



(43) Date de la publication internationale
18 mai 2017 (18.05.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/080933 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C10J 3/46 (2006.01) *C10K 1/02* (2006.01)
C12M 1/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2016/076744

(22) Date de dépôt international :
4 novembre 2016 (04.11.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1560715 9 novembre 2015 (09.11.2015) FR

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

(72) Inventeurs : AYMARD, Caroline; 73 rue de Marseille,
69007 Lyon (FR). SANZ, Elena; 0024 Rue de la Quaranta-
taine, 69005 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, 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.

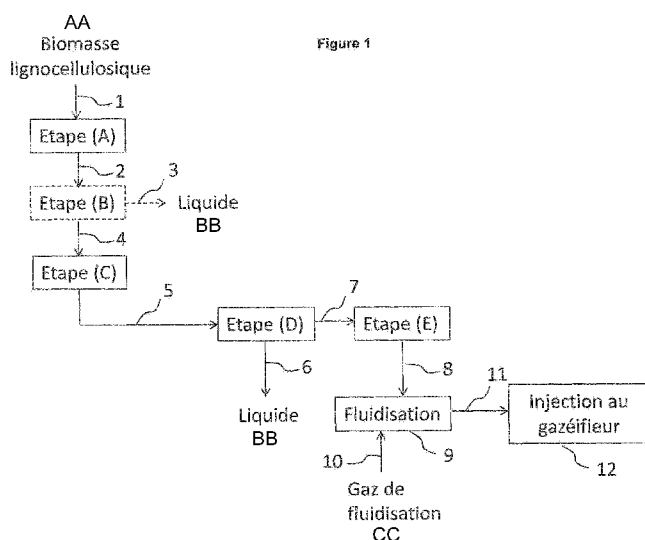
(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,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

(54) Title : METHOD FOR TREATING LIGNOCELLULOSIC BIOMASS INCLUDING THE GASIFICATION OF A POWDER
OF A LIGNEOUS RESIDUE FROM A BIOCHEMICAL METHOD FOR TREATING LIGNOCELLULOSIC BIOMASS

(54) Titre : PROCEDE DE TRAITEMENT DE BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE INCLUANT LA GAZEIFICATION
D'UNE POUDRE D'UN RESIDU LIGNEUX ISSU D'UN PROCEDE BIOCHIMIQUE DE TRAITEMENT DE BIOMASSE LI-
GNOCELLULOSIQUE



(57) Abstract : The invention concerns a method for treating lignocellulosic biomass including the gasification of a ligneous residue in powder form. The ligneous residue originates from a biochemical method for treating lignocellulosic biomass that comprises a step of wet pretreatment, by heating under acid conditions and/or autohydrolysis to produce a pretreated substrate. Said substrate, optionally separated from a liquid fraction, is subjected to enzymatic hydrolysis and is optionally subjected to fermentation separately from or concomitant to the hydrolysis, said fermentation being followed by distillation. The ligneous residue is separated downstream from the hydrolysis. It is dried and conditioned to obtain the ligneous residue in powder form, of which the particle size is between 15 and 900 μm , the water content is less than 20 wt.%, the grain density is between 500 and 900 kg/m^3 and the minimum fluidisation velocity is greater than zero and less than 0.15m/s, the powder, alone or in a mixture, being introduced into a fluidisation gas at a velocity greater than or equal to the minimum fluidisation velocity. The invention is particularly suited to the production of synthesis gas, in particular in a method for producing biofuels.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]

AA Lignocellulosic biomass
BB Liquid
CC Fluidisation gas
9 Fluidisation
12 Injection into the gasifier
Etape = Step



L'invention concerne un procédé de traitement de biomasse lignocellulosique incluant la gazéification d'un résidu ligneux en poudre. Le résidu ligneux provient d'un procédé de traitement biochimique de la biomasse lignocellulosique qui comporte une étape de prétraitement en voie humide, par chauffage en conditions acides et/ou d'auto-hydrolyse pour produire un substrat pré-traité. Ledit substrat, éventuellement séparé d'une fraction liquide, est soumis à une hydrolyse enzymatique et est éventuellement soumis à une fermentation séparée ou concomitante à l'hydrolyse, ladite fermentation étant suivie d'une distillation. Le résidu ligneux est séparé en aval de l'hydrolyse. Il est séché et conditionné pour obtenir le résidu ligneux en poudre dont la granulométrie est comprise entre 15 et 900µm, la teneur en eau inférieure à 20% pds, une densité de grain d'entre 500 et 900 kg/m³ et une vitesse minimale de fluidisation est supérieure à zéro et inférieure à 0.15m/s. La poudre, seule ou en mélange, est introduite dans un gaz de fluidisation à une vitesse supérieure ou égale à la vitesse minimale de fluidisation. L'invention est particulièrement adaptée pour la production de gaz de synthèse, en particulier dans un procédé de production de biocarburants.

