

(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  
4 novembre 2010 (04.11.2010)

PCT

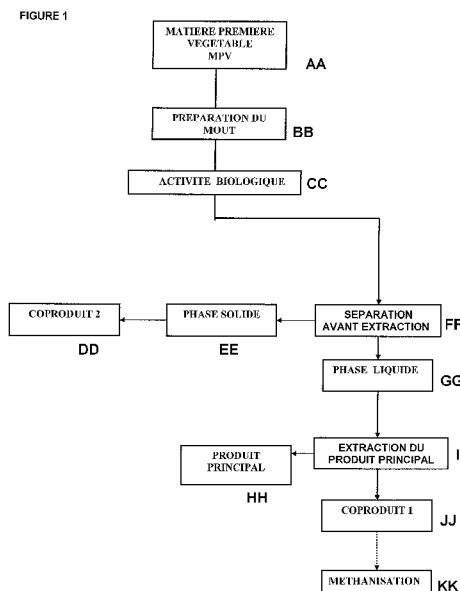
(10) Numéro de publication internationale  
WO 2010/125517 A2

- (51) Classification internationale des brevets : C12F 3/10 (2006.01) C02F 11/04 (2006.01) (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : MAHLER, John [NL/GB]; 86 Coleherne Court, Old Brompton Road, Londres (GB). DELPORTE, Claude [FR/FR]; 7 rue Général Carrey de Bellemare, F-92500 Rueil Malmaison (FR). MAILLARD, Sarah [FR/FR]; 13 rue Jean Mermoz, F-78100 Saint Germain En Laye (FR).
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/IB2010/051829 (74) Mandataires : MICHARDIERE, Bernard et al.; Cabinet ARMENGAUD AINE, 3 avenue Bugeaud, F-75116 Paris (FR).
- (22) Date de dépôt international : 27 avril 2010 (27.04.2010) (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
- (25) Langue de dépôt : français (30) Données relatives à la priorité : 09 02116 30 avril 2009 (30.04.2009) FR
- (26) Langue de publication : français (71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : ONDEO INDUSTRIAL SOLUTIONS [FR/FR]; 23 rue du Professeur Victor Pauchet, F-92420 Vaucresson (FR). AIAT ANSTALT [CH/LI]; Aeulestrasse, 5, CH-9490 Vaduz (LI).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : METHANIZATION METHOD FROM A LIQUID PHASE WHICH IS A COPRODUCT RESULTING FROM THE EXTRACTION OF A MAIN PRODUCT OBTAINED FROM A VEGETABLE RAW MATERIAL

(54) Titre : PROCÉDE DE METHANISATION A PARTIR D'UNE PHASE LIQUIDE QUI EST UN COPRODUIT ISSU DE L'EXTRACTION D'UN PRODUIT PRINCIPAL OBTENU A PARTIR D'UNE MATIERE PREMIERE VEGETALE



AA ... VEGETABLE RAW MATERIAL (MPV)  
BB ... WORT PREPARATION  
CC ... BIOLOGICAL ACTIVITY  
DD ... COPRODUCT 2  
EE ... SOLID PHASE  
FF ... SEPARATION BEFORE EXTRACTION  
GG ... LIQUID PHASE  
HH ... MAIN PRODUCT  
II ... EXTRACTION OF MAIN PRODUCT  
JJ ... COPRODUCT 1  
KK ... METHANIZATION

(57) Abstract : The invention relates to a methanization method from a liquid phase which is a coproduct resulting from the extraction of a main product obtained from a vegetable raw material, wherein the weight content of the suspended material (MES) in said liquid phase is lower than 0.25%, and the methanization processing of said liquid phase is carried out using a very high yield digester.

(57) Abrégé : Procédé de méthanisation, à partir d'une phase liquide qui est un coproduit issu de l'extraction d'un produit principal obtenu à partir d'une matière première végétale, selon lequel la teneur massique en matières en suspension (MES) dans ladite phase liquide est inférieure à 0.25%, et le traitement de méthanisation de ladite phase liquide, est effectué au moyen d'un méthaniseur à très haut rendement.

WO 2010/125517 A2



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

MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**(84) États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,

**Publiée :**

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport (règle 48.2.g)*

**PROCEDE DE METHANISATION A PARTIR D'UNE PHASE LIQUIDE QUI  
EST UN COPRODUIT ISSU DE L'EXTRACTION D'UN PRODUIT  
PRINCIPAL OBTENU A PARTIR D'UNE MATIERE PREMIERE VEGETALE**

5 DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION

La présente invention concerne un procédé de  
méthanisation à partir d'une phase liquide qui est un coproduit  
issu de l'extraction d'un produit principal obtenu à partir d'une  
10 matière première végétale.

ARRIERE PLAN TECHNIQUE

L'invention est par exemple relative à un procédé de  
15 méthanisation à partir d'un produit extrait d'un moût fermenté,  
notamment à partir de la vinasse issue de la distillation d'un moût  
fermenté d'une matière première végétale dans le cadre de la  
production d'alcool, à partir d'une matière première végétale,  
notamment de plantes amylacées et/ou de plantes saccharifères  
20 et/ou de plantes ligno-cellulosiques.

Un tel procédé de production d'alcool, est par exemple  
du genre qui comporte les étapes suivantes :

- préparation, avec la matière première végétale, d'une  
pâte propre à fermenter, appelée moût,
- 25 - fermentation du moût ainsi préparé,
- séparation par filtration, notamment par filtration-  
pressage, de la phase solide et de la phase liquide du mélange  
fermenté,
- distillation de ladite phase liquide du moût fermenté,  
30 par exemple dans une colonne de distillation, avec récupération  
de l'alcool en tête de la colonne, de la vinasse en pied de  
colonne.

Un exemple d'un tel procédé est connu de la demande  
de brevet WO-A1-2008/003692 au nom de Monsieur John  
35 MAHLER qui vise notamment à la production d'alcool à partir de  
la matière première végétale amylacée.

Le procédé peut aussi prévoir la récupération des  
flegmasses obtenues au niveau de l'étape de rectification.

La phase liquide de la vinasse est un coproduit de la production de l'alcool qui peut être valorisé, par exemple en vue de la production d'énergie thermique et/ou électrique, en lui faisant subir un traitement de méthanisation.

5 Dans un tel procédé de production d'alcool, la technique employée pour la séparation du coproduit en phase liquide est telle que la teneur massique en matières en suspension dans la phase liquide de la vinasse avant méthanisation est inférieure à 1 %, particulièrement, 0,25 % et plus particulièrement 0,2 % ou  
10 encore de préférence de l'ordre de 0.1% (Analyse suivant la norme NF EN 872).

D'une manière générale, il peut s'agir de la méthanisation de la vinasse obtenue notamment dans le cadre de la production d'alcool méthylique, d'alcool éthylique, d'alcool  
15 butylique, et autres, à partir d'une Matière Première Végétale (MPV), amylicée et/ou saccharifère et/ou cellulosique. Outre ces différents types d'alcool, la méthanisation selon l'invention peut aussi trouver à s'appliquer au coproduit en phase liquide issu de la production d'autres produits comme par exemple la production  
20 de bière, de cidre, de champagne, de vinaigre, de produits dérivés du soja, d'acides aminés, d'acide citrique, d'acide succinique et autres acides, la production de levures, de vitamines, d'antibiotiques, de choucroute, de fromages, de la fermentation à partir de la matière première végétale contenant  
25 des principes sucrés, des principes amylicés et des principes cellulosiques.

Le traitement des vinasses fortement chargées en DCO (Demande Chimique en Oxygène), en azote, en phosphore, en  
30 Matières solides En Suspension, en calcium, magnésium, potassium, sulfate, sodium, et autres, est difficile et complexe. Les volumes à mettre en œuvre conduisent à des ouvrages de traitement de taille importante et à des coûts d'investissement importants pour les installations de production.

