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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

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

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/207200 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C12R 1/00 (2006.01) *B01J 29/18* (2006.01)
C12P 7/02 (2006.01) *B01J 29/40* (2006.01)
C12P 7/52 (2006.01) *B01J 29/65* (2006.01)
C10G 1/00 (2006.01) *B01J 23/08* (2006.01)
C10G 1/08 (2006.01) *B01J 23/745* (2006.01)
C10B 53/02 (2006.01) *B01J 23/06* (2006.01)
B01J 29/08 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2017/060547

(22) Date de dépôt international :
03 mai 2017 (03.05.2017)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1654895 31 mai 2016 (31.05.2016) FR

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

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

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

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

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING BTX AND ALCOHOLS BY CATALYTIC PYROLYSIS OF BIOMASS AND FERMENTATION OF THE GASEOUS PYROLYSIS EFFLUENT

(54) Titre : PROCEDE DE PRODUCTION DE BTX ET D'ALCOOLS PAR PYROLYSE CATALYTIQUE DE BIOMASSE ET FERMENTATION DE L'EFFLUENT GAZEUX DE PYROLYSE

(57) Abstract: A process is described for producing BTX and alcohols from biomass, comprising a) catalytic pyrolysis of said biomass in a fluidized-bed reactor producing a gaseous pyrolysis effluent, b) separating said gaseous pyrolysis effluent into at least one BTX fraction and a gaseous effluent comprising at least carbon monoxide and carbon dioxide, c) sending all of the gaseous effluent comprising at least carbon monoxide and carbon dioxide resulting from the separating step b) into a fermentation step producing a liquid fermentation stream comprising at least one stream comprising at least one oxygenated compound chosen from alcohols containing 2 to 6 carbon atoms, diols containing 2 to 4 carbon atoms, acid alcohols containing 2 to 4 carbon atoms, carboxylic acids containing 2 to 6 carbon atoms, aldehydes containing 2 to 12 carbon atoms, ketones containing 3 to 12 carbon atoms and esters containing 2 to 12 carbon atoms, alone or as a mixture, d) separating said fermentation stream obtained on conclusion of step c) into at least said stream comprising at least one oxygenated compound, an aqueous fraction, and an unreacted gaseous effluent, e) recycling at least part of said unreacted gaseous effluent into the catalytic pyrolysis step a).

(57) Abrégé : On décrit un procédé de production de BTX et d'alcools à partir de biomasse comprenant a) la pyrolyse catalytique de ladite biomasse dans un réacteur en lit fluidisé produisant un effluent gazeux de pyrolyse; b) la séparation dudit effluent gazeux de pyrolyse en au moins une fraction BTX et un effluent gazeux comprenant au moins du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone, c) l'envoi de la totalité de l'effluent gazeux comprenant au moins du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone issu de l'étape b) de séparation dans une étape de fermentation produisant un flux liquide fermentaire comprenant au moins un flux comprenant au moins un composé oxygéné choisi parmi les alcools ayant 2 à 6 atomes de carbones, les diols ayant 2 à 4 atomes de carbone, les acides alcools ayant 2 à 4 atomes de carbone, les acides carboxyliques ayant 2 à 6 atomes de carbones, les aldéhydes ayant 2 à 12 atomes de carbone, les cétones ayant 3 à 12 atomes de carbone et les esters ayant 2 à 12 atomes de carbone, seuls ou en mélange, d) la séparation dudit flux fermentaire obtenu à l'issue de l'étape c) en au moins ledit flux comprenant au moins un composé oxygéné, une fraction aqueuse, et un effluent gazeux non réagi, e) le recycle d'au moins une partie dudit effluent gazeux non réagi, dans l'étape a) de pyrolyse catalytique.

WO 2017/207200 A1

[Suite sur la page suivante]

(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))*

PROCEDE DE PRODUCTION DE BTX ET D'ALCOOLS PAR PYROLYSE CATALYTIQUE DE BIOMASSE ET FERMENTATION DE L'EFFLUENT GAZEUX DE PYROLYSE

Domaine technique

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

Art antérieur

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

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

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

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

Résumé et intérêt de l'invention

L'invention concerne un procédé de production de BTX et d'alcools à partir de biomasse comprenant au moins les étapes suivantes :

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

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

Un avantage de la présente invention est donc de fournir un procédé de production à la fois de BTX et de composés oxygénés et en particulier d'alcools, à partir de biomasse, permettant d'obtenir un rendement amélioré en BTX par rapport à l'art antérieur, par la mise en œuvre d'une étape de pyrolyse catalytique de biomasse couplée à une étape de fermentation de la totalité de l'effluent gazeux comprenant du CO et du CO_2 produit et séparé après l'étape de pyrolyse catalytique.

Un autre avantage de la présente invention réside dans le fait que l'effluent gazeux incondensable non réagi dans l'étape de fermentation est séparé du flux de liquide fermentaire obtenu et recyclé dans l'étape de pyrolyse catalytique présente une pression partielle d'hydrocarbure plus élevé par rapport à l'art antérieur ce qui permet d'améliorer la production de BTX dans l'étape de pyrolyse catalytique .

Un autre avantage d'un mode de réalisation préféré de la présente invention est donc de fournir un procédé permettant à la fois la production d'une coupe BTX et d'un flux de composés oxygénés et de préférence d'alcools tels que l'éthanol et/ou le butanol, au moins une partie dudit flux de composés oxygénés produit par fermentation étant utilisée pour augmenter le rendement en BTX, augmentant ainsi la flexibilité du procédé selon l'invention.

Un autre avantage de la présente invention réside également dans l'optimisation de la valorisation du carbone issu de la biomasse, en particulier en intermédiaire chimique tels que les BTX, mais également en base pour biocarburant et en bio-alcool à haute valeur ajoutée.

Un autre avantage de la présente invention est de fournir un procédé optimisé de production d'une coupe BTX en ce que l'effluent gazeux comprenant du CO et du CO_2 produit par pyrolyse catalytique et utilisé comme charge de l'étape fermentaire est soutiré de l'étape de pyrolyse catalytique à une température et une pression compatible à son utilisation directe dans une étape de fermentation, sans étape de compression intermédiaire. L'effluent gazeux comprenant du CO et du CO_2 produit par pyrolyse catalytique présente également une composition compatible à son utilisation dans une étape fermentaire.

Description détaillée de l'invention

Conformément à l'invention, le procédé de production de BTX et d'alcools à partir de biomasse une étape a) de pyrolyse catalytique de ladite biomasse dans un réacteur en lit fluidisé produisant un effluent gazeux de pyrolyse.

Etape a) de pyrolyse catalytique

Des exemples de réacteurs à lit fluidisé peuvent être trouvés dans Howard, R. J. (1989). «Principes de la technologie à lit fluidisé et des applications." New York, Adam Higler de N.Y.; Tavoulareas, S. (1991) Combustion Technology. ** Annual Reviews Inc ** 16, 25-27. et

Trambouze, P., et Euzen, J. (2004). "Réacteurs chimiques: De la conception à l'opération." (R. Bonormo, Trans.). Paris: Editions Technip.