**PROCEDE DE TRAITEMENT DE BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE
INCLUANT LA GAZEIFICATION D'UNE POUDRE D'UN RESIDU LIGNEUX ISSU
D'UN PROCEDE BIOCHIMIQUE DE TRAITEMENT DE BIOMASSE
LIGNOCELLULOSIQUE.**

5 DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention concerne un procédé de traitement de biomasse lignocellulosique incluant la gazéification d'un résidu ligneux en poudre qui provient d'un procédé de traitement biochimique de biomasse lignocellulosique.

- 10 Cette poudre est particulièrement bien adaptée à la production de gaz de synthèse ou « syngas » (contenant notamment CO et H₂) dans un gazéifieur à flux entraîné, en vue, par exemple, de sa valorisation en biocarburant de 2^{ème} génération (bio-diesel de synthèse) par voie thermochimique (également appelée chaîne « BTL », acronyme de l'expression anglo saxonne Biomass To Liquid). Toute autre utilisation du gaz de synthèse issu de la gazéification de ce résidu rentre dans le cadre de la présente invention.
- 15 Le résidu ligneux produit selon la présente invention est un coproduit de la valorisation de la biomasse lignocellulosique par voie dite biochimique conduisant à la production de sucres et/ou d'alcools à partir des sucres présents dans la biomasse lignocellulosique.

ART ANTERIEUR

Le procédé de production de syngas

- 20 La production de « syngas », notamment par une voie BTL, et en particulier dans un gazéifieur à flux entraîné, comporte, dans une première étape, un prétraitement de la biomasse lignocellulosique native pour réduire la charge à l'état d'une poudre finement broyée (entre 50 et 200µm) et facilement fluidisable de manière à permettre le transport pneumatique et l'injection de la charge biomasse dans l'unité de gazéification dont les conditions de
- 25 fonctionnement sont typiquement une pression P comprise entre 20 et 45 bars (1 bar = 0,1 MPa) et une température T comprise entre 1200°C et 1600°C.
- Dans la seconde étape de gazéification, la matière carbonée est oxydée partiellement en présence d'oxygène et de vapeur d'eau dans l'unité de gazéification ou gazéifieur.

La présente invention concerne la première étape de prétraitement de la biomasse lignocellulosique.

L'unité de gazéification ayant besoin d'être finement régulée et alimentée avec un débit de charge solide homogène, le prétraitement de la biomasse est une phase indispensable pour
5 permettre le bon fonctionnement des étapes ultérieures de fluidisation et de gazéification.

La gazéification peut être effectuée dans un gazéifieur à lit ou flux entraîné à injection sèche, c'est-à-dire d'un gazéifieur destiné à la production à haute T et P de « syngas » par voie sèche.

Le principe de cette technologie, qui est éprouvée pour des charges fossiles comme le charbon, est basé sur le transport pneumatique d'une charge pulvérisée jusqu'à l'entrée d'un
10 brûleur qui est alimenté aussi en oxygène et/ou vapeur d'eau. Lorsque cette technologie est appliquée à des charges lignocellulosiques, le principal verrou technique est le système d'alimentation et transport pneumatique en amont du gazéifieur.

Ce système est essentiellement un lit fluidisé qui opère dans le régime de fluidisation homogène, avec un gaz inerte, typiquement N₂ ou CO₂. La différence de pression entre ce lit
15 fluidisé et le gazéifieur à flux entraîné permet le transport pneumatique des particules solides vers ce dernier. Une fois dans le gazéifieur (P = 20-45 bars) la charge pulvérisée est gazéifiée très rapidement (temps de séjour inférieur à 2s) pour produire un syngas (mélange notamment de H₂ + CO) qui peut être ensuite valorisé par plusieurs voies différentes (synthèse Fischer-Tropsch, méthanation, production d'hydrogène...).

20 D'autres procédés intègrent cette technologie pour la gazéification des charges biomasse. C'est le cas de la chaîne BTL (Biomass To Liquid), qui considère de manière générale un prétraitement thermique et mécanique de la biomasse lignocellulosique (torrefaction+broyage) avant gazéification.

La fluidisation homogène implique un lit expansé mais sans création des bulles afin de
25 permettre une alimentation continue et stable au brûleur du gazéifieur. Par ailleurs, il est aussi souhaité de minimiser la vitesse de fluidisation afin de limiter le débit de gaz inerte qui sera injecté au gazéifieur. La vitesse de fluidisation s'entend comme la vitesse superficielle du fluide, i.e. le ratio entre le débit volumique de gaz et la section de l'équipement dans lequel a lieu la fluidisation, sans prise en compte de la présence du solide à fluidiser. La vitesse
30 minimale de fluidisation est une caractéristique propre à la poudre solide qui correspond au

débit minimum de gaz nécessaire à la mise en fluidisation de la poudre. La vitesse minimale de fluidisation est mesurée selon la norme ASTM D7743-12 « Standard Test Method for Measuring the Minimum Fluidization Velocities of Free Flowing Powders ».

