

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ PROCÉDE DE PRÉPARATION D'UN MÉLANGE DE MONOSACCHARIDES ET/OU D'OLIGOSACCHARIDES ET/OU DE POLYSACCHARIDES PAR PURIFICATION D'UN HYDROLYSAT DE MATIÈRES LIGNOCELLULOSIQUES.

②② Date de dépôt : 25.02.16.

③③ Priorité :

⑥① Références à d'autres documents nationaux apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : INSTITUT POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE Etablissement public — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 01.09.17 Bulletin 17/35.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention : 04.10.19 Bulletin 19/40.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : CHIRAT CHRISTINE, LACHENAL DOMINIQUE et BOUCHER JEREMY.

⑦③ Titulaire(s) : INSTITUT POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE Etablissement public.

⑦④ Mandataire(s) : INSTITUT POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE.



Procédé de préparation d'un mélange de monosaccharides et/ou d'oligosaccharides et/ou de polysaccharides par purification d'un hydrolysate de matières lignocellulosiques

Domaine de l'invention

- 5 Le domaine de cette invention est celui de la valorisation des sucres issus des sous-produits des filières papier et cellulose et des bioraffineries lignocellulosiques.

En particulier, la présente invention concerne la préparation d'un mélange de monosaccharides et/ou d'oligosaccharides et/ou de polysaccharides par purification d'un hydrolysate de matières lignocellulosiques, ce dernier comprenant des
10 hémicelluloses sous forme de monomères, d'oligomères et éventuellement de polymères.

Arrière-plan technologique

La matière lignocellulosique est le constituant principal de la paroi cellulaire des plantes. Elle est composée de cellulose, d'hémicelluloses, de lignine et d'extractibles
15 dans des proportions variables selon l'origine de la matière. Le bois représente la part majeure de la matière lignocellulosique disponible.

L'industrie papetière utilise le bois pour en extraire les fibres de cellulose et ainsi produire la pâte à papier. Selon un procédé standard, la cellulose est extraite du bois par un traitement alcalin à haute température (procédé Kraft). Les produits de dégradation
20 des hémicelluloses, de la lignine et les autres sous-produits obtenus par ce traitement sont recueillis dans un effluent appelé liqueur noire. Cet effluent est pour l'instant valorisé uniquement énergétiquement, sa complexité ne permettant pas d'envisager une extraction des hémicelluloses, ces dernières étant majoritairement dégradées sous forme d'acides organiques.

25 La valorisation énergétique de la liqueur noire obtenue est intéressante car elle permet aux industries papetières de produire de l'énergie, et d'être autonomes, voire excédentaire, en énergie. Cependant, dans le contexte environnemental actuel, une autre valorisation des composés, autres que la cellulose, contenus dans le bois est souhaitable.

Les hémicelluloses du bois sont des polymères de petite taille (degré de polymérisation compris entre 50 et 200) composés de différents types de sucres, leur composition variant en fonction de la provenance. Parmi les sucres présents dans les hémicelluloses, on peut citer le mannose, le galactose, le glucose, le xylose et l'arabinose. De par leur composition, ces hémicelluloses permettent ainsi d'avoir accès à d'autres sucres que le glucose. Ces sucres sont particulièrement intéressants car il s'agit de sucres issus de
30 matières premières non-alimentaires, par opposition au glucose obtenu à partir d'amidon (maïs, blé, pomme de terre).
35

Divers procédés ont donc été mis au point afin d'extraire au moins une partie des hémicelluloses du bois avant de réaliser l'extraction des fibres de cellulose par le procédé Kraft. Les hémicelluloses sont hydrolysées et obtenues principalement sous forme de monomères et d'oligomères. Jusqu'à maintenant les industriels qui extrayaient les hémicelluloses de copeaux de bois, n'étaient pas intéressés par la valorisation des hémicelluloses, mais uniquement par la production de la cellulose pure : pour ce faire ils soumettent les copeaux de bois à une autohydrolyse consistant à injecter de la vapeur et traiter les copeaux à 170-180°C pendant 1 à 2 heures, ce qui permet de solubiliser une grande partie des hémicelluloses. Puis les copeaux et les hémicelluloses solubilisées sont soumis à la cuisson Kraft, ce qui permet de produire des fibres de cellulose, les hémicelluloses préalablement solubilisées se retrouvent dans la liqueur noire, et sont brûlées avec la lignine (Herbert Sixta, *Handbook of Pulp*, Wiley-VCH., 2006, 4.2.7.1. Prehydrolysis, p. 325).