De plus, les concentrations élevées en calcium et  
35 magnésium favorisent les phénomènes de précipitation dans les installations de traitement et en fonction du pH peuvent ralentir de manière importante l'activité de la biomasse. D'autre part les composés azotés, phosphorés, potassium, sulfate, sodium, et

autres, peuvent avoir des effets d'inhibition de l'activité biologique.

L'étape de méthanisation est ainsi relativement longue, et peut durer plus de 30 jours, ce qui est extrêmement pénalisant pour un traitement industriel à grande échelle. En outre, la pollution résiduelle des effluents issus de la méthanisation est importante et l'installation doit être complétée par un étage de traitement biologique aérobie conduisant à des volumes de réacteurs importants et à une production de boues biologiques significative.

Le document WO 2004/113549 (WILKENING) concerne également un procédé de production d'éthanol et de méthane à partir de la biomasse. La durée de l'étape de méthanisation reste longue. Bien que le procédé WILKENING fasse référence à une teneur en MES égale à 1%, il ne propose aucune solution industrielle pour aboutir à un tel taux. De plus, des essais réalisés par les demandeurs ont montré que les faibles rendements obtenus pour la méthanisation ne permettent pas d'envisager une mise en œuvre industrielle rentable, notamment au regard des durées nécessaires à la méthanisation.

L'invention a notamment pour but de réduire le temps nécessaire à l'étape de méthanisation et aussi de diminuer la production de boues, en offrant des possibilités de recyclage des effluents issus de la méthanisation, notamment sous forme d'eau qui puisse être notamment utilisée dans le procédé de production du produit principal et de réduire ainsi la consommation de l'eau utilisée pour la production du moût.

### BREF RESUME DE L'INVENTION

30

Dans ce but, l'invention propose un procédé de méthanisation, à partir d'une phase liquide qui est un coproduit issu de l'extraction d'un produit principal obtenu à partir d'une matière première végétale, caractérisé en ce que la teneur massique en matières en suspension (MES) dans ladite phase liquide est inférieure à 0.25 %, et le traitement de méthanisation de ladite phase liquide est effectué au moyen d'un méthaniseur à très haut rendement.

35

Pour la définition d'un méthaniseur à très haut rendement, il s'agit d'un méthaniseur dont le rendement est supérieur à 90 %.

De préférence, la teneur massique en matières en suspension (MES) dans ladite phase liquide est inférieure à 0.2 %, notamment inférieure ou égale à 0,1%.

Le méthaniseur à très haut rendement peut comporter un lit de boues granuleuses, fluidisées, recirculées ou expansées en un ou plusieurs étages ou de boues floculées selon un flux ascendant de la phase liquide.

Le méthaniseur à très haut rendement peut également être :

- un réacteur à lit fluidisé de biomasse (cultures fixées sur un support libre mobile) ;

- ou un réacteur à lit fixé de biomasse (culture fixée sur un support immobile).

15

L'invention propose ainsi un procédé de méthanisation à très haut rendement, à partir d'une phase liquide qui est un coproduit issu de l'extraction d'un produit principal obtenu à partir d'une matière première végétale, la teneur massique en matières en suspension (MES) dans ladite phase liquide étant inférieure à 0.25 %, avantageusement inférieure 0,2 %, notamment inférieure ou égale à 0.1%.

20

Selon le procédé, le rendement d'élimination de la pollution carbonée (DCO et DBO<sub>5</sub>) est de l'ordre de 90 % et jusqu'à environ 97 %.

25

Le très haut rendement obtenu lors de la méthanisation permet notamment d'éliminer quasiment toute la pollution biodégradable soluble, ce qui permet d'envisager directement un traitement par des dispositifs à membrane, et notamment par la technique d'osmose inverse.

30

A contrario, la mise en œuvre de l'osmose inverse à l'issue d'une méthanisation « classique » ne permet pas de traitement par osmose inverse, notamment du fait du colmatage des membranes, ou alors cela nécessite un traitement biologique intermédiaire complémentaire, entre la sortie de la méthanisation et l'entrée de l'osmose inverse. De plus, la mise en œuvre d'un tel traitement intermédiaire de finition produit elle-même des boues pour lesquelles il faut alors envisager des solutions complémentaires d'élimination ou de recyclage.

35

Selon d'autres caractéristiques du procédé selon l'invention :

- le traitement de méthanisation est effectué selon une alimentation

pulsée de ladite phase liquide dans un méthaniseur du type "Anapulse" ;

- le traitement de méthanisation est effectué au moyen d'un réacteur à lit fluidisé de biomasse dans un méthaniseur du type "Anaflux" ;

5 - le traitement de méthanisation est effectué au moyen d'un réacteur à lit fixé de biomasse dans un méthaniseur de type « Anafiz »

- au moins un effluent issu de la méthanisation est soumis à une étape de stripping et de décarbonatation, et en ce qu'au moins une fraction de l'effluent décarbonaté obtenu est recyclée en tête de la méthanisation ;

10 - ladite fraction recyclée est comprise entre 0 à 400 % en masse des vinasses et des flegmasses ;

- la fraction de l'effluent décarbonaté qui n'est pas recyclée en tête de la méthanisation, est soumise à une filtration propre à arrêter des particules de dimensions de l'ordre de 0,2 µm, notamment les bactéries ;

15 - ladite filtration de la fraction de l'effluent strippé et décarbonaté qui n'est pas recyclée est réalisée par osmose inverse, notamment pour un recyclage directement vers le procédé de production ou des différents ateliers ;

20 - avant ladite filtration, ladite fraction de l'effluent décarbonaté est soumise à un traitement biologique de la pollution carbonée et/ou azotée, et/ou à un traitement physico-chimique de la pollution phosphorée ;

- du gaz carbonique (CO<sub>2</sub>), notamment du gaz carbonique produit au cours du procédé est utilisé :

- pour la neutralisation de la chaux afin de produire de la chaux carbonatée,

25 - pour le remplacement partiel d'au moins un acide utilisé pour ladite extraction du produit principal ;

- 40 à 95 % de l'effluent après traitement de méthanisation, de stripping et de décarbonatation et filtration peuvent être recyclés sous forme d'eau exempte de bactéries ;

30 - outre le filtrat liquide constituant de l'eau de recyclage, la filtration par osmose inverse produit un rétentat qui subit ensuite une étape dite d'évaporation-concentration, et en ce que les condensats récupérés après évaporation-concentration peuvent être utilisés sous forme d'eau.

### BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

35

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description qui va suivre, donnée à

titre d'exemples non limitatifs, pour la compréhension de laquelle on se reportera aux dessins annexés dans lesquels :

5 - la figure 1 est une représentation schématisée des grands groupes principaux d'opérations que comporte généralement un premier exemple d'un procédé de production d'un produit principal et d'un coproduit en phase liquide apte à être méthanisé, la séparation de la phase liquide intervenant avant l'extraction du produit principal ;

10 - la figure 2 est une représentation schématisée des grands groupes principaux d'opérations que comporte généralement un deuxième exemple d'un procédé de production d'un produit principal et d'un coproduit en phase liquide apte à être méthanisé, la séparation de la phase liquide intervenant après l'extraction du produit principal ;

15 - la figure 3, sous la forme de trois parties 3A, 3B et 3C consécutives et enchaînées, est une représentation détaillée des groupes principaux d'opérations que comporte un exemple d'un procédé de production d'un produit principal et d'un coproduit en phase liquide apte à être méthanisé, la séparation de la phase  
20 liquide intervenant avant l'extraction du produit principal, et des groupes principaux d'opérations que comporte un exemple d'un procédé de méthanisation et de traitement des effluents de la méthanisation conformément aux enseignements de l'invention ;

## 25 DESCRIPTION DETAILLEE DES FIGURES

On a représenté à la figure 1 un procédé d'obtention d'un produit principal obtenu en amont de la méthanisation. C'est par exemple de l'éthanol, du bioéthanol, etc.