Le régime de fluidisation homogène correspond aux particules de type A selon la classification de Geldart (Ref : « Types of Gas Fluidisation », D. Geldart, *Podwer Technology*, 7, pp 285-292, 1973) caractérisées par des faibles diamètre et masse volumique du grain.

Cette classification s'applique principalement à des particules sphériques et ne tient pas compte des particules avec des facteurs de forme très différents à l'unité (particules fibreuses). Or, les particules des matériaux lignocellulosiques se caractérisent par leur forme allongée qui dégrade la rhéologie du système et rend difficile la fluidisation du lit (création de passages préférentiels, par exemple).

Concernant le cas de la chaîne BTL, la charge biomasse ou matière première ligno-cellulosique est le plus souvent disponible sous forme de plaquettes forestières, de copeaux de bois qui ont généralement la forme de parallélépipèdes de dimensions typiques 50 x 30 x 5 mm. La paille ou d'autres résidus herbacés peuvent aussi servir de charge à la chaîne BTL, le plus souvent sous la forme de boulettes ou d'extrudés.

Dans un procédé particulièrement intéressant, la charge, après une phase de séchage, est torréfiée. La torréfaction étant un traitement thermique entre 200°C et 300°C en atmosphère non-oxydante qui dégrade majoritairement les hémicelluloses ainsi qu'une fraction de la cellulose et de la lignine.

Ce prétraitement fragilise les fibres et facilite le broyage ultérieur de manière à obtenir une poudre ayant de meilleures propriétés de transport pneumatique. Une phase de pelletisation (pastillage) du produit torréfié peut être nécessaire dans le cas d'une configuration décentralisée (la préparation de la charge et la gazéification se trouvant dans des sites différents), de manière à densifier la charge en vue de son transport.

En l'état actuel des connaissances, l'étape de torréfaction présente les inconvénients suivants :

- Les procédés actuels de torréfaction pour ce type de charges sont encore en cours de développement. Aussi, dans ce contexte, il n'existe pas actuellement de procédé commercial mature de torréfaction.

- On a pu constater qu'elle peut générer une perte de masse qui peut devenir importante, ce qui diminue notablement le rendement matière de la chaîne complète. Ainsi certains auteurs ont pu considérer que la perte pouvait aller jusqu'à 30% alors que les spécifications étaient atteintes (« BioTfueL Project : Targeting the Development of Second-Generation Biodiesel and Biojet Fuels », J.-C. Viguié, N. Ullrich, P. Porot, L. Bournay, M. Hecquet and J. Rousseau, Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles, Vol. 68 (2013), No. 5).
- Les technologies existantes de torréfaction ne permettent pas de très fortes capacités, et sont limitées à environ 10 tMS/h, exprimé en tonnes de matière sèche par heure. Or la capacité d'une chaîne BTL industrielle étant de l'ordre de 100 tMS/h, il existe toujours un décalage important, pouvant aller jusqu'à un facteur 10. Ceci est particulièrement pénalisant pour le bilan économique de la chaîne dans le cas d'une configuration centralisée puisqu'il serait nécessaire de multiplier le nombre de lignes de torréfaction, avec un impact très important sur le coût d'investissement total.

De plus, la contrainte essentielle de la phase de torréfaction est l'obtention d'une poudre fine (d'environ 100 μ m) et avec des particules peu fibreuses (ratio largeur/longueur le plus proche possible de 1) de manière à faciliter sa coulabilité et son transport pneumatique en phase dense.

Dans l'état actuel des développements, la torréfaction permet d'obtenir de meilleures propriétés que celles des poudres non traitées, mais ne résout pas complètement les problématiques de transport des poudres.

Par ailleurs, pour l'économie de la chaîne BTL, il est important d'avoir des capacités de traitement élevées afin de bénéficier de l'économie d'échelle sur le gazéifieur.

Or, en raison des difficultés liées à la collecte de la biomasse (rayon limité, matière peu dense, coût de transport plus élevé que pour un liquide), la capacité d'une chaîne BTL en biomasse peut être limitée par la ressource disponible. Les acteurs industriels envisagent donc aussi la transformation de la biomasse en co-processing avec d'autres matières premières, notamment le charbon ou le pet-coke (même référence, article BioTfueL). Ce co-processing implique une certaine flexibilité des équipements en place à plusieurs types de charge et une harmonisation des propriétés des charges issues de différentes sources lorsque les limites de flexibilité d'opération des équipements sont atteintes. En général, les gazéifieurs à flux entraîné avec

injection sèche utilisent des charbons pulvérisés dont la granulométrie est de l'ordre de 50 à 150µm, cette granulométrie basse est rendue nécessaire pour assurer une conversion poussée, de plus de 90%, dans l'étape de gazéification. Dans ces gammes de granulométrie, les propriétés de la poudre sont très adaptée au transport pneumatique par fluidisation.