Or étant donné le développement de la chimie biosourcée, la demande en sucres est de plus en plus forte, et il serait judicieux de récupérer les sucres issus des hémicelluloses du bois afin de les valoriser, ce qui représenterait pour les usines productrices de cellulose un revenu supplémentaire (Ragauskas AJ, Nagy M, Kim DH, Eckert CA, Hallett JP, Liotta CL, From wood to fuels-integrating biofuels and pulp production *Industrial Biotechnology* 2006; 2(1), 55–65).

Le document US2015/0184260 A1 décrit un procédé de production de sucres fermentescibles à partir d'un hydrolysate de bois comprenant des oligomères d'hémicelluloses et à partir d'oligomères de glucose extrait de la cellulose grâce à des enzymes. Les sucres obtenus peuvent ainsi être utilisés pour la production de biocarburant ou de produits biochimiques.

Le document EP 2067793 A1 décrit l'utilisation d'un hydrolysate de bois, obtenu à partir d'un traitement hydrothermal de copeaux de bois, pour la production de polymères biodégradables et renouvelables ainsi que de différents produits tels que des films ou des gels.

Cependant, il reste difficile d'extraire et de purifier les sucres contenus dans les hydrolysats de bois obtenus par traitement d'hydrolyse. En effet, ces hydrolysats contiennent, outre les sucres des hémicelluloses sous forme de monomères et d'oligomères, des produits de dégradation des sucres tels que le furfural et l'hydroxyméthylfurfural, de la lignine précipitée et dissoute, certains extractibles du bois, des composés polymérisés (qui peuvent provenir de réactions entre la lignine et des furanes, voire entre la lignine et des extractibles, ou de la polymérisation des furanes entre eux) et des acides organiques.

La présence de ces différents composés pose des problèmes à plusieurs niveaux pour la suite du traitement des hydrolysats. La présence de lignine et/ou d'autres composés polymérisés (autres que les polysaccharides ou oligosaccharides) induit des dépôts

- polymériques collants (DPC) sur les équipements utilisés, ce qui requiert un niveau de maintenance des équipements trop élevé et rend difficile l'application d'un procédé de traitement des hydrolysats à l'échelle industrielle. Il y a également des problèmes de purification des sucres obtenus à cause de la présence du furfural et d'hydroxyméthylfurfural dans l'hydrolysats.

Ces problèmes représentent un réel frein à la valorisation chimique des sucres issus des hémicelluloses et à l'industrialisation des procédés d'extraction et de traitement de ces sucres.

Objectifs

- 10 Dans ce contexte, la présente invention vise à satisfaire au moins l'un des objectifs suivants.

L'un des objectifs essentiels de l'invention est de fournir un nouveau procédé de purification d'un hydrolysats de matières lignocellulosiques.

- 15 Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un nouveau procédé de purification d'un hydrolysats de matières lignocellulosiques sans pour autant diminuer les quantités de sucres présents dans cet hydrolysats.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un nouveau procédé qui permette de réduire la quantité de furfural et/ou d'hydroxyméthylfurfural contenu dans un hydrolysats de matières lignocellulosiques.

- 20 Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un nouveau procédé qui permette de réduire la masse moléculaire en poids et/ou en nombre des polymères, autres que les hémicelluloses, contenus dans un hydrolysats de matières lignocellulosiques.

- 25 Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un mélange de monosaccharides et/ou d'oligosaccharides et/ou de polysaccharides qui puisse être purifié facilement.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un mélange de monosaccharides et/ou d'oligosaccharides et/ou de polysaccharides ayant une quantité de furfural et/ou d'hydroxyméthylfurfural réduite.

- 30 Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un mélange de monosaccharides et/ou d'oligosaccharides et/ou de polysaccharides comprenant des polymères ayant une masse moléculaire en poids et/ou en nombre réduite.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un mélange de monosaccharides et/ou d'oligosaccharides et/ou de polysaccharides qui pose moins, voire aucun, problème de dépôts sur les équipements.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un mélange de monosaccharides et/ou d'oligosaccharides et/ou de polysaccharides qui pose moins, voire aucun, problème de purification des sucres.

Brève description de l'invention

- 5 Ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par la présente invention qui concerne en premier lieu un procédé de préparation d'un mélange de monosaccharides et/ou d'oligosaccharides et/ou de polysaccharides par purification d'un hydrolysats de matières lignocellulosiques, ledit hydrolysats comprenant des hémicelluloses sous forme de monomères, d'oligomères et éventuellement de polymères, caractérisé en ce que le
10 procédé comprend au moins une étape d'oxydation dudit hydrolysats avec au moins un oxydant.