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

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

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

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

La biomasse lignocellulosique peut être constituée de bois, de déchets agricole ou de déchets végétaux. D'autres exemples non limitatifs de matière biomasse lignocellulosique sont les résidus d'exploitation agricole (paille, tige de maïs...), les résidus d'exploitation forestière (produits de première éclaircie), les produits d'exploitation forestière, les cultures dédiées (taillis à courte rotation), les résidus de l'industrie agro-alimentaire, les déchets organiques ménagers, les déchets des installations de transformation du bois, les bois usagés de construction, du papier, recyclé ou non.

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

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

lignocellulosique à pyrolyser est une taille de particules suffisante pour passer à travers un tamis de 1 mm jusqu'à une taille de particules suffisante pour passer à travers un tamis de 30 mm.

De préférence, la biomasse à pyrolyser est avantageusement chargée dans un compartiment d'entraînement ou transport pneumatique de manière à être entrainée dans le lit fluidisé par un fluide d'entrainement. De préférence, le fluide d'entrainement utilisé est de l'azote gazeux. Cependant, il est également envisagé que d'autres fluides d'entrainement non oxydants peuvent être utilisés. De préférence, le gaz de pyrolyse produit au cours du processus peut être recyclé et utilisé comme fluide d'entraînement. Ledit gaz de pyrolyse est principalement constitué d'un effluent gazeux, incondensable, comprenant au moins du monoxyde de carbone (CO), et du dioxyde de carbone (CO_2) et comprenant également avantageusement des oléfines légères comprenant de 2 à 4 atomes de carbone, produites lors de l'étape a). De cette manière, le coût de la réalisation de la pyrolyse peuvent être considérablement réduits. La biomasse peut être chargée dans une trémie d'alimentation ou un autre dispositif qui permet d'amener la biomasse dans le compartiment d'entraînement dans une quantité appropriée. De cette manière, une quantité constante de biomasse est délivrée dans le compartiment d'entraînement.

Le fluide d'entrainement transporte avantageusement la biomasse à partir du compartiment d'entraînement dans le lit fluidisé à travers un tube d'alimentation. Typiquement, le tube d'alimentation est refroidi pour maintenir la température de la biomasse à un niveau requis avant son entrée dans le lit fluidisé. Le tube d'alimentation peut être refroidi par chemisage du tube, typiquement avec une chemise refroidie par air ou refroidi par liquide. Cependant, il est également envisagé que le tube d'alimentation ne soit pas refroidi.

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

En fonction du catalyseur utilisé et les produits de réaction désirés, la température mise en œuvre dans l'étape a) de pyrolyse catalytique peut être ajustée. Dans certains modes de réalisation, l'étape de pyrolyse catalytique est mise en œuvre à une température comprise entre 400 et 1000°C, de préférence entre 400 et 650 °C, de préférence entre 450 et 600 °C et de préférence entre 450 et 590 °C. en particulier, c'est le catalyseur provenant de l'étape de régénération qui permet d'assurer ces gammes de température du réacteur.
L'étape a) de pyrolyse est également avantageusement mise en œuvre a une pression absolue comprise entre 0,1 et 0,5 MPa et à une vvh comprise entre 0,01 et 10 h^{-1}, de préférence entre 0,01 et 5 h^{-1}, de manière préférée entre 0,1 et $3h^{-1}$ et de manière très préférée entre 0,1 et $3h^{-1}$.

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

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

Etape b) de séparation

Conformément à l'invention, le procédé comprend une étape b) de séparation dudit effluent gazeux de pyrolyse en au moins une fraction BTX et un effluent gazeux comprenant au moins du monoxyde de carbone (CO) et du dioxyde de carbone (CO_2).
Avantageusement, outre la fraction liquide BTX et l'effluent gazeux, incondensable, comprenant au moins du monoxyde de carbone (CO) et du dioxyde de carbone (CO_2), l'étape b) de séparation permet également de séparer une coupe liquide comprenant majoritairement des composés présentant un nombre d'atomes de carbone supérieur à 9, c'est-à-dire au moins 50% poids de composés en C9+ et de l'eau.
Ledit effluent gazeux, incondensable, comprenant au moins du monoxyde de carbone (CO), et du dioxyde de carbone (CO_2) comprend également avantageusement des oléfines légères comprenant de 2 à 4 atomes de carbone.

Le catalyseur coké ainsi que la biomasse non convertie usuellement dénommée « char » sont avantageusement soutirés du réacteur et envoyés de préférence dans un stripper de manière à éliminer les hydrocarbures potentiellement adsorbés et ainsi éviter leur combustion dans le régénérateur et ce par mise en contact avec un gaz choisi parmi la vapeur d'eau, un gaz inerte tel que par exemple de l'azote et au moins une partie de la coupe gazeuse incondensable riche en CO et CO_2 issue du fractionnement de l'effluent gazeux issu de l'étape de pyrolyse catalytique.

Ledit catalyseur coké et le char, éventuellement strippés, sont avantageusement envoyés dans un régénérateur où coke et char sont brûlés par ajout d'air ou d'oxygène.
Le catalyseur ainsi régénéré est avantageusement recyclé dans le réacteur de l'étape de pyrolyse catalytique afin de subir un autre cycle.

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

Le procédé selon l'invention comprenant au moins une étape de pyrolyse catalytique d'une charge biomasse produit donc un effluent gazeux comprenant au moins une fraction liquide BTX et un effluent gazeux comprenant au moins du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone.
Le procédé permet également d'obtenir en plus de la coupe BTX, une fraction liquide plus lourde, majoritairement aromatique appelée « coupe C9+ » qui peut avantageusement être valorisée dans un procédé extérieur au procédé selon l'invention.

Etape c) de fermentation

Conformément à l'invention, le procédé comprend une étape d'envoi de la totalité de l'effluent gazeux comprenant au moins du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone issu de l'étape b) de séparation dans une étape c) de fermentation produisant un flux liquide fermentaire comprenant au moins un flux comprenant au moins un composé oxygéné choisi parmi les alcools ayant 2 à 6 atomes de carbones, les diols ayant 2 à 4 atomes de carbone, les acides alcools ayant 2 à 4 atomes de carbone, les acides carboxyliques ayant 2 à 6

atomes de carbones, les aldéhydes ayant 2 à 12 atomes de carbone, les cétones ayant 3 à 12 atomes de carbone et les esters ayant 2 à 12 atomes de carbone, seuls ou en mélange.

L'effluent gazeux comprenant au moins du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone issu de l'étape b) de séparation comprend généralement une teneur en monoxyde de carbone (CO) avantageusement comprise entre 0,6 et 50% en poids de CO, et de préférence entre 10 et 40% massique et une teneur en CO_2 comprise entre 0,5 et 40% massique et de préférence entre 10 et 30% massique, les pourcentage étant exprimé en pourcentage massique par rapport à la masse totale dudit effluent gazeux.
Par ailleurs, ledit effluent gazeux comprend également généralement de l'hydrogène, des gaz légers en C1-C4, des oléfines et peut également contenir une faible teneur en impuretés aromatiques telles que par exemple en benzène et en toluène.
La teneur en impuretés aromatiques peut avantageusement être diminuée en jouant sur les conditions opératoires de l'étape de pyrolyse catalytique ainsi que sur le taux de recycle renvoyé au réacteur.
L'effluent gazeux comprenant du CO et du CO_2 produit par pyrolyse catalytique présente une composition compatible à son utilisation dans une étape fermentaire.