- 5 L'utilisation de charge issue de la biomasse pose d'autres problèmes : la granulométrie minimale n'est plus dictée par la réactivité, car celle de la biomasse est plus élevée que celle du charbon autorisant des diamètre de particules plus élevées, mais par les propriétés de transport. En effet, la biomasse présente des propriétés de transport nettement dégradées par rapport au charbon d'une part et d'autre part, en l'absence de prétraitement, les besoins
- 10 énergétiques liés au broyage sont plus élevés pour la biomasse que pour le charbon, rendant très coûteux énergétiquement l'atteinte de granulométrie inférieure à 1mm voire à 500µm.

Pour remédier à ces inconvénients, il a été recherché un procédé industriel dans lequel le prétraitement de la biomasse lignocellulosique pour produire du gaz de synthèse (syngas) ne nécessiterait pas de torréfaction.

- 15 La présente invention propose de remplacer, en totalité ou en partie, la charge torréfiée issue de biomasse lignocellulosique native par un résidu ligneux en poudre issu d'un procédé biochimique de traitement de biomasse lignocellulosique, en particulier d'un procédé biochimique pour production de biocarburants.

Le procédé de traitement biochimique de la biomasse lignocellulosique

- 20 Le principe du procédé de conversion de la biomasse lignocellulosique par des procédés biochimiques utilise une étape d'hydrolyse enzymatique de la cellulose contenue dans les matières végétales pour produire du glucose. De tels procédés sont bien connus.

Le glucose obtenu peut ensuite être fermenté en différents produits tels que des alcools ou des solvants (éthanol, acétone, 1, 3-propanediol, 1-butanol, iso-butanol, 1, 4-butanediol ...) ou des

25 acides (acide acétique, acide lactique, acide 3-hydroxypropionique, acide fumarique, acide succinique, ...). Aujourd'hui l'éthanol est le produit le plus étudié.

- Le procédé de transformation biochimique des matériaux lignocellulosiques en éthanol comprend en général une étape de prétraitement physico-chimique, suivie d'une étape
- 30 d'hydrolyse enzymatique utilisant un cocktail enzymatique, d'une étape de fermentation éthanolique des sucres libérés et d'une étape de purification des produits de fermentation. Un

exemple est donné par le document "Ethanol from lignocellulosics : A review of the economy", M. von Silvers et G. Zacchi, Bioresource Technology 56 (1996) 131-140.

La cellulose et éventuellement les hémicelluloses sont les cibles de l'hydrolyse enzymatique mais ne sont pas directement accessibles aux enzymes. C'est la raison pour laquelle ces
5 substrats doivent subir un prétraitement précédant l'étape d'hydrolyse enzymatique. Le prétraitement vise à modifier les propriétés physiques et physico-chimiques du matériau lignocellulosique, en vue d'améliorer l'accessibilité de la cellulose emprisonnée au sein de la matrice de lignine et d'hémicellulose. Différentes configurations existent pour ce
10 prétraitement, comme reporté par exemple dans le document «Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway : A review », M. Balat, Energy Conversion and Management 52 (2011) 858–875.

On peut distinguer les prétraitements en fonction de leurs actions sur les trois composés majoritaires de la biomasse lignocellulosique que sont la cellulose, l'hémicellulose et la lignine.

15 Les prétraitements en conditions acides, par ajout d'un catalyseur acide et/ou par auto-hydrolyse de fonctions acides présentes dans la biomasse, vont favoriser l'accessibilité de la cellulose en hydrolysant la partie hémicellulosique de la biomasse.

Le prétraitement peut aussi comporter une action mécanique, notamment par détente (explosion à la vapeur).

20 Les paramètres du prétraitement sont notamment la température, la pression, la durée, la présence d'acide (type et concentration). Ces paramètres agissent ensemble sur l'avancement de l'hydrolyse des hémicelluloses dans le réacteur de prétraitement et sur la réactivité résultante du substrat produit. Dans une certaine mesure l'effet de certains paramètres est interchangeable, par exemple, une durée plus longue peut compenser une température moins
25 élevée. Ces prétraitements ont une action limitée sur la lignine qui reste majoritairement sous forme solide.

D'autres prétraitements opèrent en milieu alcalin et/ou dans un solvant de la lignine, comme les procédés Organosolv ou alcalins, qui visent à une séparation de la fraction lignine par solubilisation, ce qui a lieu, avec généralement une partie des hémicelluloses.

En vue de la conversion du substrat en sucres monomères, une hydrolyse enzymatique est ensuite menée sur le substrat prétraité (i.e. qui contient le solide). Elle est réalisée au moyen d'enzymes produites par un microorganisme. La solution enzymatique ajoutée au substrat prétraité contient des enzymes qui décomposent la cellulose et les hémicelluloses en solution
5 de sucres contenant notamment du glucose.

Les sucres disponibles sont ensuite fermentés vers le ou les produits d'intérêt, comme par exemple l'éthanol.

On distingue trois étapes principales : l'hydrolyse enzymatique, la fermentation du glucose (et par extension des sucres en C6 tels que mannose, galactose selon les propriétés de la souche),
10 la fermentation du xylose (et par extension des sucres en C5 tel que l'arabinose selon les propriétés de la souche).