- De façon surprenante, il a été découvert que traiter un hydrolysats de matières lignocellulosiques avec un oxydant permettait de réduire la masse moléculaire en poids et en nombre des polymères précipités ou dissouts et de réduire la quantité de furfural et
15 d'hydroxyméthylfurfural (HMF) contenus dans l'hydrolysats, sans pour autant diminuer ou détériorer les quantités de sucres dans l'hydrolysats de manière significative comme on aurait pu le craindre.

- Ce procédé permet d'obtenir un mélange de monosaccharides et/ou d'oligosaccharides et/ou de polysaccharides qui peut être utilisé industriellement et dont les sucres peuvent
20 être séparés et purifiés facilement. On arrive ainsi à valoriser les sucres issus de l'hémicellulose sans compromettre le procédé papetier de production de fibres de cellulose.

- L'invention concerne dans un second lieu un mélange de monosaccharides et/ou d'oligosaccharides et/ou de polysaccharides obtenu par purification d'un hydrolysats de
25 matières lignocellulosiques.

Définitions :

Dans le présent exposé, tout singulier désigne indifféremment un singulier et un pluriel et réciproquement, sauf indication contraire expresse. Les définitions suivantes sont données à titre d'exemples pour l'interprétation du présent exposé.

- 30 *Matières lignocellulosiques* : elles sont le constituant principal de la paroi cellulaire des plantes et sont composés principalement de cellulose, d'hémicelluloses, de lignine et d'extractibles. Ces matières peuvent provenir, entre autres, du bois, du bois recyclé, des plantes annuelles, des résidus agricoles (bagasse, pailles, ...), ou des papiers et cartons récupérés.
- 35 *Hydrolysats de matières lignocellulosiques* : phase liquide obtenue par traitement thermique de matières lignocellulosiques en présence d'eau ou de vapeur d'eau. Ce traitement peut être effectué uniquement avec de l'eau ou de la vapeur d'eau, mais aussi

- en milieu acide par ajout d'un acide faible ou fort, ou en milieu légèrement alcalin (Maki-Arvela P, Salmi T, Holmbom B, Willfor S and Yu D. Murzin, Synthesis of Sugars by Hydrolysis of Hemicelluloses- A Review, *Chem. Rev.* 2011, 111, 5638–5666, dx.doi.org/10.1021/cr2000042). Il permet la séparation d'un hydrolysats et d'un résidu
- 5 riche en cellulose et éventuellement en lignine. Ce résidu peut ensuite être utilisé pour fabriquer de la pâte à papier ou de la cellulose pour différents usages (textile, chimique, ou des nanocristaux ou microfibrilles de cellulose par exemple)

Oligomères : au sens de l'invention, on entend par « oligomères » des molécules comprenant un nombre de motifs monomères compris entre 2 et 25.

- 10 *Polymères* : au sens de l'invention, on entend par « polymères » des molécules comprenant un nombre de motifs monomères supérieur à 25.

- Composés colorés* : au sens de l'invention, on entend par « composés colorés » des composés qui présentent un signal d'absorbance en spectroscopie d'absorption dans l'UV-visible entre 200 et 400 nm. Il s'agit, entre autres, des polymères issus des
- 15 produits de dégradation des composants du bois.

Brève description des dessins

La figure 1 représente l'effet des traitements au peroxyde d'hydrogène sur les teneurs en furfural et hydroxyméthylfurfural de l'hydrolysats.

- La figure 2 représente l'effet des traitements au peroxyde d'hydrogène sur les teneurs en sucres en C5 et en C6 totaux (monomères + oligomères) de l'hydrolysats.
- 20

La figure 3 représente l'effet du traitement à l'ozone sur les teneurs en furfural et en hydroxyméthylfurfural de l'hydrolysats.

La figure 4 représente l'effet du traitement à l'ozone sur les teneurs en sucres en C5 et en C6 totaux (monomères + oligomères) de l'hydrolysats.

- 25 **Description détaillée de l'invention**

Hydrolysats de matières lignocellulosiques :

- L'hydrolysats est obtenu par traitement thermique de toutes sortes de matières lignocellulosiques en présence d'eau ou de vapeur d'eau. Selon un mode de réalisation, les matières lignocellulosiques sont choisies parmi le bois, le bois recyclé, les plantes
- 30 annuelles, les résidus agricoles, les papiers et cartons récupérés et la bagasse, de préférence le bois.

Selon un mode de réalisation de l'invention, l'hydrolysats de matières lignocellulosiques est obtenu par hydrolyse en utilisant de l'eau ou de la vapeur additionnée d'un acide faible ou fort.