Par ailleurs, l'effluent gazeux comprenant au moins du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone issu de l'étape b) de séparation utilisé comme charge de l'étape fermentaire d) est soutirée de l'étape a) de pyrolyse catalytique à une température et une pression compatible à son utilisation directe dans une étape de fermentation. Le procédé selon l'invention peut nécessiter de comprimer ou décomprimer ledit effluent gazeux pour permettre un meilleur fonctionnement de l'étape fermentaire. Dans un mode préféré, le procédé selon l'invention ne comprend pas d'étape de compression ni de chauffe dudit effluent gazeux comprenant du monoxyde de carbone (CO), et du dioxyde de carbone (CO_2) pour l'amener à des conditions opératoires compatibles avec une étape fermentaire.

L'effluent gazeux comprenant au moins du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone issu de l'étape b) de séparation utilisé comme charge de l'étape fermentaire d) est généralement soutiré à une température comprise entre 20 et 60°C et à une pression comprise entre 0,1 et 0,5 MPa.

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

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

En effet, la capacité de certains microorganismes à se développer sur des substrats gazeux de type monoxide de carbone (CO), dioxide de carbone (CO_2) et/ou hydrogène (H_2) en tant que seule source de carbone a été découvert dès 1903. Un grand nombre d' organismes anaérobies, plus particulièrement les organismes dits « acétogènes », possèdent cette capacité de métaboliser le CO et/ou le couple CO_2/H_2 pour produire diverses molécules finales d'intérêt comme l'acétate, le butyrate, l'éthanol et/ou le n-butanol.

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

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

Par exemple, différents brevets décrivent des souches capables de produire les produits d'intérêt cités précédemment et ce à partir de gaz de synthèse. Parmi les souches acétogènes du genre *Clostridium*, on peut citer le brevet US5173429 décrivant une souche de *Clostridium ljungdahlii* (ATCC 49587) produisant de l'éthanol et de l'acétate. D'autres souches de la même espèce décrites dans les documents WO 2000/68407, EP117309, les brevets US5173429, US5593886 et US6368819, WO1998/00558 et WO2002/08438. Certaines souches *de Clostridium* comme les souches de *Clostridium autoethanogemim* (DSM 10061 et DSM 19630) décrites dans les documents WO2007/117157 et WO2009/151342, *Clostridium ragsdalei* (P11, ATCC BAA-622) décrites dans le brevet US7704723 ou encore *Clostridium carboxidivorans* (ATCC PTA-7827) décrits dans la demande de brevet US2007/0276447, sont elles aussi capables de produire par fermentation des molécules d'intérêt à partir de gaz (H_2, CO et/ou CO_2)

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

En outre, il doit être entendu que d'autres microorganismes capables d'assimiler l'H_2, le CO (autrement appelés carboxydotrophes) et/ou le CO_2 en tant que source de carbone peuvent également être utilisée dans l'étape c) de la présente invention. L'ensemble des microorganismes cités précédemment sont dits anaérobies, c'est-à-dire incapable de croître en présence d'oxygène. Mais des microorganismes aérobies peuvent également être employés tel que des microorganismes appartenant à l'espèce *Escherichia coli*. Une publication a par exemple démontré la possibilité de réaliser une souche génétiquement modifiée pour exprimer les gènes codant pour les enzymes responsables de l'assimilation du CO (gènes de la voie métabolique de Wood-Ljungdahl afin de produire des molécules d'intérêt, tel que l'isopropanol, à partir d'un intermédiaire métabolique important : l'acetyl CoA (Trawick, J.D.; Burk, M.J.; Burgard, A.P. Microorganisms and Methods for Conversion of Syngas and Other Carbon Sources to Useful Products. Patent WO2010/071697). Burk, M.; Schilling, C.H.; Burgard, A.; Trawick, J.D. Methods and Organisms for Utilizing Synthesis Gas or Other Gaseous Carbon Sources and Methanol. Patent WO2009/094485). D'autres

microorganismes génétiquement modifiés ont été décrits pour produire de l'isopropanol comme par exemple le microorganisme *C. ljungdhalii* (US2012/0252083 ; Lanzatech)

Dans des modes de réalisation préférés, les microorganismes sont choisies parmi *Clostridium autoethanogenum*, *Clostridium ljungdahlii*, *Clostridium aceticum*, *Morella thermoacetica*, *Acetobacterium woodi* et *Alkalibaculum bacchi* pour la production d'éthanol et/ou d'acétate, *Clostridium autoethanogenum*, *Clostridium ljungdahlii* et *C. ragdalei* pour la production de 2,3 Butanediol et *Clostridium carboxidivorans*, *Clostridium drakei*, *Clostridium scatologenes* ou *Butyribacterium methylotrophicum* pour la production de butyrate et de butanol.
Des cultures comprenant un mélange de deux ou plusieurs micro-organismes peuvent être également utilisés.

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

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

La totalité de l'effluent gazeux comprenant au moins du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone issu de l'étape b) de séparation utilisée comme charge de l'étape fermentaire c) est amenée dans le ou les réacteurs de fermentation sous la forme d'un substrat gazeux. Chaque réacteur de fermentation contient un milieu de culture.

De préférence, la concentration requise en substrat gazeux (CO, CO_2, H_2) dans le milieu de culture du ou desdits réacteurs de fermentation est d'au moins 2,5 mmol/L de CO et/ou CO_2.

Ledit effluent gazeux utilisé comme charge de l'étape fermentaire c) est amené dans le ou les réacteurs de fermentation sous la forme d'un substrat gazeux contenant avantageusement une teneur en CO comprise entre 0,6 et 50% en poids de CO, et de préférence entre 10 et 40% massique et une teneur en CO_2 comprise entre 0,5 et 40% massique et de préférence entre 10 et 30% massique, les pourcentage étant exprimé en pourcentage massique par rapport à la masse totale dudit effluent gazeux.
L'effluent gazeux issu de l'étape b) de séparation comprend également avantageusement de l'hydrogène, des gaz légers en C1-C4, des oléfines et peut également contenir une faible teneur en impuretés aromatiques telles que par exemple en benzène et en toluène. La somme de la teneur en éléments composant ledit effluent est égale à 100%.