Ces trois étapes peuvent être conduites de manière séparée ou concomitante conduisant à différents schémas de procédé, cela est discuté par exemple dans le document « Assessment of Combinations between Pretreatment and Conversion Configurations for Bioethanol
15 Production », Conde-Mejia et al., ACS Sustainable Chem. Eng. 2013, 1, 956–965.

Aujourd'hui, aucune configuration ne ressort comme optimale, l'évaluation étant dépendante à la fois du type de biomasse considérée, du prétraitement sélectionné et des spécificités des biocatalyseurs (enzymes et microorganisme fermentaire) retenus. Néanmoins, ces configurations ont en commun que seuls les sucres sont valorisés en produits d'intérêt par
20 voie fermentaire.

Après fermentation, une étape de séparation a lieu pour récupérer les produits. Par exemple, cette étape peut comporter une distillation pour concentrer l'éthanol, le fond de colonne contenant alors un mélange liquide-solide qui peut être traité sur un outil de séparation solide/liquide comme un filtre-pressé pour obtenir un gâteau contenant le solide résiduel.

Ainsi, un co-produit des procédés de production de biocarburants par voie biochimique est le solide résiduel obtenu après l'étape d'hydrolyse enzymatique ou de fermentation ou de séparation, appelé résidu ligneux, qui contient la lignine non-valorisable par voie fermentaire, des polymères résiduels de sucres sous forme cellulose ou hémicellulose présents à cause d'une hydrolyse incomplète, ainsi que d'autres composés non fermentescibles de la biomasse
30 native comme une partie des cendres. Selon la configuration du procédé retenue, ce solide

peut-être extrait en différents points du schéma de procédé et notamment : après l'étape d'hydrolyse enzymatique, après l'étape de fermentation ou après l'étape de séparation de l'éthanol.

Dans les schémas actuels connus, ce solide est valorisé par combustion pour fournir l'énergie (électricité) au procédé comme décrit dans le document « Process Design and Economics for Biochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass to Ethanol », Humbird et al., NREL/TP-5100-47764, May 2011 ou encore dans le document précédemment cité de M. von Silvers.

Dans la demande de brevet WO-14/091103, le solide ayant subi l'hydrolyse enzymatique, et obtenu à la distillation de l'alcool, subit un traitement chimique. Ce solide, éventuellement lavé et séché, subit une cuisson dans un milieu comprenant un sel inorganique hydraté. Le solide résiduel est à nouveau soumis à une hydrolyse enzymatique. Le séchage est effectué par tout moyen connu de l'homme du métier à une température d'au moins 20°C et de telle façon que la teneur en eau résiduelle soit inférieure à 30% pds.

Des essais de gazéification et/ou de pyrolyse du résidu ligneux dans différents systèmes ont été conduits. En particulier, Ohrman et al. ont conduit des essais à l'échelle du pilote sur un gazéifieur à flux entraîné à une pression du gazéifieur de 2 bars, décrit dans le document « Pressurized oxygen blown entrained flux gasification of a biorefinery lignin residue », Ohrman et al., Fuel Processing Technology 115 (2013), pp 130-138. Le résidu ligneux produit a été broyé avec un broyeur équipé d'une grille à 750µm. La stabilité de l'opération de gazéification, effectuée sur moins de 4 heures, a été difficile avec au total trois arrêts du pilote. Le premier arrêt a eu lieu au bout de 64 minutes. Des photographies du gazéifieur montrent des mouvements de la flamme, que les auteurs imputent à de légères variations dans l'alimentation de la charge et les différentes tailles de particules présentes dans celle-ci. Les deux autres arrêts, bien que plus courts, peuvent être très clairement vus sur les compositions du gaz en sortie et sur la température dans le réacteur, et traduisent une opération trop instable pour un fonctionnement acceptable à l'échelle industrielle. D'autre part, les auteurs insistent sur les besoins de réduire la quantité d'azote introduite dans le système notamment pour augmenter l'efficacité du système.

Aussi, il a été recherché un procédé industriel de gazéification (production de syngas) à partir d'un résidu ligneux, procédé qui ne présente donc pas les inconvénients ci-dessus mentionnés,

qui soit stable dans le temps et qui permette des performances au moins égales à celles de l'art antérieur sans résidu ligneux.

RESUME DE L'INVENTION

La présente invention décrit un procédé de gazéification de la biomasse ligno-cellulosique
5 comprenant une étape de production d'un résidu ligneux en poudre qui peut être injecté en gazéification sans étape de torréfaction préalable et qui permet de lever les inconvénients liés à cette technologie de torréfaction. De plus, le résidu ligneux en poudre proposé dans la présente invention permet d'améliorer les propriétés de transport d'une autre poudre facilitant ainsi le traitement commun des poudres (co-processing).