30 Ce procédé comporte notamment, à partir de la MPV, une étape de préparation d'un moût, une étape d'activité biologique (par exemple une étape de transformation et de production du produit principal) et une étape de séparation avant extraction des phases liquide et solide.

35 L'étape dite de séparation, qu'elle intervienne avant ou après (voir figure 2) l'extraction du produit principal, aboutit à la production de deux coproduits.

Un coproduit principal ou coproduit 1 qui est la phase

liquide issue de l'étape de séparation.

Un coproduit secondaire ou coproduit 2 qui est la phase solide issue de l'étape de séparation.

Que la séparation ait lieu avant ou après l'extraction du produit principal, la technique de séparation, par exemple selon les enseignements du document John MAHLER précité, la caractéristique principale du coproduit 1 (phase liquide) est sa teneur massique en matières en suspension (MES)

La séparation phase solide (COPRODUIT 2) / phase liquide (COPRODUIT 1) est effectuée dans des conditions telles que la teneur massique en matières en suspension (MES) dans la phase liquide (COPRODUIT 1) avant méthanisation, est inférieure à 0,25 %, et de préférence inférieure à 0.2 %, notamment inférieure ou égale à 0,1%.

Les figures 1 et 2 sont deux schémas de principe illustrant les deux versions (avant et après l'extraction), de la séparation en vue de la production du coproduit principal ou coproduit 1 qui va ensuite subir le procédé de méthanisation.

La figure 3 est une représentation globale détaillée qui reprend "en amont" et de manière plus détaillée un exemple de la production par extraction du produit principal et la séparation des deux coproduits dans un exemple dans lequel cette séparation a lieu avant l'extraction, c'est-à-dire correspondant à la représentation schématique de la figure 1.

On retrouve à la figure 3, la matière première végétale MPV qui est ici constituée par des Céréales.

La préparation du moût indiquée à la figure 1 est détaillée à la figure 3 sous forme des étapes de Nettoyage-Broyage des céréales, de l'empattage par ajout d'eau, d'enzymes de liquéfaction et de soude, de liquéfaction au moyen de vapeur d'eau, et de la saccharification par ajout d'acide, d'enzymes anti-viscosité et d'enzymes de saccharification.

La liquéfaction et la saccharification visent à l'obtention d'un sucre fermentescible.

Après cette préparation du moût, intervient l'étape d'activité biologique qui, à titre d'exemple, est un procédé de fermentation par ajout de levures, de sels, d'air et d'eau.

Après ce développement, ou activité biologique, par

fermentation, on passe aux étapes de séparation (ici avant extraction).

La séparation des phases liquide et solide comporte une première étape dite de Traitement (procédé Mahler) par ajout de produits permettant de modifier le pH et d'adjuvants de filtration par exemple à base de polymères, puis une étape de séparation physique proprement dite, au moyen par exemple d'un filtre-  
5 presse, des deux phases liquide et solide, la séparation étant par exemple par filtration et pressage.

10 A la partie droite de la figure 3A sont indiqués différents produits et éléments nécessaires aux différentes étapes ou sous-étapes de préparation du moût, de développement et production du produit principal (activité biologique) et de séparation.

A la partie gauche de la figure 3A, on a indiqué que la fermentation produit du gaz carbonique (CO<sub>2</sub>) qui peut être lavé (au moyen d'eau) de façon, de manière connue, à récupérer une partie de l'alcool contenue dans le gaz carbonique issu de la fermentation. Si ce lavage du CO<sub>2</sub> issu de la fermentation est mis en œuvre, l'eau de lavage du gaz, chargée en alcool récupéré, est  
15 ajoutée à la phase liquide issu de la séparation qui est le coproduit principal ou coproduit 1 issu du procédé de séparation.

En aval de la séparation, et passant à la partie 3B de la figure 3, à titre de commentaire, dans cet exemple particulier, la phase liquide, est aussi appelée vin fermenté filtré.

25 La phase solide, ou coproduit 2, est aussi appelée Drêches (ou encore "Cake"). Ce coproduit 2 a par exemple un usage de combustible.

Avant d'être utilisé comme combustible, le coproduit 2 peut subir un lavage par une eau de lavage chaude, cette eau de lavage du coproduit 2 étant alors ajoutée au coproduit 1 (Vin Fermenté Filtré), et ceci avant l'extraction du produit principal.  
30

On commentera maintenant les différents traitements du Vin Fermenté Filtré (coproduit 1) auquel a éventuellement été ajoutée l'eau de lavage des drêches (coproduit 2).

35 L'étape principale suivante est alors l'étape d'extraction du ou des produits principaux qui est ici, à titre d'exemple, une étape de distillation.

Le produit principal peut, selon une première option A,

subir une déshydratation dont la source d'énergie est par exemple de la vapeur sous pression, afin de produire du bioéthanol. Les flegmasses alcoolisées issues de la déshydratation peuvent être réintroduites en amont de la distillation.

5 Selon une autre option B, le produit principal issu de la distillation subit une rectification, par exemple au moyen de vapeur sous pression, pour la production d'alcool rectifié.

Outre l'alcool rectifié, la rectification aboutit à la production de flegmasses non alcoolisées qui vont ensuite être  
10 utilisées et réintroduites en amont de la méthanisation.

Les deux options A et/ou B de déshydratation et de rectification peuvent être combinées.

Outre la production du produit principal fini ou des produits principaux finis (ici bioéthanol et/ou alcool rectifié), la  
15 distillation aboutit à la production de vinasses liquides.

Ce sont ces vinasses, éventuellement augmentées des flegmasses issues de la rectification, qui vont subir la méthanisation.

Le procédé de méthanisation mentionné aux figures 1 et  
20 2 est, de manière connue, essentiellement constitué d'une première étape dite d'Acidogénèse, puis d'une deuxième étape dite de Méthanogénèse.

L'étape de méthanogénèse produit du biogaz, un effluent traité et un peu de Boues dont les différentes utilisations seront  
25 commentées ultérieurement.

Bien entendu, la méthanisation aboutit à titre principal à la production de Méthane qui peut par exemple être utilisé comme combustible en vue de la production d'énergie.

Outre les boues et le méthane, la méthanisation produit  
30 un effluent traité qui, ensuite, est ici soumis à une étape dite de Stripping et Décarbonatation.

L'étape de stripping et de décarbonatation aboutit à la production de boues et à un effluent décarbonaté.

En dehors des boues, l'effluent ainsi strippé et  
35 décarbonaté est ensuite soumis pour tout ou partie à une étape de Filtration par Osmose inverse.

En effet, une première partie ou fraction de l'effluent strippé et décarbonaté est immédiatement recyclée en amont de

la méthanisation.

Cette fraction recyclée est comprise entre 0 et 400 % en masse des vinasses et des flegmasses.

La fraction de l'effluent strippé et décarbonaté qui n'est pas recyclée en amont ou tête de la méthanisation est soumise à une filtration. De préférence, la filtration est réalisée par osmose inverse sur membranes.

Pour obtenir de l'eau à recycler ne comportant pas de bactéries pouvant causer une infection et un blocage de la l'activité biologique spécifique de la production du produit principal, on soumet l'effluent de méthanisation strippé et décarbonaté à une filtration qui est propre à arrêter des bactéries et des particules de dimensions de l'ordre de 0.2  $\mu\text{m}$  et supérieures.

Ce traitement de filtration, notamment par osmose inverse, permettant d'arrêter les bactéries, donne comme filtrat une eau de très bonne qualité, débarrassée de sels, qui peut être recyclée au niveau procédé de production principal notamment sans risque d'infection pouvant bloquer l'activité biologique.