Selon un mode de réalisation préféré, l'étape fermentaire c) comprend une chaîne de propagation d'une souche acétogène afin de fournir une quantité suffisante de cellules pour inoculer un ou plusieurs réacteurs principaux, ladite chaîne de propagation comprenant : i) l'inoculation de la souche acétogène dans un premier réacteur de propagation fournissant une densité minimale de cellules viables pour un second réacteur de propagation ayant un volume plus important, et ii) la croissance de ladite souche acétogène dans le second réacteur pour fournir une densité de cellules adaptées pour inoculer un troisième réacteur de propagation, le plus important en terme de volume. Si besoin, la chaîne de propagation peut comprendre une nombre de réacteurs de propagation plus important .
L'étape fermentaire comprend également une étape de production dans lequel le processus fermentaire est optimal, c'est-à-dire dans laquelle les molécules d'intérêt dont produites en grande quantité. Le flux comprenant au moins un composé oxygéné tel que revendiqué est donc produit dans ladite étape de production.
De préférence, l'étape de propagation peut être mise en œuvre dans un ou plusieurs réacteurs de propagation du microorganisme, l'ensemble de ces réacteurs étant connecté pour permettre le transfert de la culture microbienne.
Un ou plusieurs réacteurs de « production » dans lequel le processus fermentaire se réalise sont également mis en œuvre.
Les microorganismes ou souches acétogènes sont généralement cultivées jusqu'à ce qu'une densité cellulaire optimale soit obtenue pour inoculer les réacteurs de production. Ce taux d'inoculum peut varier de 0,5 à 75 % ce qui permet d'avoir des réacteurs de production plus grands que les réacteurs de propagation. Ainsi le réacteur de propagation peut être utilisé pour ensemencer plusieurs autres réacteurs de production plus grands.

Dans le cas où l'étape fermentaire comprend une étape de propagation et une étape de production, l'effluent gazeux comprenant du monoxyde de carbone (CO), et du dioxyde de carbone (CO_2) peut avantageusement être introduite dans l'étape fermentaire au niveau des réacteurs de l'étape de production.

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

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

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

Le potentiel d'oxydo-réduction (autrement dit potentiel « redox ») est également un paramètre important à maitriser dans le procédé fermentaire. Le potentiel redox est de préférence inférieur à -450 mV et de préférence compris entre -150 et -250 mV.
Ladite étape fermentaire c) est par ailleurs avantageusement mise en œuvre à une pression comprise entre 0,1 et 0,4 MPa.

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

Le milieu nutritif peut également comprendre des minéraux, des vitamines, des co-facteurs métalliques ou des métaux spécifiques aux metalloenzymes impliqués dans les voies de conversion du gaz en produits d'intérêt. Des milieux nutritifs anaérobies appropriées pour la fermentation de l'éthanol en utilisant le CO et/ou le CO_2 en tant que seule(s) source(s) de carbone sont connus de l'homme de l'art. Par exemple, des milieux appropriés sont décrits dans les brevet US5173429 et US5593886 et WO02/08438, WO2007/115157 et WO2008/115080 ou la publication J.R. Phillips et al. (Bioresource Technology 190 (2015) 114–121).

La composition du milieu nutritif doit permettre une conversion efficace du substrat gazeux en molécule d'intérêt. Cette conversion est avantageusement au minimum de 5 % et elle peut aller jusqu'à 99%, de préférence de 10 à 90 %, et de manière préférée 40 à 70%.
Le milieu nutritif peut contenir au moins une ou plusieurs d'une source d'azote, une ou plusieurs sources de phosphore et une ou plusieurs d'une source de potassium. Le milieu nutritif peut comprendre l'un de ces trois composés, ou toute combinaison des trois, et dans un aspect important, le milieu doit comprendre les trois composés. La source d'azote peut-être choisie parmi le chlorure d'ammonium, le phosphate d'ammonium, le sulfate d'ammonium, le nitrate d'ammonium, et des mélanges de ceux-ci. La source de phosphore peut-être choisie parmi l'acide phosphorique, le phosphate d'ammonium, le phosphate de potassium, et des mélanges de ceux-ci. La source de potassium peut peut-être choisie parmi le chlorure de potassium, le phosphate de potassium, le nitrate de potassium, le sulfate de potassium, et des mélanges de ceux-ci.

Le milieu nutritif peut également comprendre un ou plusieurs métaux comme du fer, du tungstène, du nickel, du cobalt, du magnésium, du soufre et de la thiamine. Le milieu peut

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

L'étape fermentaire c) peut également avantageusement être mise en œuvre comme décrit dans les demandes de brevet WO2007/117157, WO2008/115080, US6340581, US6136577, US 5593886, US5807722 et US5821111.
Comme mentionné précédemment, les conditions opératoires optimales pour effectuer cette étape fermentaire dépendent en partie du ou des microorganisme(s) utilisé(s). Les paramètres les plus importants à contrôler comprennent la pression, la température, le débit de gaz et de liquide, le pH du milieu, le potentiel redox, la vitesse d'agitation et le niveau d'inoculum. Il faut aussi s'assurer que les teneurs en substrats gazeux dans la phase liquide ne soit pas limitatifs. Des exemples de conditions opératoires convenables sont décrites dans les brevets WO02/08438, WO07/117157 et WO08/115080. Le ratio entre l'H_2 et les substrats gazeux CO et CO_2 peut également être important pour contrôler la nature des alcools produits par les microorganismes fermentaires. Dans la demande de brevet WO12/131627, il est par exemple décrit qu'en fonction du taux d'hydrogène il est possible de produire soit de l'éthanol seul, soit de l'éthanol et du 2,3 butanediol si le % d'H_2 est inférieur à 20% (volume). La composition typique du gaz de purge alimentant les réacteurs de production, permettrait avantageusement de produire par du 2,3 butanediol et de l'éthanol par *Clostridium autoethanogenum*.

De manière préférée, la fermentation doit être réalisée à une pression supérieure à la pression ambiante. Une pression supérieure à la pression ambiante permet d'augmenter substantiellement le taux de transfert de gaz dans la phase liquide afin qu'il soit assimilé par le microorganisme en tant que source de carbone. Ce fonctionnement permet notamment

une réduction du temps de rétention (définie comme le volume de liquide dans le bioréacteur divisé par le débit d'écoulement de gaz d'entrée) dans le bioréacteur et donc une meilleure productivité (définie comme le nombre de grammes de molécules d'intérêt produites par litre et par jour de production) du procédé fermentaire. Des exemples d'amélioration de la productivité sont décrits dans le brevet WO02/08438.

