractérisé en ce qu'il comporte des moyens d'alimentation dudit poste de granulation avec une partie des produits vapocraqués et une partie au moins de la lignine produite par ledit poste de transformation.

Description détaillée d'un exemple non limitatif de
l'invention

La présente invention sera mieux comprise à la lecture de la description détaillée d'un exemple non limitatif de l'invention qui suit, se référant aux dessins annexés où :

- [Fig. 1] La figure 1 représente une vue schématique de l'invention.

Principe général de l'invention

La figure 1 représente le schéma de principe d'une installation pour la mise en œuvre de l'invention.

Il met en œuvre un procédé de production de pastilles ou briquettes (aussi appelées « black pellets ») à partir de biomasse contenant de la lignine, comprenant les étapes consistant à :

(a) prétraiter la biomasse (1) dans un équipement (10) pour procéder à une réduction en particules de quelques centimètres cubes, et éventuellement procéder à un séchage partiel, pour présenter la forme de poussière, sciures, copeaux, éclats, copeaux de cellulose, écailles, rognures ou chutes.

(b) faire passer la biomasse ainsi prétraitée dans un réacteur (20) pour chauffer les particules de biomasse dans à une température de 180 à 235 °C en injectant de la vapeur (21) dans le réacteur (20). Une première chambre d'alimentation (22) entraîne la biomasse vers une chambre de réaction (20) contenant une vis sans fin ou permettant le passage par gravité et entraînant la matière hydrolysée dans le réacteur à la température atteinte pendant 1 à 12 minutes afin de ramollir le matériau et de libérer de la lignine, jusqu'à une zone de sortie (23) munie d'une vanne (24), permettant l'extraction de la biomasse vapocraquée après passage dans une zone de moindre pression.

Optionnellement une partie des effluents gazeux (25) sont récupérés pour une valorisation additionnelle.

On procède à la sortie de ce réacteur (20) à une séparation, une partie de la biomasse vapocraquée étant introduite dans un second réacteur (30) assurant un traitement pour extraire des composés à valeur ajoutée, par exemple des sucres polymériques

(cellulose et hémicellulose) ou des sucres tels que le glucose ou le xylose, et d'autre part un coproduit riche en lignine.

Ce coproduit riche en lignine est mélangé avec la biomasse vapocraquée dans un mélangeur (40), puis compressé dans une pression de granulation (50) pour former des granulés de combustible riche en lignine.

Le traitement de vapocraquage a pour effet de déstructurer la matrice des fibres de biomasse ce qui permet la libération plus aisée de monosaccharides fermentescibles.

Il provoque la séparation de la fraction hémicellulosique qui permet d'augmenter l'accessibilité de la fraction cellulosique en créant de larges pores au sein de la structure fibreuse, avec pour conséquence les réactions d'hydrolyse. Il favorise également la réduction de la cristallinité de la cellulose. Différentes études montrent que les traitements thermochimiques ont tendance à augmenter l'indice de cristallinité de la fraction cellulosique, avec pour conséquence une diminution de l'accessibilité du substrat.

Enfin, l'accès aux fibres de cellulose est fortement restreint par la présence de lignine, matrice qui entoure la fraction cellulosique. L'élimination de cette dernière est indispensable pour la réalisation des opérations d'hydrolyse.

L'installation prévoit également la possibilité d'introduire de la lignine provenant d'un site de production distant dans le mélangeur (40) pour enrichir la matière vapocraquée en lignine.

Le but est de produire des combustibles granulés présentant un pouvoir calorifique au moins égal à 5300 kWh/tonne, pour une biomasse initiale à 5000 kWh/tonne.

Le vapocraquage augmente ce pouvoir calorifique en extrayant les molécules volatiles oxygénées pauvres en énergie du résidu solide qui augmente arithmétiquement son pouvoir calorifique,

pour atteindre 5200 à 5400 kWh/tonne dans des conditions économiques acceptables. L'ajout de lignine provenant de coproduit d'une deuxième réaction et présentant un pouvoir calorifique de 7500 kWh/tonne, à hauteur d'environ 2% à 30% en poids permet d'augmenter les qualités des granulés.