A titre optionnel (Options 1 et 2) et préalablement à la filtration par osmose inverse, la fraction de l'effluent strippé et décarbonaté est soumise à des Traitements spécifiques de l'effluent dont un Traitement biologique du carbone pour élimination de la pollution carbonée résiduelle (Option 1) et un Traitement physico-chimique du phosphore (Option 2).

Le Filtrat, ou Perméat, obtenu par filtration par osmose inverse est une eau pouvant être recyclée et notamment être utilisée comme eau aux étapes de préparation du moût, d'activité biologique et de séparation. Les condensats d'évapo-concentration (évaporation/concentration) décrits ci-après pourront aussi être utilisés à ce niveau ou dans d'autres ateliers de production.

Cette filtration est propre à arrêter des particules de dimensions de l'ordre de 0,2  $\mu\text{m}$  (0,2 micron), notamment par exemple les bactéries.

Outre le filtrat liquide constituant de l'eau de recyclage, l'osmose inverse produit aussi un Concentrat ou Retentat qui

pourra ensuite par exemple subir une étape dite d'évaporation-concentration ou évapo-concentration, notamment par chauffage à la vapeur.

5 Préalablement à l'évapo-concentration (Option 4), tout ou partie du concentrat issu de l'osmose inverse peut subir, à titre optionnel (Option 3), une étape de traitement biologique de la pollution carbonée et azotée (aussi appelée nitrification-dénitrification) et/ou une étape de traitement physico-chimique de la pollution phosphorée (déphosphatation).

10 Tout ou partie du concentrat ayant subi ces étapes de traitement biologique et/ou physico-chimique est alors ensuite soumis à l'évapo-concentration.

15 L'évapo-concentration aboutit d'abord à la production de condensats (liquides) qui peuvent être utilisés à nouveau comme eau de recyclage dans les différentes étapes de procédé. Une partie des condensats liquides peut aussi être recyclée en amont de l'étape de filtration par osmose inverse.

20 Outre les condensats liquides, l'évapo-concentration produit des boues. Ces boues pourront être valorisées (par exemple pour l'amendement des sols agricoles) ou mises en décharge.

25 Dans l'exemple décrit, les condensats liquides issus de l'évapo-concentration sont utilisés directement sous forme d'eau au niveau des ateliers de production et/ou sont recyclés en amont de la filtration par osmose inverse.

30 A titre de variante non représentée, les condensats liquides issus de l'évapo-concentration peuvent subir une étape de stripping et, à l'issue de ce stripping, une partie des condensats est utilisée en eau recyclée dans le procédé de production, une autre partie pouvant être recyclée en amont de la filtration par osmose inverse et/ou une autre partie pouvant encore être recyclée en amont de la méthanisation.

35 Différentes étapes mentionnées précédemment aboutissent à la production de boues. Il s'agit par exemple des boues de méthanisation, des boues de décarbonatation et des boues d'évapo-concentration, etc.

Selon différentes techniques connues, ces boues peuvent par exemple être déshydratées.

Les boues peuvent aussi être brûlées soit "à perte" par incinération, soit par combustion en vue d'une récupération d'énergie.

5 Les boues peuvent encore être valorisées (production de composants pour l'amendement des sols agricoles, méthanisation des boues et production de biogaz, ou autres) ou mises en décharge.

Selon l'invention, le traitement de méthanisation qui comprend l'étape d'acidogénèse et une étape de méthanogénèse  
10 est effectué selon un flux ascendant à travers un lit de boues fixées sur un support ou un lit de boues flocculées ou granuleuses constituées par des agrégats compacts de bactéries et ou de granules d'un diamètre moyen généralement supérieur à 0,1mm. La phase liquide (COPRODUIT 1) est introduite dans un réacteur  
15 par exemple en partie basse par un réseau de conduites perforées.

Dans l'utilisation de boues flocculées ou granuleuses, l'alimentation des vinasses en phase liquide peut être avantageusement pulsée.

20 Le réacteur de méthanisation est fermé pour une réaction anaérobie. Une sortie du biogaz est prévue en partie supérieure. Le biogaz composé principalement du méthane, est utilisé par exemple pour une production d'énergie électrique, à l'aide d'une turbine ou de tout autre dispositif approprié, et/ou  
25 pour produire de la chaleur.

Par exemple, un réacteur, également appelé digesteur, de ce type est connu sous le nom de « Anapulse », et est décrit notamment dans le Mémento Technique de l'Eau de Degrémont, 10<sup>ème</sup> édition, pages 975-976. Un tel réacteur est habituellement  
30 prévu pour des effluents de brasseries, boissons sucrées, sucreries, amidonnerie, papeterie, levurerie, etc.

La méthanisation peut aussi être réalisée dans des réacteurs à boues granuleuses fluidisées, recyclées ou expansées à simple ou double étages.

35 La méthanisation peut aussi être réalisée par exemple dans un réacteur ou digesteur du type « Anaflux » qui est un digesteur à cultures fixées sur un support libre dans le réacteur. Un réacteur, aussi appelé digesteur, de ce type est décrit

notamment dans le Mémento Technique de l'Eau de Degrémont, 10<sup>ème</sup> édition, pages 977-978.

Un tel réacteur est habituellement prévu pour des effluents de brasseries, boissons sucrées, sucreries, amidonnerie, papeterie, levurerie, etc.

La méthanisation peut aussi être réalisée par exemple dans un réacteur ou digesteur de type « Anafiz » qui est un réacteur ou digesteur à culture fixée sur un garnissage (par exemple en plastique, polypropylène, polyéthylène), ordonné ou en vrac.

Un réacteur, aussi appelé digesteur, de ce type est décrit notamment dans le Mémento Technique de l'Eau de Degrémont 9<sup>ème</sup> édition, pages 753 à 756.

Grâce au traitement poussé de séparation phase solide (COPRODUIT 2) / phase liquide (COPRODUIT 1), la méthanisation peut être effectuée industriellement par exemple dans un réacteur à boues granuleuses, ou à lit fluidisé ce qui permet de réduire considérablement la durée de la méthanisation. Cette durée devient inférieure à environ six jours et par exemple de l'ordre de trois à quatre jours, alors que généralement elle est supérieure à vingt jours, et pouvait atteindre trente jours et plus, pour le traitement par méthanisation de la phase liquide ou vinasse telle quelle en sortie de la colonne de distillation

L'effluent issu de la méthanisation est soumis à l'étape de stripping et de décarbonatation dans une cuve fermée et désodorisée. Un courant de gaz, généralement de l'air, est insufflé dans le fond de la cuve pour éliminer le gaz carbonique (CO<sub>2</sub>) et oxyder le gaz sulfhydrique (H<sub>2</sub>S) pouvant être présents dans l'effluent en les entraînant vers un traitement de désodorisation. L'effluent est ensuite décarbonaté.

Le traitement ou étape de stripping-décarbonatation permet notamment de recycler dans le méthaniseur un effluent qui est peu chargé en calcium et en magnésium, lesquels auraient tendance à se déposer sur les boues granuleuses ou les supports de biomasse, sur les matériaux supports de biomasse et les agrégats de boues, avec dans ce cas comme conséquence une diminution du rendement d'élimination de la pollution carbonée suite à des problèmes biologiques et hydrauliques.