Conformément à l'invention, ladite étape fermentaire c) produit un flux liquide fermentaire comprenant au moins un flux comprenant au moins un composé oxygéné choisi parmi les alcools ayant 2 à 6 atomes de carbones, les diols ayant 2 à 4 atomes de carbone, les acides alcools ayant 2 à 4 atomes de carbone, les acides carboxyliques ayant 2 à 6 atomes de carbones, les aldéhydes ayant 2 à 12 atomes de carbone et de préférence 2 à 6 atomes de carbone, les cétones ayant 3 à 12 atomes de carbone et de préférence 3 à 6 atomes de carbone et les esters ayant 2 à 12 atomes de carbone et de préférence 2 à 6 atomes de carbone, seuls ou en mélange.
De préférence, les alcools ayant 2 à 6 atomes de carbones sont choisis parmi l'éthanol, le n-propanol, l'isopropanol, le butanol, l'isobutanol, l'hexanol, les diols ayant 2 à 4 atomes de carbone sont choisis parmi le 2,3-butylène glycol (butane-2,3-diol), les acides alcool ayant 2 à 4 atomes de carbone est de préférence l'acide lactique, les acides carboxyliques ayant 2 à 6 atomes de carbone sont choisis parmi l'acide acétique, l'acide proprionique, l'acide butyrique, l'acide pyruvique, l'acide lévulinique et l'acide hexanoïque, les aldéhydes ayant 2 à 12 atomes de carbone sont choisis parmi l'éthanal, le propanal, le butanal, le pentanal, le 3-méthylbutanal, l'hexanal, le furfural et glyoxal seul ou en mélange, les cétones ayant 3 à 12 atomes de carbone et de préférence 3 à 6 atomes de carbone sont choisies parmi l'acétone, le butanone, le cyclohexanone, l'acétophénone et l'acétylacétone, seuls ou en mélange et les esters ayant 2 à 12 atomes de carbone et de préférence 2 à 6 atomes de carbone sont choisis parmi le formiate de méthyle, l'acétate de méthyle, le propanoate de méthyle, le butanoate de méthyle, le pentanoate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate de propyle, l'acétate d'isopropyle, l'acétate de butyle, l'acétate d'isobutyle, et le butyle butyrate, seuls ou en mélange.

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

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

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

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

<u>Etape d) de séparation</u>

Conformément à l'invention, ledit flux liquide fermentaire produit par l'étape fermentaire c) est séparé de manière à obtenir ledit flux de composés oxygénés.

Le procédé selon l'invention comprend une étape d) de séparation dudit flux fermentaire obtenu à l'issue de l'étape c) en au moins ledit flux comprenant au moins un composé oxygéné, une fraction aqueuse, et un effluent gazeux non réagi.

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

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

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

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

En particulier, ladite séparation est avantageusement réalisée en utilisant de la vapeur d'eau provenant de l'étape a) de de pyrolyse catalytique.
La vapeur d'eau peut avantageusement être générée par la combustion du coke et du char dans le régénérateur et récupérée via un refroidisseur de catalyseur chaud ou « cat-cooler » selon la terminologie anglo-saxonne.
Dans ce mode de réalisation, l'énergie nécessaire à la séparation est donc fournie par l'étape de pyrolyse catalytique ce qui renforce la synergie entre les deux étapes du procédé.

Ledit flux de composés oxygénés produit par ladite étape fermentaire et séparé dudit flux liquide fermentaire dans l'étape d), peut également avantageusement être séparé en différents flux comprenant lesdites molécules d'intérêt.
A titre d'exemple, il est possible de récupérer les différents alcools produits contenus dans ledit flux de composés oxygénés par des procédés tels que la distillation ou l'évaporation fractionnée. Des exemples de ce type de procédés comprennent ceux décrits dans WO2007/117157, WO2008/115080, US6340581, US6136577, US5593886, US5807722 et US5821111.
La distillation d'alcool à partir dudit flux de liquide fermentaire issu de ladite étape c) peut avantageusement être réalisée après passage sur une colonne à bière permettant d'obtenir un flux d'alcools concentrés et le recyclage éventuel des acides et autres molécules réassimilables par le ou les microorganismes employé(s) dans ladite étape de fermentation.
Le flux d'alcools peut ensuite être traité via diverses colonnes de distillation permettant la séparation sélective ou non des différents alcools présents. Pour ce faire, il est possible d'utiliser des techniques de déshydratation d'alcools, via notamment des tamis moléculaire, bien connues de l'homme de l'art.

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

Dans un mode de réalisation très préféré de l'invention, ledit flux de composés oxygénés séparé à l'issue de l'étape d) est au moins en partie recyclé dans ladite étape a) de pyrolyse catalytique.

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

Le recycle dudit flux de composés oxygénés permet l'amélioration du rendement en BTX obtenu par rapport à l'art antérieur.

Par ailleurs, le procédé selon l'invention permet également la production d'alcool et de préférence d'éthanol à partir de la partie du flux de composés oxygéné qui n'est pas recyclée.

Dans le cas où ledit flux de composés oxygénés est recyclé dans l'étape de pyrolyse catalytique, un appoint en composés oxygénés de préférence choisis parmi les alcools ayant 2 à 6 atomes de carbones choisis parmi l'éthanol, le n-propanol, l'isopropanol, le butanol, l'isobutanol, l'hexanol, les diols ayant 2 à 4 atomes de carbone choisis parmi le 2,3-butylène glycol (butane-2,3-diol), les acides alcool ayant 2 à 4 atomes de carbone et de préférence l'acide lactique, les acides carboxyliques ayant 2 à 6 atomes de carbone choisis parmi l'acide acétique, l'acide butyrique, l'acide hexanoique, les aldéhydes ayant 2 à 12 atomes de carbone et de préférence 2 à 6 atomes de carbone, les cétones ayant 3 à 12 atomes de carbone choisies parmi l'acétone et le butanone, seuls ou en mélange et les esters ayant 2 à 12 atomes de carbone et de préférence 2 à 6 atomes de carbone, peut avantageusement être ajouté ou non dans ladite étape a) de pyrolyse catalytique.

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

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, ledit flux de composés oxygénés séparé dans l'étape d) n'est pas recyclé dans l'étape a) de pyrolyse catalytique.

Etape e) de recycle

Conformément à l'invention, le procédé comprend une étape e) de recycle d'au moins une partie dudit effluent gazeux non réagi issu de l'étape d) dans l'étape a) de pyrolyse catalytique.

L'effluent gazeux non réagi issu de l'étape d) de séparation du flux fermentaire comprenant avantageusement du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone et de préférence une teneur en monoxyde de carbone comprise entre 0 et 40 % massique, de préférence comprise entre 1 et 15 % massique et de manière très préférée comprise entre 4 et 28 % massique et une teneur en dioxyde de carbone comprise entre 0 et 30% massique, de préférence comprise entre 1 et 29 % massique et de manière très préférée comprise entre 2 et 20 % massique, les pourcentages étant exprimés en pourcentage massique par rapport à la masse totale de l'effluent.

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

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

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

Description des figures :

La figure 1 illustre le procédé selon l'invention dans le mode de réalisation préféré dans lequel le flux de composés oxygénés produit dans l'étape fermentaire est recyclé dans l'étape de pyrolyse catalytique.

Sur la figure 1, la biomasse est introduite via la conduite 1 dans un réacteur de pyrolyse catalytique opérant en lit fluidisé A. Un flux comprenant au moins un composé oxygéné est également introduit via la conduite 12 dans le réacteur de pyrolyse catalytique. L'effluent

gazeux de pyrolyse catalytique est ensuite envoyé via la conduite 2 dans une section de fractionnement B de manière à récupérer un effluent gazeux, incondensable, comprenant au moins du monoxyde de carbone (CO), et du dioxyde de carbone (CO_2) via la conduite 6, une coupe liquide dite BTX via la conduite 3, une coupe liquide lourde comprenant majoritairement des composés présentant un nombre d'atomes de carbone supérieur à 9, via la conduite 4 et de l'eau via la conduite 5.