- L'hydrolysats de matières lignocellulosiques comprend des hémicelluloses sous forme de monomères, d'oligomères ou de polymères. Il comprend également des produits de dégradation des sucres, tels que l'hydroxyméthylfurfural et le furfural, et des produits issus de la lignine et/ou issus des produits de dégradation des composants du bois (ces produits peuvent être soit sous forme dissoute, soit sous forme précipitée). Il peut également contenir des acides organiques, ainsi que des produits issus des extractibles du bois.

Selon un mode de réalisation de l'invention, l'hydrolysats de matières lignocellulosiques a une concentration totale en sucres comprises entre 15 et 45 g/L.

10 *Oxydant*

Le procédé comprend au moins une étape d'oxydation avec au moins un oxydant. Selon un mode de réalisation, la quantité d'oxydant utilisée est comprise entre 1 et 100% en masse par rapport à la quantité de lignine (précipitée et dissoute), de furfural, d'hydroxyméthylfurfural et des composés colorés présents dans l'hydrolysats.

- 15 Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, l'oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, l'ozone, l'oxygène, les peracides, les radicaux libres et les oxydants chlorés tel que le dioxyde de chlore

De préférence, l'oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène et l'ozone.

- 20 Selon un mode de réalisation de l'invention, l'oxydation est effectuée avec une combinaison de deux oxydants, par exemple du peroxyde d'hydrogène et de l'ozone ou du peroxyde d'hydrogène et de l'oxygène.

Méthodologie

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le procédé suivant l'invention comprend les étapes suivantes :

- 25 - mise en œuvre d'un hydrolysats de matières lignocellulosiques ;
 - éventuellement, ajustement du pH, pour obtenir un pH compris entre 3,5 et 12 ;
 - mise en contact de l'hydrolysats avec au moins un oxydant ;
 - éventuellement, chauffage du milieu réactionnel, de préférence à une température comprise entre 20 et 100°C ;
- 30 - récupération d'un mélange de monosaccharides et/ou d'oligosaccharides et/ou de polysaccharides contenant moins de furfural et d'hydroxyméthylfurfural et dont la masse moléculaire des polymères de lignine et/ou de produits de dégradation a été réduite ;
 - éventuellement, neutralisation de l'oxydant résiduel.
- 35 Avantageusement, l'étape d'oxydation est effectuée à un pH compris entre 1 et 13, de préférence entre 3,5 et 11.

Selon un mode de réalisation de l'invention, lorsque l'oxydant est le peroxyde d'hydrogène, la réaction est effectuée à un pH compris entre 8 et 12.

Avantageusement, le pH est ajusté par ajout de soude au milieu réactionnel.

- 5 Selon un autre mode de réalisation de l'invention, lorsque l'oxydant est l'ozone, la réaction est effectuée à un pH compris entre 2 et 5.

Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, le pH n'est pas modifié et l'étape d'oxydation est effectuée au pH de l'hydrolysat de matières lignocellulosiques, c'est-à-dire entre 3 et 3,5.

- 10 De préférence, l'étape d'oxydation est effectuée à une température comprise entre 20 et 90°C, de préférence à une température inférieure ou égale à 70°C.

Selon un mode de réalisation de l'invention, lorsque l'oxydant est l'ozone, la réaction est effectuée à température ambiante.

Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, le traitement oxydant dure entre quelques minutes et 4 heures, de préférence entre quelques minutes et 2 heures.

- 15 La réaction d'oxydation peut également être effectuée sous pression. Par exemple, la réaction peut être effectuée à une pression comprise entre 5 et 10 bars.

Mélange de monosaccharides et/ou d'oligosaccharides et/ou de polysaccharides

- 20 Ce procédé permet d'obtenir un mélange de monosaccharides et/ou d'oligosaccharides et/ou de polysaccharides comprenant éventuellement des traces résiduelles d'oxydant et des acides organiques.

- 25 Ce procédé permet d'obtenir un mélange de monosaccharides et/ou d'oligosaccharides et/ou de polysaccharides comprenant des polymères issus de la lignine, des extractibles du bois et/ou des produits de dégradation des hémicelluloses, ayant une masse moléculaire en poids et/ou en nombre réduite d'au moins 10%, de préférence 25% et encore plus préférentiellement 50%, par rapport à ces mêmes polymères contenus dans l'hydrolysat de matières lignocellulosiques.

- 30 Ce procédé permet d'obtenir un mélange de monosaccharides et/ou d'oligosaccharides et/ou de polysaccharides comprenant une quantité de furfural et d'hydroxyméthylfurfural réduite d'au moins 10%, de préférence 25% et encore plus préférentiellement 50%, par rapport à la quantité de furfural et d'hydroxyméthylfurfural présente dans l'hydrolysat de matières lignocellulosiques.