L'invention apporte ainsi une solution à plusieurs problèmes techniques rencontrés lors de la méthanisation selon l'état antérieur de la technique :

5                   - les rendements d'élimination de la DCO et de la DBO<sub>5</sub> obtenus dans les réacteurs de méthanisation étaient insuffisants, des dysfonctionnements liés à des phénomènes d'inhibition à cause de concentrations élevées et supérieures ou proches des seuils de toxicité de certains composants comme les MES, les  
10 anions, les cations, ne permettaient pas d'atteindre des bilans énergétiques favorables des installations ;

                  - la gestion des déchets liquides et solides associés était complexe et onéreuse;

                  - la taille des équipements et les investissements étaient  
15 importants en raison du temps de séjour important dans les réacteurs de méthanisation ;

                  - les phénomènes de précipitation avaient lieu dans les ouvrages de traitement ;

Tous ces problèmes et inconvénients ne permettaient  
20 pas la mise en œuvre, à l'échelle industrielle, d'une solution de traitement des vinasses techniquement et économiquement viable.

De plus, le biogaz produit est « propre », notamment au regard du sulfure d'hydrogène H<sub>2</sub>S. La réduction des sulfates dans les vinasses permet  
25 d'éviter les aspects néfastes du H<sub>2</sub>S, notamment lors de la méthanisation (odeur, corrosion, et pollution sous la forme ensuite de SO<sub>2</sub>).

S'agissant du H<sub>2</sub>S, c'est une partie du substrat qui sert normalement à la production de méthane, qui est « utilisée » pour la transformation du SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> en  
30 H<sub>2</sub>S.

On réalise donc ainsi un gain de rendement lors de la méthanisation en dédiant une plus grande partie du substrat pour la production de méthane.

Les abréviations utilisées dans la description sont explicitées ci-après :

- Alcalinité : (NF EN ISO 9963-1)
- 5 AGV : Acides Gras Volatils (analyse chromatographique)  
Ca : Calcium (NF EN ISO 11885)  
DBO<sub>5</sub> : Demande Biochimique en Oxygène pendant cinq jours (NF EN 1899-1, NF EN 1899-2)  
DCO : Demande Chimique en Oxygène (NFT 90-101, ISO 6060:
- 10 1989)  
K<sup>+</sup>: Potassium (NF EN ISO 11885, NF EN ISO 14911)  
MES : Matières En Suspension, Matières En Suspension Totales (NF EN 872, NFT 90 -105-2)  
Mg : Magnésium (NF EN ISO 11885)
- 15 MS : Matières Sèches (NF U 44-171)  
MVS : Matières Volatiles en Suspension (NF U 44-171)  
Na<sup>+</sup>: Sodium (NF EN ISO 11885, NFT 90-019, NF EN ISO 14911)  
NGL : Azote global (NF EN ISO 11905-1)  
NH<sub>4</sub> : Ammonium (NF T 90-015-1 NF T90-015-2)
- 20 NO<sub>2</sub> : Nitrite (NF EN ISO 13 395, NF EN 26777)  
NO<sub>3</sub> : Nitrate (NF EN ISO 13 395, NF EN ISO 10304-1)  
P ortho : Orthophosphate (NF EN 1189, NF EN ISO 6878)  
P total : Phosphore total (NF EN 1189, NF EN ISO 6878)  
pH: potentiel d'Hydrogène (NF T 90-008)
- 25 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: Sulfate (Norme NF EN ISO 10304-1)  
TH : Titre Hydrotimétrique (NFT 90-003)  
TA : Titre Alcalimétrique (NF EN ISO 9963-)  
TAC : Titre Alcalimétrique Complet (NF EN ISO 9963-)
- 30 Le Tableau 1 décrit à titre d'exemple la composition de la phase liquide (COPRODUIT 1) après séparation en amont de l'extraction et issue de la production de bioéthanol à partir de plantes amyliacées, saccharifères ou lignocellulosiques.

Tableau 1 :

<i>Paramètres</i>	<i>COPRODUIT 1</i>
<i>pH</i>	<i>2 à 10</i>
<i>TH (°F)</i>	<i>0 à 1000</i>
<i>TA (°F)</i>	<i>0 à 500</i>
<i>TAC (°F)</i>	<i>0 à 500</i>
<i>Ca (g/l)</i>	<i>0 à 4</i>
<i>Mg (g/l)</i>	<i>0 à 2,5</i>
<i>DCO (g/l)</i>	<i>1,5 à 300</i>
<i>MES (g/l)</i>	<i>0,1 à 5</i>
<i>NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (g/l)</i>	<i>0 à 2,5</i>
<i>NGL (g/l)</i>	<i>0 à 5</i>
<i>P total (g/l)</i>	<i>0 à 2,5</i>
<i>P ortho (g/l)</i>	<i>0 à 2</i>
<i>NO<sub>2</sub> (mg/l)</i>	<i>0 à 500</i>
<i>NO<sub>3</sub> (mg/l)</i>	<i>0 à 500</i>

Le Tableau 2 présente les conditions opératoires pour la mise en œuvre  
 5 des étapes de traitement par acidogenèse et par méthanogenèse

Tableau 2 :

Paramètres	Traitement par acidogenèse	Traitement par méthanogenèse
pH	4-7	6-9
t (°C) mésophile	30-40°C	30-37°C
t (°C) thermophile	38-60°C	50-60°C
Conditions	Anoxies / Anaérobies	Anaérobies
Temps de séjour	5 à 24 h	1 à 6 jours
Production de méthane	-	0,25 à 0,35 Nm <sup>3</sup> /kg DCO éliminée
AGV (g/l)	1 à 25	< 0,5 en sortie du méthaniseur

Les résultats obtenus selon l'invention après traitement par méthanisation, stripping et décarbonatation sont les suivants :

- 5 - De l'ordre de 90 % d'abattement de la DCO et de la DBO<sub>5</sub> et jusqu'à environ 97 %.
- Production de méthane comprise entre 0.25 et 0.35 Nm<sup>3</sup>/kg DCO éliminée.

10 Après méthanisation, l'effluent est strippé afin d'éliminer le CO<sub>2</sub> et d'augmenter le pH et ainsi réduire les quantités de réactif à introduire pour la décarbonatation.

Après stripping, de la chaux est ajoutée (0,1 à 5 g/l) de façon à augmenter le pH jusqu'à 10-11.

15 Le mélange est agité durant 0,5 à 5 h. Après réaction, une étape de décantation permet de séparer les floccs formés qui vont décanter en fond de cuve et l'effluent décarbonaté est récupéré en surface.

Les concentrations de l'effluent issu du traitement par méthanisation après recyclage de l'effluent strippé et décarbonatée (0 à 400 % en masse des vinasses et des flegmasses) sont données dans le Tableau 3 qui suit.

20

Tableau 3 :

Paramètres	Effluent issu de la méthanisation après recyclage de l'effluent strippé et décarbonatée
pH	6,5-8,5
Température (°C)	30-37
TH (°F)	50-200
TA (°F)	0-150
TAC (°F)	50-500
DCO (mg/l)	500-7500
MES (mg/l)	50-1000
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/l)	5-1500
NGL (mg/l)	5-1500
P total (mg/l)	2-100
P ortho (mg/l)	2-100

25

L'abattement du TH obtenu après traitement par stripping et décarbonatation des vinasses telles qu'elles est donné comme exemple dans le Tableau 4 suivant.

5 Tableau 4

Paramètres	Effluent strippé et décarbonaté
TH vinasses telles qu'elles (°F)	0-1000
TH après stripping + décarbonatation (°F)	0-50
Rendement (%)	≤ 95 %

10 Une fraction de l'effluent strippé et décarbonaté (0 à 400 % en masse des vinasses et des flegmasses) est recyclée en tête de méthanisation de façon à réduire le TH dans le réacteur, à limiter les augmentations de pH et à s'affranchir des phénomènes de précipitation qui pourraient être défavorables pour le processus biologique anaérobie.

15 D'autre part cette étape de stripping-décarbonatation protège aussi l'étape de filtration par osmose inverse des phénomènes de précipitations minérales de carbonate.