Des fumées de combustion sont également soutirées du réacteur de pyrolyse via la conduite 7.

La totalité de l'effluent gazeux comprenant du monoxyde de carbone (CO), et du dioxyde de carbone (CO_2) est envoyée via la conduite 6 dans une étape de fermentation D produisant un flux liquide fermentaire comprenant au moins un flux comprenant au moins un composé oxygéné soutiré via la conduite 9. L'étape fermentaire D comprend également la séparation du flux de liquide fermentaire obtenu en un flux comprenant au moins un composé oxygéné soutiré via la conduite 10, de l'eau soutirée via la conduite 8 et un effluent gazeux d'incondensable comprenant du CO et du CO_2 non réagis, soutiré via la conduite 10. L'effluent gazeux comprenant du CO et du CO_2 non réagi est ensuite recyclé via un compresseur C, dans le réacteur de pyrolyse catalytique A via la conduite 11.

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

<u>Exemple 1 : pyrolyse catalytique sans couplage à un procédé de fermentation.</u>

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

Dans cet exemple, le catalyseur utilisé est une ZSM5 commerciale présentant une teneur en cristaux de 40%. Le réacteur est opéré à une température de 580°C, sous pression de 0,4 MPa abs et sous une VVH catalytique de 0,3 h^{-1}.

Dans ces conditions le rendement en BTX est de 15% poids par rapport à la charge sèche hors cendres. La composition du gaz de recycle est présenté dans le tableau ci-dessous

Composition du gaz de recycle	% poids
Hydrogène	0,5%
CO	50,0%
CO_2	35,4%
Méthane	7,3%
Ethane	0,5%
Ethylène	4,8%
Propane	0,1%
Propylène	1,3%

Tableau 1 : Composition du gaz de recycle du cas de référence

Dans ces conditions, la concentration en hydrocarbures du flux renvoyé au réacteur de pyrolyse est d'environ 14% conduisant à une pression partielle d'hydrocarbure d'environ 0,7 bar absolu

Exemple 2 : selon l'invention sans recycle de composés oxygénés

L'exemple 2 correspond au cas d'une pyrolyse catalytique menée dans les mêmes conditions opératoires que celles de l'exemple 1 mais pour lequel l'effluent gazeux, incondensable comprenant du CO et CO_2 est envoyée à une unité de fermentation.

L'effluent gazeux constitue donc la charge de l'étape de fermentation et correspond à un débit massique d'environ 192 tonnes par heure présentant la composition présentée dans le Tableau 2.

Composition de l'effluent gazeux envoyé au procédé de fermentation	**% poids**
Hydrogène	1,0%
Monoxyde de carbone	16,0%
Dioxyde de carbone	62,3%
Méthane	13,0%
Ethane	1,0%
Ethylène	5,2%
Propane	0,3%
Propylène	1,3%

Tableau 2 : Composition de l'effluent gazeux envoyé au procédé de fermentation

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

Le pourcentage de CO contenu dans le substrat gazeux arrivant dans le procédé fermentaire est de 16% en poids et le milieu de croissance du microorganisme est le milieu PETC (American Type Culture Collection (ATCC) medium 1754).

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

Le procédé de production aboutit à la genèse d'un flux liquide fermentaire séparé de la souche extraite du réacteur, ledit liquide fermentaire comprenant 94% en poids d'eau 5% poids d'éthanol et 1 % poids d'acide acétique résiduel. Les alcools, principalement l'éthanol, contenus dans ce flux sont récupérés par distillation aboutissant à une coupe azéotropique comprenant 95% d'alcools.

Ainsi, une production totale de 16 tonnes d'éthanol par heures est générée soit d'environ 15,4% poids par rapport à la charge sèche hors cendre.

Grâce à la conversion du CO, la composition du gaz de recycle se trouve enrichi en hydrocarbures comme présenté dans le Tableau 3

Composition du gaz de recycle	% poids
Hydrogène	1,1%
CO	7,9%
CO_2	68,3%
Méthane	14,2%
Ethane	1,0%
Ethylène	5,7%
Propane	0,3%
Propylène	1,4%

Tableau 3 : Composition du gaz de recycle exemple 2

Ainsi la concentration en hydrocarbure est d'environ 23% poids conduisant à une pression partielle d'hydrocarbure d'environ 1,3 bar absolu.

Cette augmentation de la pression partielle d'hydrocarbure, favorable à l'aromatisation dans le réacteur de pyrolyse, permet d'obtenir en rendement en BTX de 15,4 %poids soit une amélioration de 3% de la production de BTX par rapport au cas de référence qui étant donné la capacité importante de l'unité est très significative.

L'association du procédé de pyrolyse catalytique et du procédé fermentaire de production d'éthanol permet ainsi de valoriser le CO destinée généralement à être brulé à la torche en produit à haute valeur ajoutée, à savoir éthanol et d'améliorer les performances du procédé de pyrolyse catalytique, double effet qui améliore très nettement la rentabilité du procédé par rapport à l'exemple 1.

Exemple 3 : selon l'invention avec recycle partiel d'alcools

L'exemple 3 est semblable à l'exemple 2 mais en plus une partie de l'éthanol généré par le procédé fermentaire est recyclé au réacteur de pyrolyse catalytique.

Ainsi 25% des 16 tonnes d'éthanol produits sont recyclés soit 4 tonnes par heure. La proportion d'éthanol recyclée dans le réacteur de pyrolyse catalytique représente donc environ 4% poids de la biomasse introduite dans ledit réacteur de pyrolyse catalytique.

Ce recycle permet d'obtenir un rendement en BTX amélioré. Ainsi un rendement en BTX de 16,5% poids par rapport à la biomasse sèche hors cendre est obtenu soit une augmentation de 11%poids par rapport au cas de référence. En plus de cette augmentation de la coupe BTX, environ 12 tonnes d'éthanol sont générés soit environ 12%poids par rapport à la biomasse sèche hors cendre.

Ce mode particulier de l'invention permet d'augmenter la production de BTX et de générer une nouvelle coupe alcool valorisable. Cet agencement permet également de régler au mieux la sélectivité des BTX par rapport à l'alcool généré et d'être au plus proche de l'optimal économique.