Applications :

Le mélange de monosaccharides et/ou d'oligosaccharides et/ou de polysaccharides obtenu après traitement peut être utilisé industriellement et les sucres contenus dans ce mélange peuvent être séparés et purifiés.

5 EXEMPLES :

10 L'hydrolysate de matières lignocellulosiques et le mélange de monosaccharides et/ou d'oligosaccharides et/ou de polysaccharides sont analysés par chromatographie haute performance d'échange d'anions à haute pression couplée à un détecteur à ampérométrie pulsée (HPAEC-PAD, pour High Performance Anion Exchange Chromatography – Pulsed Amperometric Detection). Le système de chromatographie est un modèle Dionex ICS 5000, composé d'une colonne de garde (50 mm × 4 mm), d'une colonne CarboPac PA10 (250 mm × 4 mm) et d'un détecteur à ampérométrie pulsée composé d'une électrode de référence et d'une électrode d'or.

1) Préparation de l'hydrolysate de matières lignocellulosiques.

15

L'hydrolysate de matières lignocellulosiques a été obtenu par autohydrolyse de 400 g (exprimé en matière sèche) de copeaux de bois de feuillus dans les conditions suivantes :

- Ratio Liquide/Bois sec = 2
- 20 • Température : 170°C
- Temps de montée en température : 30 min
- Temps à température : 120 min

Temps de descente en température (jusqu'à 50°C) : 30 min

L'hydrolysate a ensuite été séparé des copeaux par filtration.

25 La composition en sucres de l'autohydrolysate obtenu est présentée dans le tableau 1. Son pH est de 3,5.

Tableau 1 : composition en sucres de l'hydrolysât de matières lignocellulosiques

Sucre	Quantité (g/L)		
	Monomères	Oligomères	Total
Arabinose	0,6	0,0	0,6
Galactose	1,7	0,4	2,1
Glucose	1,2	1,6	2,8
Xylose	12,9	5,9	18,8
Mannose	1,3	2,1	3,4
Total Pentoses	13,5	5,9	19,1
Total Hexoses	4,2	4,1	8,3
Total sucres	17,7	10,0	27,7

Les autres composants de l'hydrolysât de matières lignocellulosiques obtenu sont les suivants :

- 5
 - la quantité d'hydroxyméthylfurfural (HMF) est de 0,6 g/L,
 - la quantité de furfural est de 6,3 g/L.
 - la quantité de lignine et composés colorés solubles est de 8,6 g/L,
 - la quantité de lignine et composés colorés insolubles est de 5,6 g/L.

La teneur totale en autres composants est donc de 21,1 g/L.

10 2) Traitement de l'hydrolysât avec du peroxyde d'hydrogène

- 15

Un volume de 50 ml de l'hydrolysât obtenu précédemment est utilisé tel quel. Le pH de l'hydrolysât est d'abord ajusté si besoin avec de la soude puis l'hydrolysât est mis en contact avec une solution commerciale diluée de peroxyde d'hydrogène. La concentration en peroxyde d'hydrogène dans l'hydrolysât est fixée à 16g/L. Puis la solution est chauffée à la température désirée pendant un temps donné. Les conditions sont résumées dans le tableau 2.

Tableau 2 : Conditions des différents essais effectués avec du peroxyde d'hydrogène

N° essai	pH initial	Température (°C)	Durée (h)
1	3,5	70	2
2	10	70	2
3	3,5	80	4
4	12	80	4
5	12	90	4

5 Le mélange de monosaccharides et/ou d'oligosaccharides et/ou de polysaccharides obtenu après traitement est analysé.

10 Le tableau 3 résume les effets du traitement oxydants sur les moyennes des masses moléculaires en nombre (Mn) et en poids (Mw) de la lignine et des composés colorés insolubles et solubles. Selon les conditions de traitement on observe une baisse de la masse moléculaire en nombre pouvant aller jusqu'à 79%, et de la masse moléculaire en poids jusqu'à 76%.

Tableau 3. Evolution des masses moléculaires en nombre (Mn) et en poids (Mw) de la lignine et des matières colorées non solubles et solubles en fonction des différents traitements.