20 La fraction de l'effluent strippé et décarbonaté non recyclé vers le méthaniseur est dirigée vers le traitement par osmose inverse afin de réduire, voire d'éliminer quasiment totalement les paramètres suivants : DCO, DBO<sub>5</sub>, MES, NGL, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, P, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, autres, en vue de recyclage de l'eau traité.

Les concentrations de l'effluent après traitement par osmose inverse sont présentées comme exemple dans le Tableau 5.

Tableau 5 :

Paramètres	Concentration de l'effluent après traitement par osmose inverse
pH	5,5-8
TH (°F)	0
TA (°F)	0-100
TAC (°F)	0-100
DCO (mg/l)	0-50
MES (mg/l)	0
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/l)	0-200
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	0-10
NGL (mg/l)	0-200
P total (mg/l)	0-10
P ortho (mg/l)	0-10
K <sup>+</sup> (mg/l)	< 50
Na <sup>+</sup> (mg/l)	< 50
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	< 100

Le schéma de traitement (somme de tous les traitements) tel que défini, à savoir le prétraitement du moût fermenté avant extraction, le traitement par méthanisation, le traitement par stripping-décarbonatation, et le recyclage d'une fraction de l'effluent strippé et décarbonaté en tête de méthanisation permet une augmentation des valeurs limites inhibitrices pour les processus biologiques, dans les matières premières, comparativement aux valeurs définies habituellement pour le traitement par méthanisation.

Cette augmentation de seuil limite est possible du fait de la performance élevée des traitements d'élimination mis en œuvre.

Des essais réalisés par les demandeurs, ont montré que les caractéristiques des vinasses après distillation des moûts fermentés sont fortement influencées par la composition des moûts fermentés et, en particulier, par la concentration en MES ; en effet, les MES des moûts, constitués principalement de matières organiques, seront, lors de la distillation, portées à haute température et pour une part significative modifiées et solubilisées (par exemple, réactions de Maillard entraînant la formation de composés non biodégradables, voire toxiques) ; d'autres composés comme, par exemple, les protéines, les acides aminés, l'azote et

le phosphore organique participant à la fraction colloïdale et soluble des moûts fermentés avant distillation subiront également les effets de la température (par exemple, réactions de Maillard) entraînant la formation de composés non biodégradables, voire toxiques. Il en résulte, après distillation en présence de ces MES et colloïdes, des caractéristiques de biodégradabilité des vinasses très différentes qui influencent très négativement et fortement :

- d'une part le dimensionnement des méthaniseurs à mettre en œuvre nécessitant des volumes importants, voire la technologie à mettre en œuvre nécessitant des séparateurs complémentaires et coûteux,
- et d'autre part le rendement d'élimination de la pollution.

Les pertes en MES et la baisse des rendements conduisent *in fine* à une limitation importante de la production d'énergie mais aussi à la prise en compte des flux polluants résiduels élevés pour le dimensionnement du traitement de finition pouvant conduire à des surcoûts incompatibles avec la rentabilité de traitement et le recyclage de l'eau traitée en process.

Les essais effectués, dont les résultats figurent dans le Tableau 6 suivant.

Tableau 6 : Influence des MES des vinasses sur le traitement

Concentration en MES	1 %	0,5 %	0,2 %	0,1 %
DCO	39 g/l	35,5 g/l	30,5 g/l	30 g/l
DBO5	12 g/l	12,00g/l	12 g/l	12 g/l
DCO/DBO5	3,25	2,96	2,54	2,5
Rendement de la méthanisation	62,8 %	69,8 %	93,4 %	96,7 %
Temps de séjour dans le système de méthanisation	> 10 jours	> 10 jours	3 jours	3 jours
Production de méthane en litre de CH4 par litre de vinasse	7,9	8,1	9,98	10,15
% d'énergie produite à partir du cake obtenu par la séparation en amont de la distillation	81	90	96	98

Ce Tableau 6 fait apparaître les résultats très surprenants obtenus avec des teneurs des vinasses (COPRODUIT 1) en MES de 0.2% et 0.1% conduisant à des temps de séjour dans le système de méthanisation de 3  
5 jours seulement, avec rendement de méthanisation supérieur à 90%.

Dans ce Tableau 6, pour la définition du rendement de méthanisation, il s'agit du calcul égal à :  $DCO_{entrante} - DCO_{sortante} : DCO_{entrante}$ .

10

Pour la définition du pourcentage d'énergie produite à partir du cake, le taux de 100% théorique correspond à la totalité des matières sèches contenues initialement dans les moûts. A titre d'exemple, il s'agit de l'ordre de 55 à 65 Kg par hectolitre d'alcool produit.

15

## REVENDEICATIONS

1. Procédé de méthanisation, à partir d'une phase liquide qui est un coproduit issu de l'extraction d'un produit principal obtenu à partir d'une matière première végétale, caractérisé en ce que la teneur massique en matières en suspension (MES) dans ladite phase liquide est inférieure à 0.25 %, et le traitement de méthanisation de ladite phase liquide, est effectué au moyen d'un méthaniseur à très haut rendement.

10

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la teneur massique en matières en suspension (MES) dans ladite phase liquide est inférieure à 0.2 %, notamment inférieure ou égale à 0.1%.

15

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le méthaniseur à très haut rendement est un lit de boues granuleuses, fluidisées, recirculées ou expansées en un ou plusieurs étages ou de boues floculées, selon un flux ascendant de la phase liquide.

20

4. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le méthaniseur à très haut rendement est un réacteur à lit fluidisé de biomasse (cultures fixées sur un support libre mobile).

25

5. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le méthaniseur à très haut rendement est un réacteur à lit fixé de biomasse (culture fixée sur un support immobile).

30

6. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le traitement de méthanisation est effectué selon une alimentation pulsée de ladite phase liquide dans un méthaniseur du type "Anapulse".

35

7. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le traitement de méthanisation est effectué au moyen d'un réacteur à lit fluidisé de biomasse dans un méthaniseur du type "Anaflux".

8. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le traitement de méthanisation est effectué au moyen d'un réacteur à lit fixé de biomasse sur un support immobile dans un méthaniseur du type « Anafiz ».

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'au moins un effluent issu de la méthanisation est soumis à une étape de stripping et de décarbonatation, et en ce qu'au moins une fraction de l'effluent décarbonaté obtenu est recyclée en tête de la méthanisation.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que ladite fraction recyclée est comprise entre 0 à 400 % en masse des vinasses et des flegmasses.

11. Procédé selon l'une des revendications 9 ou 10, caractérisé en ce que la fraction de l'effluent décarbonaté qui n'est pas recyclée en tête de la méthanisation, est soumise à une filtration propre à arrêter des particules de dimensions de l'ordre de 0,2 µm, notamment les bactéries.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que ladite filtration de la fraction de l'effluent décarbonaté qui n'est pas recyclée est réalisée par osmose inverse.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 ou 12, caractérisé en ce que, avant ladite filtration, ladite fraction de l'effluent décarbonaté est soumise à un traitement biologique de la pollution carbonée et/ou azotée, et/ou à un traitement physico-chimique de la pollution phosphorée.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que du gaz carbonique (CO<sub>2</sub>), notamment du gaz carbonique produit au cours du procédé est utilisé :

- pour la neutralisation de la chaux afin de produire de la chaux carbonatée,
- pour le remplacement partiel d'au moins un acide utilisé pour ladite extraction du produit principal.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 ou 12, caractérisé en ce que 40 à 95 % de l'effluent après traitement de méthanisation, de stripping et de décarbonatation et filtration peuvent être recyclés sous forme d'eau exempte de bactéries.

16. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que la filtration par osmose inverse produit aussi un rétentat qui subit ensuite une étape dite d'évaporation-concentration, et en ce que les condensats  
5 récupérés après évaporation-concentration peuvent être utilisés sous forme d'eau.