REVENDICATIONS

1. Procédé de production de BTX et d'alcools à partir de biomasse comprenant au moins les étapes suivantes :
   a) la pyrolyse catalytique de ladite biomasse dans un réacteur en lit fluidisé produisant un effluent gazeux de pyrolyse;
   b) la séparation dudit effluent gazeux de pyrolyse en au moins une fraction BTX et un effluent gazeux comprenant au moins du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone,
   c) l'envoi de la totalité de l'effluent gazeux comprenant au moins du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone issu de l'étape b) de séparation dans une étape de fermentation produisant un flux liquide fermentaire comprenant au moins un flux comprenant au moins un composé oxygéné choisi parmi les alcools ayant 2 à 6 atomes de carbones, les diols ayant 2 à 4 atomes de carbone, les acides alcools ayant 2 à 4 atomes de carbone, les acides carboxyliques ayant 2 à 6 atomes de carbones, les aldéhydes ayant 2 à 12 atomes de carbone les cétones ayant 3 à 12 atomes de carbone et les esters ayant 2 à 12 atomes de carbone, seuls ou en mélange,
   d) la séparation dudit flux fermentaire obtenu à l'issue de l'étape c) en au moins ledit flux comprenant au moins un composé oxygéné, une fraction aqueuse, et un effluent gazeux non réagi,
   e) le recycle d'au moins une partie dudit effluent gazeux non réagi issu de l'étape d) dans l'étape a) de pyrolyse catalytique.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'étape a) de pyrolyse catalytique opère en présence d'un catalyseur zéolithique comprenant au moins une zéolithe choisie parmi la ZSM-5, la ferriérite, la zéolithe Béta, la zéolithe Y, la mordenite, la ZSM-23, la ZSM-57, la EU-1, la ZSM-11, dopée ou non par un métal choisi parmi le Fer, le Gallium, le Zinc et le Lanthane.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel l'étape a) de pyrolyse catalytique est mise en œuvre à une température comprise entre 400 et 1000°C, a une pression absolue comprise entre 0,1 et 0,5 MPa et à une vvh comprise entre 0,01 et 10 h-1.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel ladite étape fermentaire c) est mise en œuvre en présence d'au moins un microorganisme choisi parmi les microorganismes suivants : Acetogenium kivui, Acetoanaerobium noterae, Acetobacterium woodii, Alkalibaculum bacchi CP11 (ATCC BAA-1772), Blautia producta, Butyribacterium methylotrophicum, Caldanaerobacter subterraneous, Caldanaerobacter pacificus subterraneous, hydrogenoformans Carboxydothermus, Clostridium aceticum, Clostridium acetobutylicum, Clostridium acetobutylicum P262 (DSM 19630 de DSMZ Allemagne), Clostridium autoethanogenum (DSM 19630 de DSMZ Allemagne), Clostridium autoethanogenum (DSM 10061 de DSMZ Allemagne), Clostridium autoethanogenum (DSM 23693 de DSMZ Allemagne), Clostridium autoethanogenum (DSM 24138 de DSMZ Allemagne), Clostridium carboxidivorans P7 (ATCC PTA-7827), Clostridium coskatii (ATCC PTA-10522), Clostridium drakei, Clostridium ljungdahlii PETC (ATCC 49587), Clostridium ERI2 ljungdahlii (ATCC 55380), Clostridium ljungdahlii C-01 (ATCC 55988), Clostridium ljungdahlii O- 52 (ATCC 55889), Clostridium magnum, Clostridium pasteurianum (DSM 525 du DSMZ Allemagne), Clostridium ragsdali P11 (ATCC BAA-622), Clostridium scatologenes, Clostridium thermoaceticum, Clostridium ultunense, Desulfotomaculum kuznetsovii, Eubacterium limosum, sulfurreducens Geobacter, Methanosarcina acetivorans, Methanosarcina Barken, Morrella thermoacetica, Morrella thermoautotrophica, Oxobacter pfennigii, Peptostreptococcus productus, Ruminococcus productus, Thermoanaerobacter kivui, et des mélanges de ceux-ci.

5. Procédé selon la revendication 3 dans lequel les microorganismes sont choisis parmi Clostridium autoethanogenum, Clostridium ljungdahlii, Clostridium aceticum, Morella thermoacetica, Acetobacterium woodi et Alkalibaculum bacchi pour la production d'éthanol et/ou d'acétate, Clostridium autoethanogenum, Clostridium ljungdahlii et C. ragdalei pour la production de 2,3 Butanediol et Clostridium carboxidivorans, Clostridium drakei, Clostridium scatologenes ou Butyribacterium methylotrophicum pour la production de butyrate et de butanol, des cultures comprenant un mélange de deux ou plusieurs micro-organismes peuvent être également utilisés.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel ladite étape fermentaire c) est mise en œuvre à une température de croissance comprise entre 20 et 80°C, à une pression absolue comprise entre 0,1 et 0,4 MPa et à un pH compris entre 3 et 9.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel les alcools ayant 2 à 6 atomes de carbones sont choisis parmi l'éthanol, le n-propanol, l'isopropanol, le butanol, l'isobutanol, l'hexanol, les diols ayant 2 à 4 atomes de carbone sont choisis parmi le 2,3-butylène glycol (butane-2,3-diol), les acides alcool ayant 2 à 4 atomes de carbone est de préférence l'acide lactique, les acides carboxyliques ayant 2 à 6 atomes de carbone sont choisis parmi l'acide acétique, l'acide butyrique, l'acide hexanoique, les aldéhydes ayant 2 à 12 atomes de carbone sont choisis parmi l'éthanal, le propanal, le butanal, le pentanal, le 3-méthylbutanal, l'hexanal, le furfural et glyoxal seul ou en mélange, les cétones ayant 3 à 12 atomes de carbone sont choisies parmi l'acétone, le butanone, le cyclohexanone, l'acétophénone et l'acétylacétone, seuls ou en mélange et les esters ayant 2 à 12 atomes de carbone et de préférence 2 à 6 atomes de carbone sont choisis parmi le formiate de méthyle, l'acétate de méthyle, le propanoate de méthyle, le butanoate de méthyle, le pentanoate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate de propyle, l'acétate d'isopropyle, l'acétate de butyle, l'acétate d'isobutyle, et le butyle butyrate, seuls ou en mélange.

8. Procédé selon la revendication 6 dans lequel le flux comprenant au moins un composé oxygéné comprend l'éthanol, le n-propanol, l'isopropanol, le butanol, l'isobutanol, l'hexanol, l'acide acétique, l'acide butyrique, l'acide hexanoique, l'acide lactique, l'acétone, le butanone et le 2,3-butylène glycol (butane-2,3-diol), seuls ou en mélange.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel un appoint d'hydrogène peut avantageusement être introduit ou non dans ladite étape fermentaire c).

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel l'étape d) de séparation est réalisée en utilisant de la vapeur d'eau provenant de l'étape de pyrolyse catalytique.