Traitement (référence essai, cf tableau 2)	Effet sur la lignine et composés colorés insolubles		Effet sur la lignine et composés colorés solubles	
	$\Delta M_n/M_n, \%$	$\Delta M_w/M_w, \%$	$\Delta M_n/M_n, \%$	$\Delta M_w/M_w, \%$
1	0	27	32	13
2	0	29	42	50
3	0	38	52	18
4	27	63	77	73
5	27	52	79	76

- 5 L'effet des traitements au peroxyde d'hydrogène sur le furfural et le HMF a été mesuré (Figure 1). La teneur en furfural et en HMF est abaissée de plus de 50% dans les conditions opératoires les plus douces (pH 3,5, 70°C, 2h et pH 10, 70°C, 2hr). Dans les conditions les plus fortes, la concentration en furfural est pratiquement nulle. Les concentrations en HMF, déjà faibles au départ, peuvent être divisées par 3.
- 10 La composition en sucres a été vérifiée après traitement. Les résultats présentés sur la figure 2 montrent que dans les deux conditions les plus douces (pH 3,5, 70°C, 2 hrs, et pH 10, 70°C, 2 hr), aucun impact significatif n'est décelé sur les pentoses, ni sur les hexoses pour l'essai en milieu alcalin.

3) Traitement de l'hydrolysats à l'ozone

15

Les traitements à l'ozone ont été effectués au pH de l'hydrolysats, soit environ 3-3,5, à température ambiante, avec des charges d'ozone croissantes entre 4 et 16 g d'ozone introduit / litre d'hydrolysats.

Les mêmes analyses que pour le traitement au peroxyde d'hydrogène ont été effectuées.

- 20 Le tableau 3 montre que le traitement à l'ozone est efficace dès les faibles charges en ozone ajoutées.

Tableau 3. Evolution des masses moléculaires en nombre (Mn) et en poids (Mw) de la lignine et des matières colorées non solubles et solubles en fonction des différents traitements à l’ozone.

Traitement à l’ozone	Effet sur la lignine et composés colorés insolubles		Effet sur la lignine et composés colorés solubles	
Charge en ozone, g/L	$\Delta M_n/M_n, \%$	$\Delta M_w/M_w, \%$	$\Delta M_n/M_n, \%$	$\Delta M_w/M_w, \%$
4	0	50	62	46
8	0	35	64	44
12	0	30	59	43
16	0	67	60	40

- 5 L’ozone conduit également à la réduction des quantités en furfural et HMF de manière significative (Figure 3).

En ce qui concerne l’impact sur les concentrations en sucres (Figure 4), il est intéressant de constater que l’ozone n’a pas d’effet sur les pentoses jusqu’à 8g/L, puis les concentrations ne baissent que très légèrement, ce qui est surprenant étant donné que

- 10 l’ozone est connu pour oxyder les sucres et les dégrader.

Revendications

1. Procédé de préparation d'un mélange de monosaccharides et/ou d'oligosaccharides et/ou de polysaccharides, par purification d'un hydrolysat de matières lignocellulosiques, ledit hydrolysat comprenant des hémicelluloses sous forme de monomères et d'oligomères, et éventuellement de polymères, caractérisé en ce que le procédé comprend au moins une étape d'oxydation dudit hydrolysat avec au moins un oxydant à une température comprise entre 20 et 90°C.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que les matières lignocellulosiques sont choisies parmi le bois, le bois recyclé, les plantes annuelles, les résidus agricoles et les papiers et cartons récupérés, de préférence le bois.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que ledit hydrolysat comprend également des produits de dégradation des sucres, des extractibles du bois et des polymères issus de la lignine et/ou issus des produits de dégradation des sucres.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la quantité d'oxydant utilisée est comprise entre 1 et 100% en masse par rapport à la quantité de lignine (précipitée et dissoute), de furfural, d'hydroxyméthylfurfural et de composés colorés présents dans l'hydrolysat.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, l'ozone, les peracides, les radicaux libres et les oxydants chlorés.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'oxydant est choisi parmi l'ozone et le peroxyde d'hydrogène.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape d'oxydation est effectuée à un pH compris entre 1 et 13, de préférence entre 3,5 et 11.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
 - mise en œuvre d'un hydrolysat de matières lignocellulosiques ;

- éventuellement, ajustement du pH, pour obtenir un pH compris entre 3,5 et 12 ;
 - mise en contact de l'hydrolysate avec au moins un oxydant ;
 - éventuellement, chauffage du milieu réactionnel ;
 - récupération d'un mélange de monosaccharides et/ou d'oligosaccharides et/ou de polysaccharides contenant moins de furfural et d'hydroxyméthylfurfural et dont la masse moléculaire des polymères de lignine et/ou de produits de dégradation a été réduite ;
 - éventuellement, neutralisation de l'oxydant résiduel.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la réaction s'effectue au pH de l'hydrolysate de matières lignocellulosiques.
10. Mélange de monosaccharides et/ou d'oligosaccharides et/ou de polysaccharides susceptible d'être obtenu par purification d'un hydrolysate de matières lignocellulosiques selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 caractérisé en ce qu'il contient des polymères issus de la lignine, des extractibles du bois et/ou des produits de dégradation des sucres, ayant une masse moléculaire en poids et/ou en nombre réduite d'au moins 10%, de préférence 25% et encore plus préférentiellement 50%, par rapport aux polymères contenus dans l'hydrolysate de matières lignocellulosiques.
11. Mélange de monosaccharides et/ou d'oligosaccharides et/ou de polysaccharides selon la revendication 10 caractérisé en ce qu'il comprend une quantité de furfural et d'hydroxyméthylfurfural réduite d'au moins 10%, de préférence 25% et encore plus préférentiellement 50%, par rapport à la quantité de furfural et d'hydroxyméthylfurfural présente dans l'hydrolysate de matières lignocellulosiques.