FIGURE 1

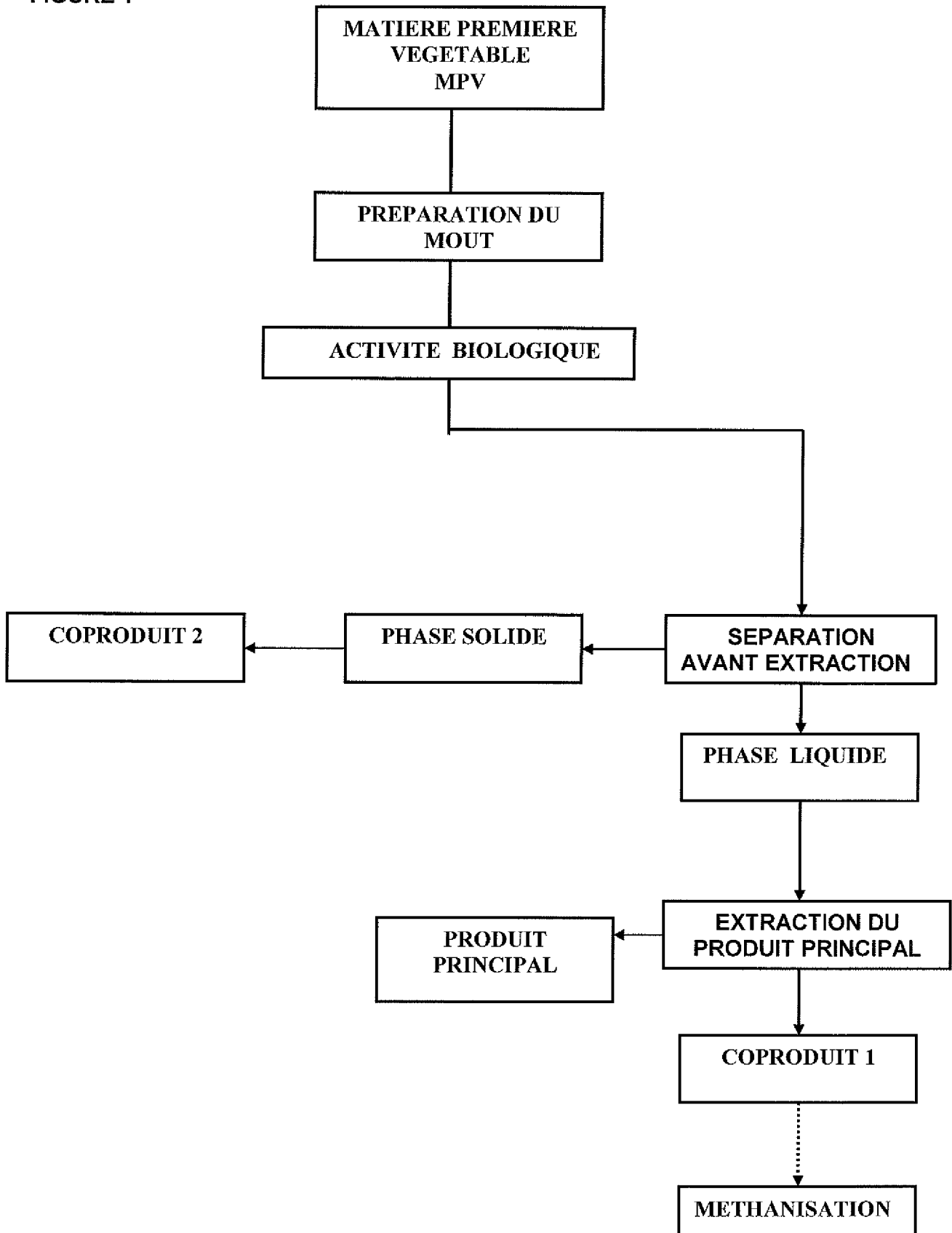
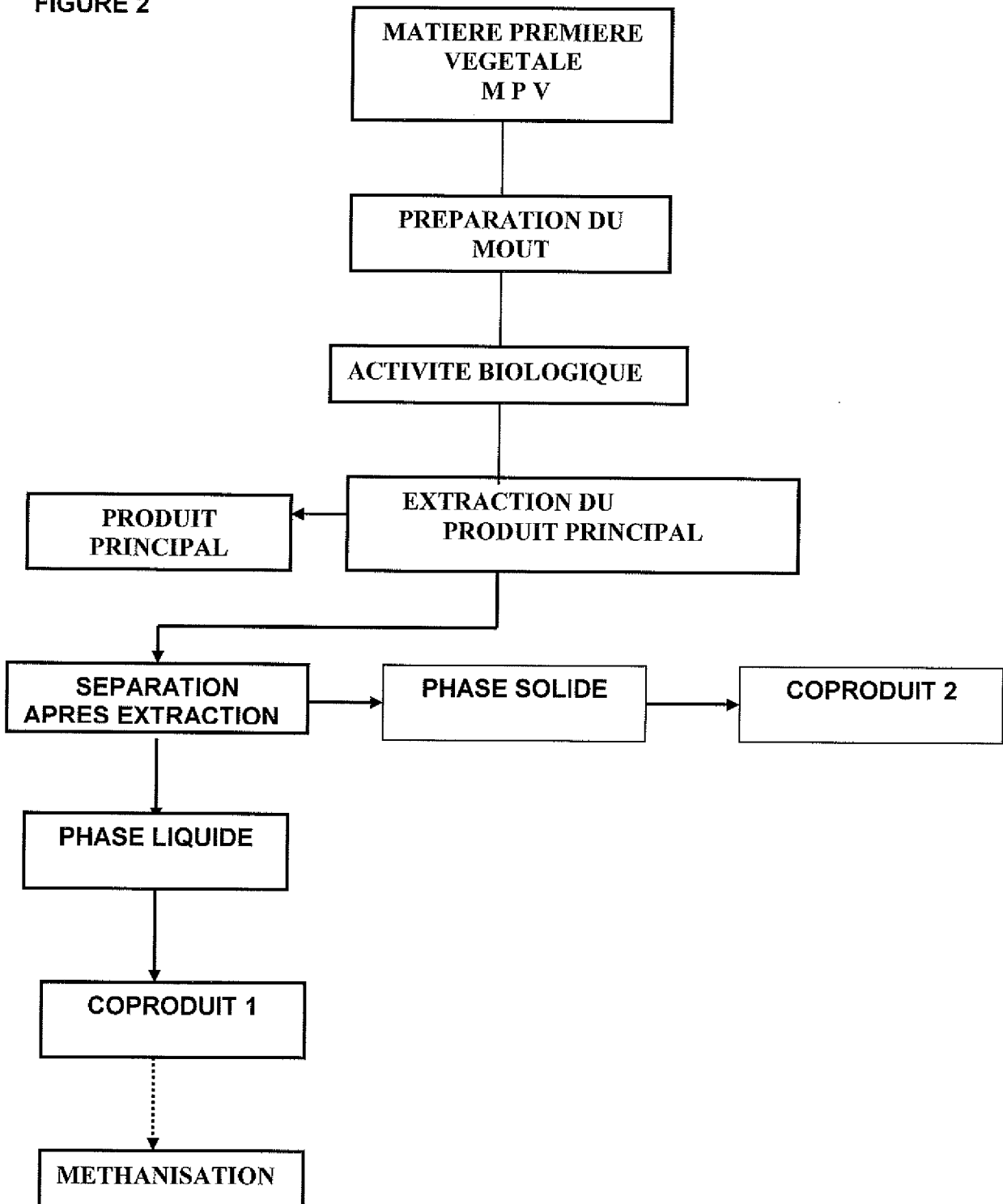