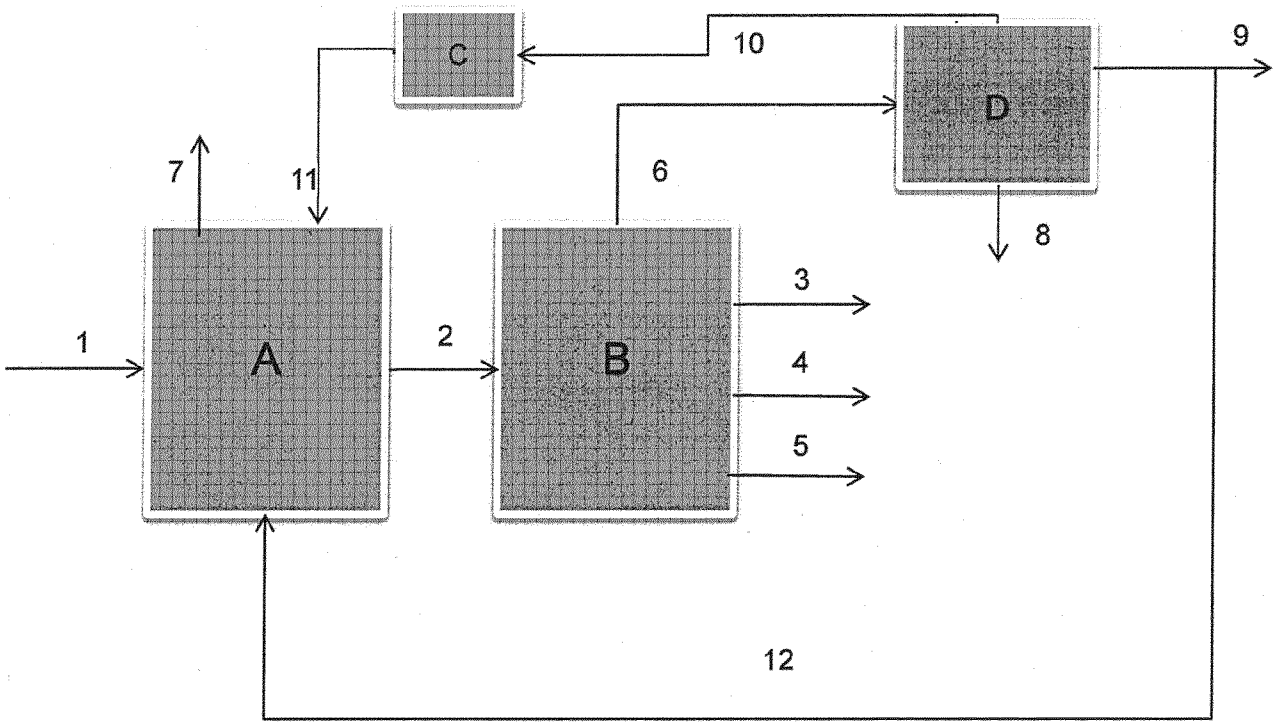
11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel ledit flux de composés oxygénés séparé à l'issue de l'étape d) est au moins en partie recyclé dans ladite étape a) de pyrolyse catalytique.

12. Procédé selon la revendication 10 dans lequel un appoint en composés oxygénés choisis parmi les alcools ayant 2 à 6 atomes de carbones choisis parmi l'éthanol, le n-propanol, l'isopropanol, le butanol, l'isobutanol, l'hexanol, les diols ayant 2 à 4

atomes de carbone choisis parmi le 2,3-butylène glycol (butane-2,3-diol), l'acide lactique, les acides carboxyliques ayant 2 à 6 atomes de carbone choisis parmi l'acide acétique, l'acide butyrique, l'acide hexanoique, les aldéhydes ayant 2 à 12 atomes de carbone les cétones ayant 3 à 6 atomes de carbone choisies parmi l'acétone et le butanone, seuls ou en mélange et les esters ayant 2 à 12 atomes de carbone peut être ajouté ou non dans ladite étape a) de pyrolyse catalytique.

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel ledit flux de composés oxygénés séparé à l'issue de l'étape d) n'est pas recyclé dans l'étape a) de pyrolyse catalytique.

Figure 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/060547

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C12R1/00 C12P7/02 C12P7/52 C10G1/00 C10G1/08
C10B53/02 B01J29/08 B01J29/18 B01J29/40 B01J29/65
B01J23/08 B01J23/745 B01J23/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C12R C12P C10G C10B B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2014/134686 A1 (SCHULTZ MICHAEL ANTHONY [US] ET AL) 15 May 2014 (2014-05-15) figure 2 paragraphs [0008], [0015] - [0018], [0022] - [0023], [0107] - [0121], [0132] - [0137], [0138] - [0139] paragraphs [0140] - [0168], [0179] - [0180] ----- -/--	1-13

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 June 2017	20/06/2017

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bernet, Olivier

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/060547

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	YU-TING CHENG ET AL: "Production of Renewable Aromatic Compounds by Catalytic Fast Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass with Bifunctional Ga/ZSM-5 Catalysts", ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION, vol. 51, no. 6, 27 December 2011 (2011-12-27), pages 1387-1390, XP055068876, ISSN: 1433-7851, DOI: 10.1002/anie.201107390 page 1387 - page 1389	1-13
A	TORREN R CARLSON ET AL: "Aromatic Production from Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass-Derived Feedstocks", TOPICS IN CATALYSIS, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS-PLENUM PUBLISHERS, NE, vol. 52, no. 3, 14 January 2009 (2009-01-14), pages 241-252, XP019689593, ISSN: 1572-9028 page 241 - page 242 figures 2-3	1-13
A	US 2015/218078 A1 (MAZANEC TERRY [US] ET AL) 6 August 2015 (2015-08-06) figure 2 paragraph [0070]	1-13

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2017/060547

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2014134686 A1	15-05-2014	AU 2013342087 A1	04-06-2015
		CA 2890902 A1	15-05-2014
		CN 104838006 A	12-08-2015
		EA 201590905 A1	30-10-2015
		EP 2917356 A1	16-09-2015
		JP 2016503298 A	04-02-2016
		KR 20150083906 A	20-07-2015
		US 2014134686 A1	15-05-2014
		WO 2014075013 A1	15-05-2014
US 2015218078 A1	06-08-2015	US 2014107306 A1	17-04-2014
		US 2015218078 A1	06-08-2015

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2017/060547

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C12R1/00 C12P7/02 C12P7/52 C10G1/00 C10G1/08
C10B53/02 B01J29/08 B01J29/18 B01J29/40 B01J29/65
B01J23/08 B01J23/745 B01J23/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C12R C12P C10G C10B B01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2014/134686 A1 (SCHULTZ MICHAEL ANTHONY [US] ET AL) 15 mai 2014 (2014-05-15) figure 2 alinéas [0008], [0015] - [0018], [0022] - [0023], [0107] - [0121], [0132] - [0137], [0138] - [0139] alinéas [0140] - [0168], [0179] - [0180] ----- -/--	1-13

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
13 juin 2017	20/06/2017

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bernet, Olivier

1

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	YU-TING CHENG ET AL: "Production of Renewable Aromatic Compounds by Catalytic Fast Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass with Bifunctional Ga/ZSM-5 Catalysts", ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION, vol. 51, no. 6, 27 décembre 2011 (2011-12-27), pages 1387-1390, XP055068876, ISSN: 1433-7851, DOI: 10.1002/anie.201107390 page 1387 - page 1389	1-13
A	TORREN R CARLSON ET AL: "Aromatic Production from Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass-Derived Feedstocks", TOPICS IN CATALYSIS, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS-PLENUM PUBLISHERS, NE, vol. 52, no. 3, 14 janvier 2009 (2009-01-14), pages 241-252, XP019689593, ISSN: 1572-9028 page 241 - page 242 figures 2-3	1-13
A	US 2015/218078 A1 (MAZANEC TERRY [US] ET AL) 6 août 2015 (2015-08-06) figure 2 alinéa [0070]	1-13

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/EP2017/060547

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