Ajout de lignine coproduit de liqueur noire

La lignine mélangée à la biomasse vapocraquée est, selon une variante avantageuse, récupérée à partir des coproduits du traitement de liqueur noire produit dans l'industrie papetière, pour former une phase de lignine liquide.

Trois méthodes de récupération de la lignine à partir de liqueur noire utilisée dans la fabrication du papier sont habituellement utilisées. La première méthode, mise en œuvre dans les années 1940 à proximité d'une usine kraft hôte située à Charleston (Caroline du Sud), permet de produire de la lignine en poudre présentant l'inconvénient d'une haute teneur en sel. Le sel crée des problèmes de concentration élevée de cendres dans les fours. De plus, des teneurs élevées en cendres peuvent affecter négativement les propriétés des applications de chimie verte contenant de la lignine. Néanmoins, un mélange de 2 à 5% de cette lignine avec le résultat du vapocraquage permet d'enrichir le pouvoir calorifique sans inconvénients notables.

La deuxième méthode, mise au point depuis les années 1990, est utilisée dans une usine de pâte hôte à Plymouth (Caroline du Nord). Cette seconde méthode produit de la lignine à faible teneur en sel pouvant être utilisée comme carburant. Une troisième méthode, mise au point au cours des dix dernières années, commence par l'installation de production dans une usine de pâte à papier à Hinton, en Alberta.

Les trois technologies utilisent l'acide sulfurique comme acide fort, qui produit des taux importants de sulfate de sodium sous

forme de flux de saumure. Pour récupérer le sodium, le sulfate de sodium doit être incorporé dans le système de récupération de papeterie, en ajoutant à la charge de soufre. Un processus d'extraction de lignine est nécessaire pour ne pas ajouter de soufre à la papeterie.

L'élimination d'une fraction (jusqu'à 30%) de la lignine des liqueurs noires permet aux usines de pâtes et papiers qui ont atteint le débit maximal de leurs chaudières de récupération d'augmenter leur production de la même fraction de lignine retirée et injecté dans le mélangeur (40) pour améliorer les qualités calorifiques de la biomasse vapocraquée.

Revendications

1 - Procédé de valorisation de biomasse comportant une étape de vapocraquage pour produire un produit combustible granulé comportant une étape de mélange du produit pulvérulent intermédiaire issu du vapocraquage de la biomasse et d'un matériau pulvérulent à haute teneur en lignine, préalablement à ladite étape de granulation caractérisé en ce qu'il comporte une étape de vapocraquage pour produire un produit intermédiaire pulvérulent et en ce qu'il comporte :

- une étape de vapocraquage pour produire une biomasse vapocraquée dont au moins 50% en poids est mélangée avec la fraction ligneuse obtenue par traitement chimique ou biochimique de la partie résiduelle de ladite biomasse vapocraquée.
- une étape de granulation dudit mélange

2 - Procédé de préparation de granules ayant un pouvoir calorifique unitaire supérieur de plus de 10% de la biomasse initiale comportant une étape de préparation de poudre par vapocraquage suivi par une étape de granulation caractérisé en ce qu'il comporte une étape de mélange de matériau pulvérulent vapocraqué et de matériau contenant au moins 50% de lignine provenant d'un second traitement, avant ladite étape de granulation.

3 - Procédé de préparation de granules ayant un pouvoir calorifique unitaire supérieur de plus de 10% de la biomasse initiale selon la revendication 2, caractérisé en ce que ledit matériau à contenant au moins 50% de lignine est un coproduit solide de teneur supérieure au taux de lignine contenu dans la biomasse.

4 - Procédé de préparation de granules ayant un pouvoir calorifique unitaire supérieur de plus de 10% de la biomasse initiale selon l'une des revendications 2 ou 3, caractérisé en ce que l'on mélange 2 à 30% de matériau contenant au moins 50% de lignine à une quantité complémentaire de biomasse vapocraquée.