10 L'utilisation de ce résidu ligneux en poudre présente de nombreux avantages :

- il n'est pas nécessaire d'avoir recours à une étape de torréfaction pour le préparer,
- il est dépourvu du caractère fibreux de la biomasse native ; en particulier il peut présenter statistiquement des particules globalement sphériques, c'est-à-dire des particules de ratio largeur sur longueur proche de 1 ; il présente d'excellentes
15 propriétés de fluidisation homogène par un gaz (régime de fluidisation dans lequel la vitesse du gaz est comprise entre la vitesse minimale de fluidisation et la vitesse minimale de bullage). Ainsi, la poudre obtenue selon le procédé décrit dans ce brevet, bénéficie des propriétés nécessaires à une injection pneumatique, notamment dans un gazéifieur à flux entraîné. Ceci permet la valorisation de ce résidu vers des produits de
20 plus forte valeur ajoutée.
- cette poudre a un impact positif sur les propriétés de transport pneumatique lorsqu'elle se retrouve en mélange avec d'autres poudres d'origine lignocellulosique aux propriétés de fluidisation moins avantageuses. Ainsi, elle permet une flexibilité sans surcoût et donc de valoriser plus facilement d'autres charges. Cela permet aussi un
25 élargissement des charges en entrée du procédé de gazéification.
- il peut servir à l'alimentation d'un gazéifieur choisi parmi un gazéifieur à flux entraîné à injection sèche, un gazéifieur à lit fluidisé ou un gazéifieur à lit mobile ; ces différentes technologies aboutissent à la production d'un gaz de synthèse (syngas) plus ou moins riche en méthane, CO et H₂ selon les conditions opératoires de la
30 gazéification.

- il convient particulièrement à l'alimentation d'un gazéifieur à lit entraîné à injection sèche, destiné à la production de syngas contenant majoritairement du CO et H₂, et à très faible teneur en méthane et suies, ces propriétés sont notamment la conséquence de paramètres opératoires (température et pression élevées, temps de séjour court) spécifiques à cette technologie et bien connus de l'homme du métier.
- lorsqu'un broyage est nécessaire, il nécessite une consommation énergétique moindre que sur charge native ou torréfiée,
- les ratios O/C et H/C diminuent par rapport à la biomasse d'origine, ce qui signifie, d'après le diagramme de Van Krevelen, que le solide présente des propriétés plus proches du combustible solide de référence qui est le charbon. Le PCI du résidu est amélioré par rapport à celui de la biomasse native.

Le résidu ligneux en poudre selon la présente invention tire ses caractéristiques favorables à la fluidisation notamment de l'action due à la combinaison :

- d'un prétraitement par voie humide de la biomasse lignocellulosique qui permet d'hydrolyser en partie les hémicelluloses,
- d'une hydrolyse enzymatique de la cellulose, qui est le polymère de sucres structurant de la biomasse lignocellulosique.

Ces étapes sont communément rencontrées dans les procédés de production de biocarburants de seconde génération (i.e. à partir de biomasse lignocellulosique) par voie dite biochimique, notamment l'éthanol.

Sous les actions combinées du prétraitement par voie humide et des enzymes, la biomasse lignocellulosique initiale est complètement déstructurée ce qui permet, après séchage puis décolmatage ou autre traitement mécanique précisé ci-après, d'obtenir des propriétés de transport particulièrement favorables.

Selon la présente invention, de préférence, le résidu ligneux issu du procédé biochimique ne subit pas de traitement chimique. Il subit alors uniquement des traitements physiques.

Plus précisément, l'invention concerne un procédé de traitement de biomasse lignocellulosique comprenant :

- a)-une étape de préparation d'une poudre dont la granulométrie est comprise entre 15 et 900µm, de préférence entre 20-500µm, ayant une teneur en eau inférieure à 20% pds, une

densité de grain entre 500 et 900 kg/m³, et une vitesse minimale de fluidisation supérieure à zéro et inférieure à 0.15 m/s, de préférence inférieure à 0.1 m/s,

b)-une étape de fluidisation d'une partie au moins de ladite poudre, seule ou en mélange, par injection d'un gaz de fluidisation à une vitesse supérieure ou égale à la vitesse
5 minimale de fluidisation de ladite poudre,

c)-une étape d'injection dudit milieu fluidisé dans une étape de gazéification pour produire un gaz de synthèse contenant CO et H₂,
et ladite étape a) de préparation de poudre comporte un traitement biochimique (étapes A à D) avec obtention d'un résidu ligneux et le traitement du résidu ligneux (étape E) avec obtention
10 d'une poudre:

A)- une étape de prétraitement de biomasse lignocellulosique effectuée par voie humide, par chauffage en conditions acides et/ou d'auto-hydrolyse, étape qui génère un substrat prétraité ; de préférence ledit prétraitement est une explosion à la vapeur en conditions acides,

15 B)-une étape optionnelle de séparation liquide/solide de tout ou partie du substrat prétraité issu de l'étape (A) avec obtention d'un liquide et d'un substrat prétraité contenant le solide,

C)-une étape d'hydrolyse enzymatique du substrat prétraité issu de l'étape (A) et/ou issu de l'étape optionnelle (B), effectuée en présence d'enzymes cellulolytiques ou
20 hémicellulolytiques,

C1/C2)-éventuellement une étape de fermentation (C1), l'hydrolyse et la fermentation ayant lieu simultanément ou séparément, et la fermentation étant suivie ou non d'une étape de séparation (C2)

D)-une étape de séparation solide/liquide après hydrolyse enzymatique et/ou,
25 lorsqu'elles existent après fermentation ou séparation, avec obtention d'un résidu ligneux

E)-une étape de séchage de façon à ce que sa teneur en eau soit inférieure à 20% pds, et conditionnement dudit résidu ligneux en poudre dépourvue du caractère fibreux et dont la granulométrie est comprise entre 15 et 900µm.