FIGURE 2



3/5

FIGURE 3A

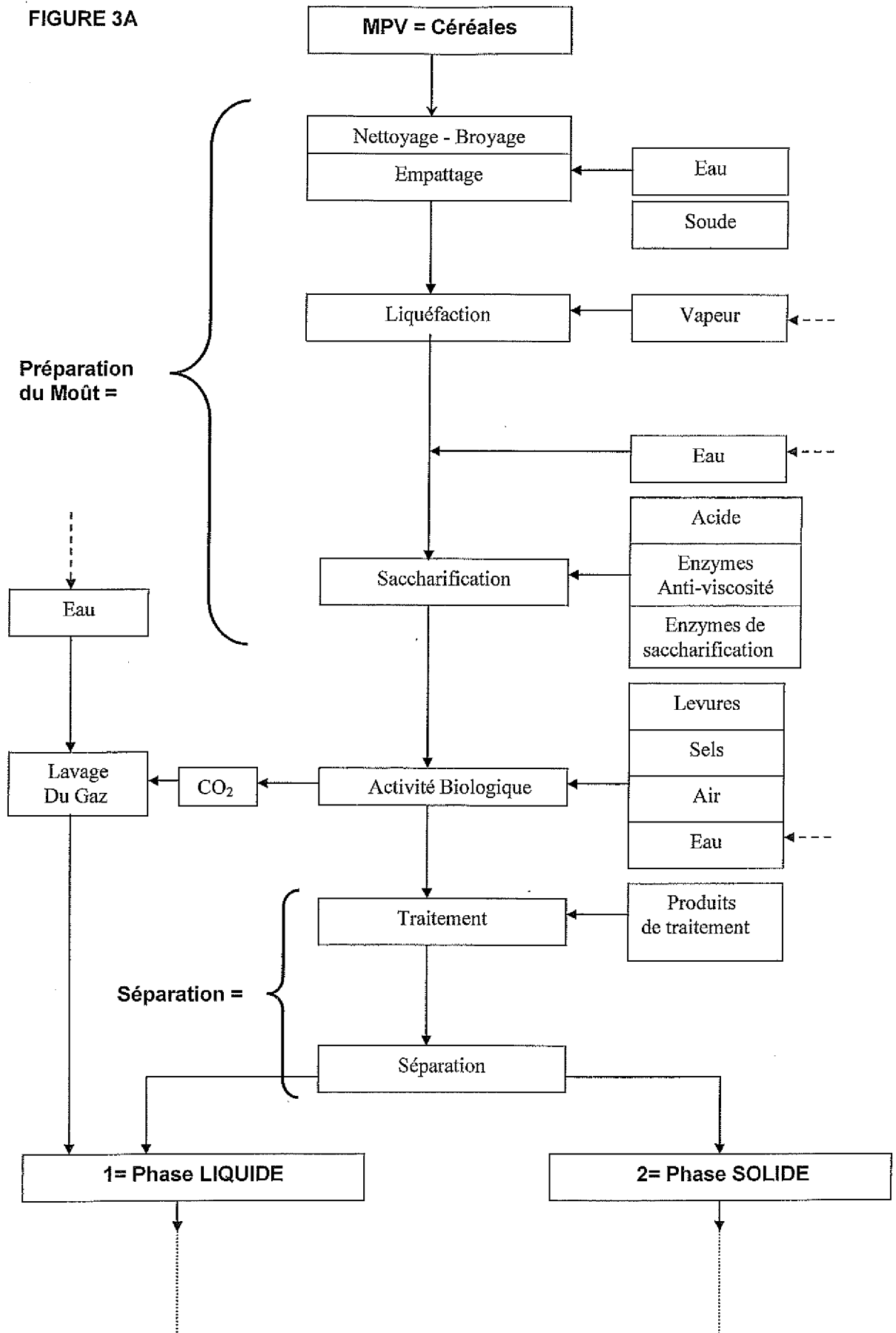


FIGURE 3B

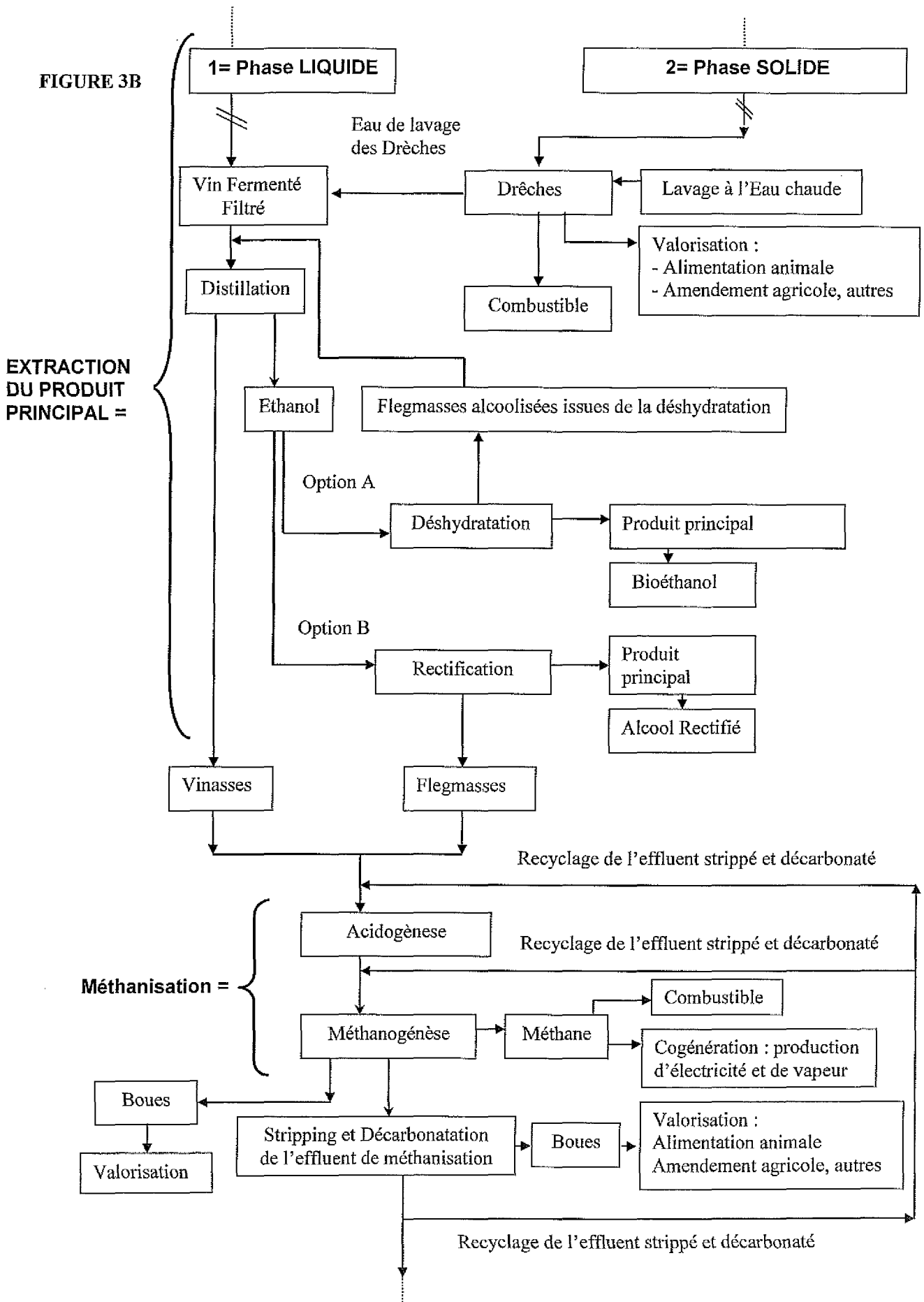


FIGURE 3 C