5 - Installation de valorisation de la biomasse constituée par un vapocraqueur (20), un poste de granulation (50) et un poste de transformation (30) d'une partie desdits produits vapocraqués pour produire de la lignine, caractérisé en ce qu'il comporte des moyens d'alimentation (40) dudit poste de granulation (50) avec une partie des produits vapocraqués et une partie au moins de la lignine produite par ledit poste de transformation (30).

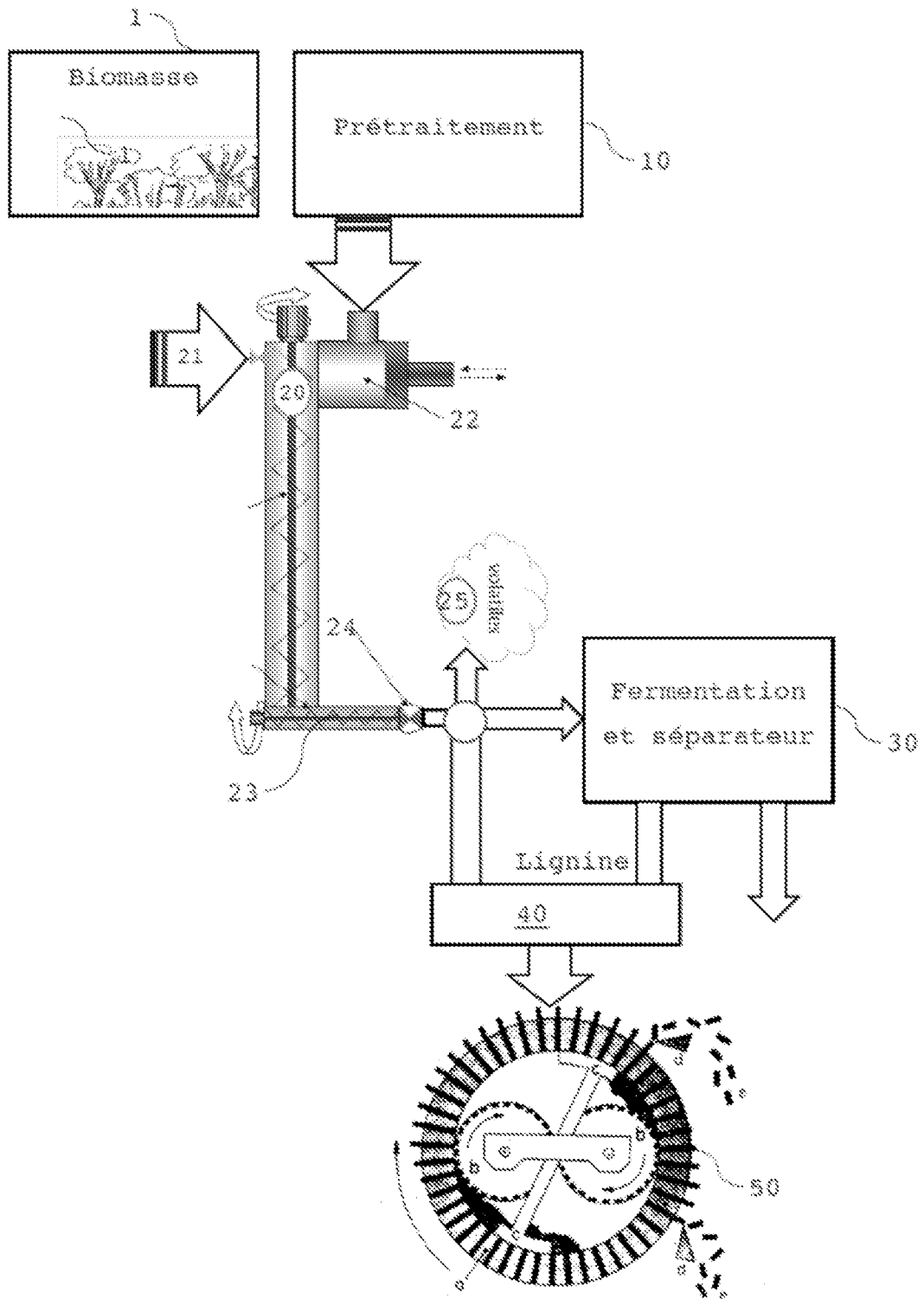


Figure 1

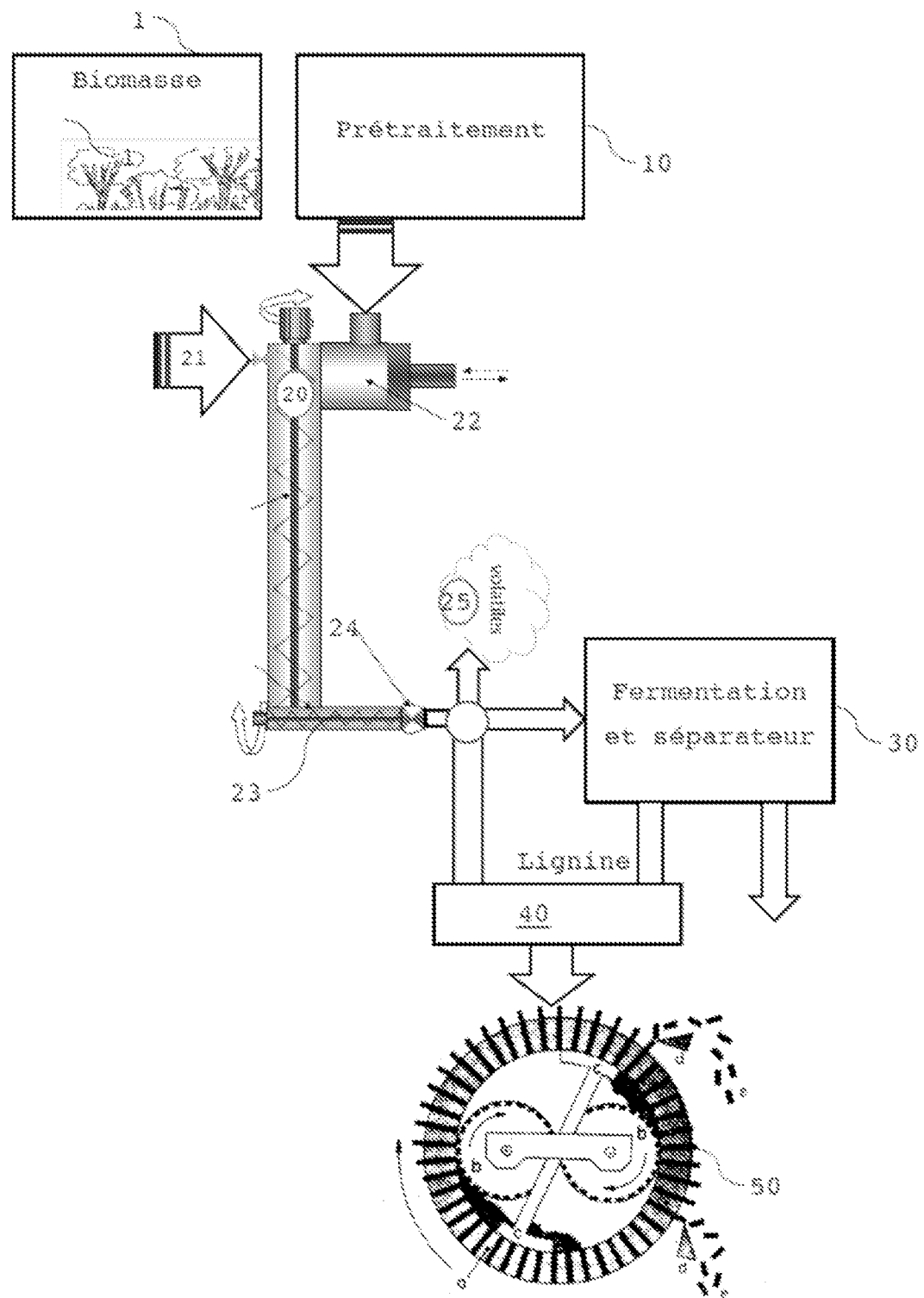


Figure 1