De préférence, résidu ligneux en poudre présente en outre une densité de grain entre 500 et
30 900kg/m³, une densité de chargement entre 200 et 400 kg/m³.

Le séchage a lieu généralement à une température de 80-150°C.

Le conditionnement est une opération physique pour séparer les particules agglomérées, par exemple par démottage et/ou décolmatage et/ou homogénéisation et/ou broyage et/ou pastillage-broyage de façon à obtenir une poudre dont la granulométrie est comprise entre 15 et 900µm, de préférence entre 20-500µm, ayant une teneur en eau inférieure à 20% pds, et une densité de grain d'entre 500 et 900 kg/m³.

Les conditions opératoires des étapes du traitement biochimique sont classiques :

- l'étape A) est effectuée à une température de 120-250°C et avec une teneur en eau du milieu réactionnel d'au moins 35% pds,
- 10 - lorsqu'elle existe, l'étape B) comporte éventuellement un lavage du solide et/ou une neutralisation,
- l'étape C) est effectuée à une température de 35-50°C, à un pH compris entre 4 et 6, en présence d'enzymes issues d'une souche sélectionnée dans le groupe formé par *Trichoderma*, *Aspergillus*, *Penicillium* ou *Schizophyllum*, *Clostridium*, de préférence la souche est *Trichoderma reesei*
- 15 - lorsqu'elle existe, la fermentation (C1) est une fermentation alcoolique, de préférence éthanolique, effectuée à une température de 25-40°C, en présence d'une levure *Saccharomyces cerevisiae*.

Selon l'invention, le résidu ligneux en poudre est préparé sans torréfaction. Avantageusement, 20 le résidu ligneux issu de l'étape D) du procédé ne subit pas de traitement chimique avant l'étape E).

Dans un mode de réalisation avantageux, le résidu ligneux en poudre issu de l'étape E) est conditionné sous forme de pastilles, pellets ou extrudés, puis, avant d'être fluidisé, il est broyé pour obtenir ledit résidu ligneux en poudre. Cette disposition permet le transport et le 25 stockage du résidu en poudre.

Dans le cadre de l'invention on entend par granulométrie d'une poudre la gamme de longueurs caractéristiques de particules composant cette poudre telle que 90% des particules ont une longueur caractéristique supérieure à la borne basse et 90% des particules ont une longueur caractéristique inférieure à la borne haute.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Etape a) de préparation d'une poudre particulière

dont la granulométrie est comprise entre 15 et 900 μ m, de préférence entre 20-500 μ m, ayant une teneur en eau inférieure à 20% pds, une densité de grain d'entre 500 et 900 kg/m³, et une
5 vitesse minimale de fluidisation supérieure à zéro et inférieure à 0.15 m/s, de préférence à 0.1 m/s.

Cette étape a) comporte un traitement biochimique (étapes A à D) avec obtention d'un résidu ligneux et le traitement du résidu ligneux (étape D) pour obtenir ladite poudre.

L'étape A) de prétraitement en voie humide de biomasse ligno-cellulosique pour produire un
10 substrat prétraité.

L'invention couvre les cas où

- tout ou partie de la biomasse ligno-cellulosique à gazéifier subit le traitement biochimique, le résidu ligneux en poudre étant alors mélangé à la biomasse à gazéifier, cette dernière étant également sous forme de poudre, obtenue par exemple par
15 torréfaction,
- le résidu ligneux en poudre provient d'une autre biomasse ligno-cellulosique, le résidu ligneux en poudre étant alors mélangé à la biomasse à gazéifier, cette dernière étant également sous forme de poudre, obtenue par exemple par torréfaction.

La biomasse pour l'étape A est généralement disponible sous forme de plaquettes forestières
20 ou de copeaux de bois ou de paille. La taille des particules est typiquement comprise entre 5 et 500 mm, et préférentiellement comprises entre 20 et 400 mm et encore plus préférentiellement entre 40 et 250 mm.

L'étape A comprend au moins une étape de traitement en voie humide, par chauffage et en conditions acides et/ou d'auto-hydrolyse de la biomasse réalisée généralement dans les
25 conditions suivantes:

- température comprise entre 120°C et 250°C, préférentiellement entre 160°C et 200°C,
- réalisée en conditions acides et/ou d'auto-hydrolyse,
- teneur en eau du milieu réactionnel d'au moins 35% pds.