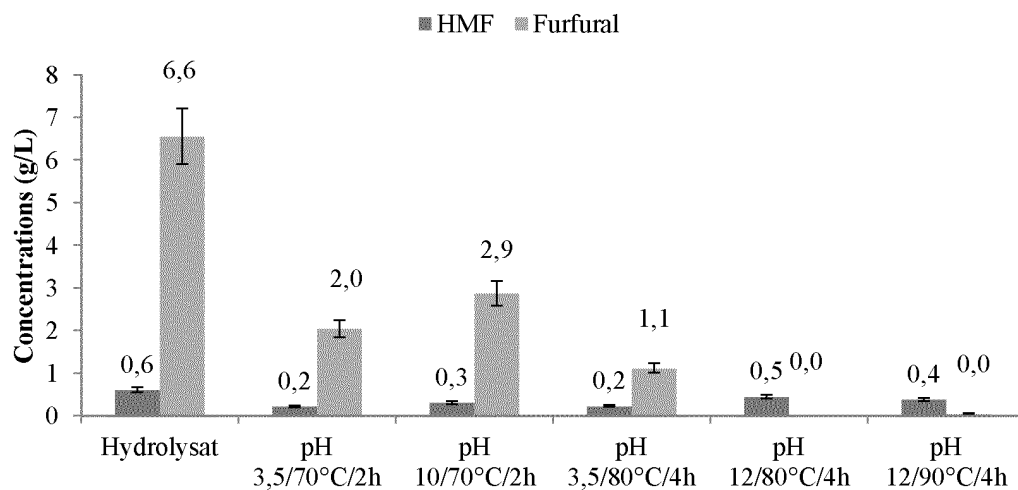


Figure 1

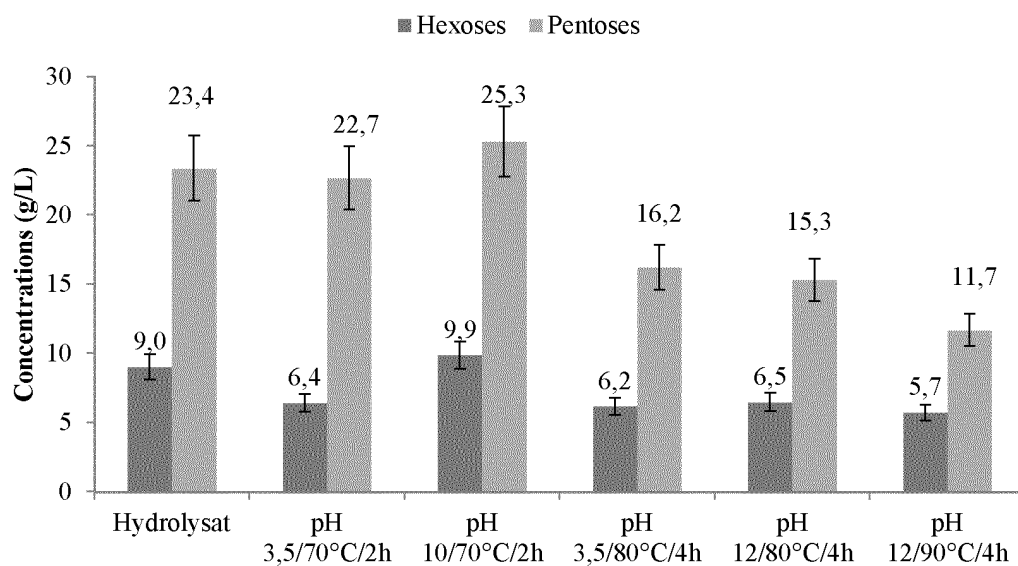
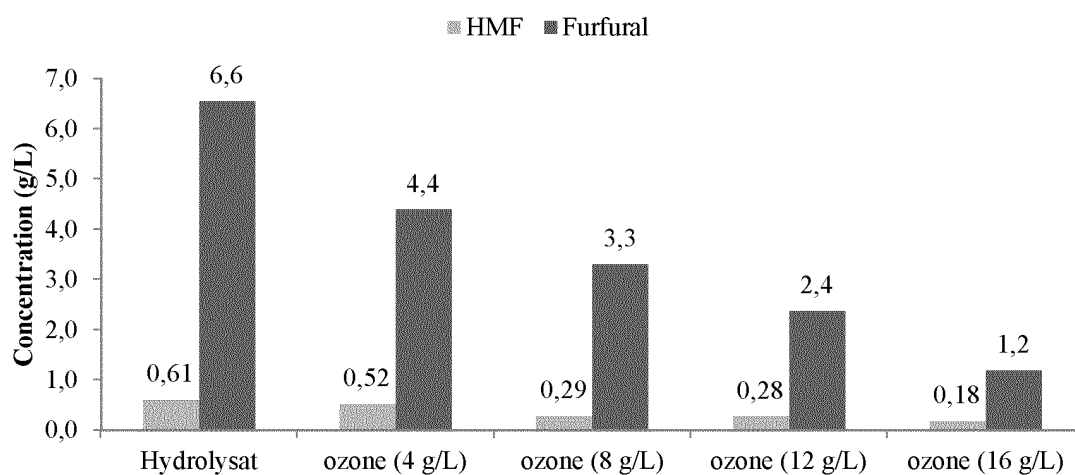
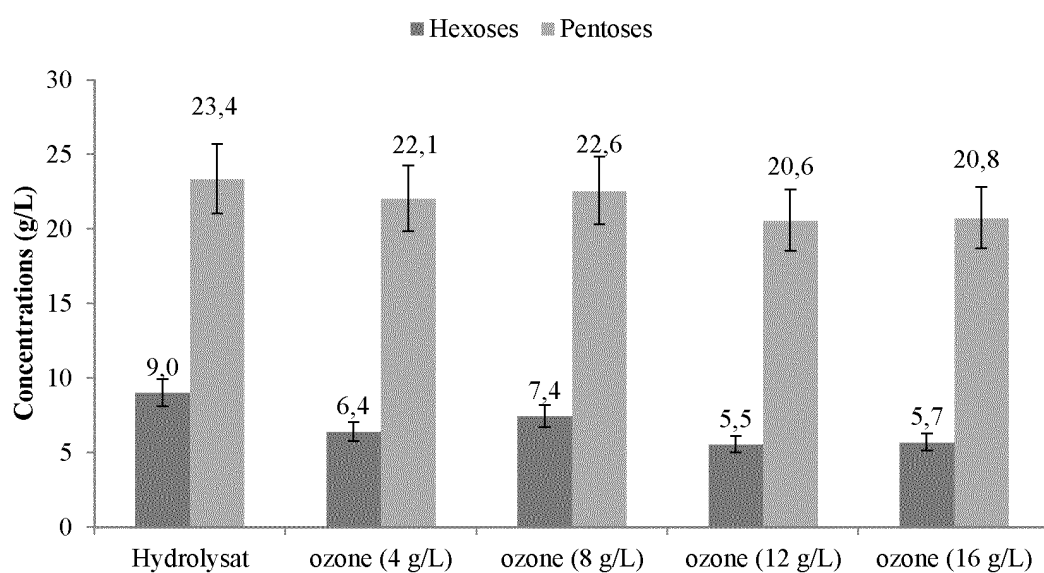


Figure 2

**Figure 3****Figure 4**

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

☒ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

WO 02/14598 A1 (PUREVISION TECHNOLOGY INC [US]) 21 février 2002 (2002-02-21)

WO 2006/032282 A1 (CAMBI BIOETHANOL APS [DK]; AHRING BIRGITTE KIAER [DK]; MUNCK JENS [DK]) 30 mars 2006 (2006-03-30)

Anuj K Chandel ET AL: "Detoxification of Lignocellulosic Hydrolysates for Improved Bioethanol Production", Biofuel Production - Recent Developments and Prospects, 1 septembre 2011 (2011-09-01), pages 225-246, XP055209568, DOI: 10.5772/16454 ISBN: 978-9-53-307478-8 Extrait de l'Internet: URL: http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/2006_3.pdf [extrait le 2015-08-26]

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

US 2012/021467 A1 (ZHANG HOURUI [CN] ET AL) 26 janvier 2012 (2012-01-26)

US 2015/184260 A1 (RETSINA THEODORA [US] ET AL) 2 juillet 2015 (2015-07-02)

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

NEANT

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

NEANT