Cette étape A peut être mise en œuvre soit en discontinu (batch) soit en continu. Généralement, la durée est comprise entre 30 secondes et 60 minutes, préférentiellement moins de 30 minutes.

5 L'étape de prétraitement en voie humide a pour but de rendre la matrice cellulosique accessible aux enzymes mises en œuvre dans l'étape ultérieure (C) d'hydrolyse enzymatique. Lorsque la biomasse lignocellulosique est chauffée en conditions humides, il se produit une hydrolyse partielle des fonctions acides présentes. L'étape de prétraitement en voie humide (A) a comme conséquence la solubilisation partielle des hémicelluloses (contenant notamment des sucres C5) et la destruction partielle des fibres.

10 Elle peut être précédée d'une étape de conditionnement incluant par exemple un broyage, un épierrage ou autre.

L'étape de prétraitement selon l'étape (A) du procédé selon l'invention peut se faire selon tous types de prétraitement de biomasse lignocellulosique en conditions acides et/ou d'auto-hydrolyse connus de l'homme du métier.

15 L'étape de prétraitement peut être un traitement thermique, chimique, mécanique et/ou enzymatique ou une combinaison de ces traitements. L'explosion à la vapeur sans acide ou encore le prétraitement par lavage à l'eau très chaude sont considérés comme des prétraitements acides au regard de la présente invention (prétraitements jouant sur l'effet d'auto-hydrolyse).

20 Par exemple, l'étape de prétraitement (A) peut être choisie parmi l'explosion à la vapeur, avec ou sans présence d'un catalyseur acide (acide tel que H_2SO_4), la cuisson en conditions acides, le traitement à l'eau chaude.

25 Le substrat solide prétraité contient une fraction solide et une fraction liquide. En fonction du type de biomasse traitée, et des conditions opératoires appliquées, la fraction solide du substrat prétraité est comprise entre 10% et 60% pds, de manière préférée entre 30% et 50%.

De manière préférée, le prétraitement de l'étape (A) comprend au moins une étape d'explosion à la vapeur, de préférence en milieu acide.

Dans le procédé d'explosion à la vapeur, la biomasse lignocellulosique est portée rapidement à haute température (150°-250 °C) par injection de vapeur sous pression. Cette montée en température est suivie d'une décompression brutale, appelée détente ou explosion, qui déstructure la matrice lignocellulosique.

- 5 Les temps de séjour varient de 10 secondes à quelques minutes, pour des pressions allant de 10 à 50 bars. De nombreuses configurations sont possibles pour réaliser l'explosion à la vapeur.

La présence d'acide améliore la sélectivité de l'hydrolyse et permet de conserver une grande proportion, typiquement plus de 60%, des hémicelluloses sous forme de sucres monomériques
10 ou oligomériques dans la phase liquide, tout en limitant fortement la formation de produits de dégradations comme le furfural (issu des pentoses) et le 5-HMF (issu des hexoses).

L'utilisation d'un catalyseur acide permet de diminuer la température du procédé de 150°C à 200°C contre 250°C pour l'explosion à la vapeur sans acide, et ainsi de minimiser la formation de composés de dégradation.

- 15 La mise en contact du catalyseur acide avec la biomasse peut être réalisée par une imprégnation préalable de la biomasse à l'acide et/ou une injection de l'acide dans le réacteur d'explosion.

La mise en contact de la biomasse et du catalyseur acide se fait par toutes les techniques connues de l'homme de l'art.

- 20 Les conditions opératoires de l'imprégnation lorsqu'elle est réalisée avant l'explosion vapeur sont les suivantes :

- La température d'imprégnation est comprise entre 20°C et 99°C, et préférentiellement entre 60°C et 90°C.
- L'acide mis en œuvre peut être un acide minéral, de type H_2SO_4 , ou un acide
25 organique comme l'acide acétique, acide formique. De manière préférée dans le cadre de la présente invention, l'acide choisi est H_2SO_4 .
- La concentration d'acide dans la solution aqueuse d'acide est comprise entre 0,01% poids et 8% poids et préférentiellement entre 0,02% poids et 3% poids,
- Le temps de contact est de quelques secondes à 24 heures, de préférences moins de
30 12h et encore plus préférentiellement moins de 2h.

Dans une mise en œuvre particulière du procédé, l'introduction de l'acide se fait directement dans le réacteur d'explosion à la vapeur.

En fonction de la teneur en MS en sortie de l'imprégnation et de celle mise en œuvre dans l'étape ultérieure d'explosion à la vapeur lorsque celle-ci est séparée, une étape de réduction de la teneur en liquide du mélange imprégné est réalisée. Cette séparation est réalisée par les techniques connues de séparation solide/liquide et peut faire appel par exemple à un écoulement gravitaire, à l'application d'une pression mécanique de type compression, à l'application d'une pression de compactage comme dans le cas de l'utilisation d'un filtre-
5 presse, ou à un soutirage sous-vide du liquide comme par exemple avec un filtre à bande sous vide, à l'application d'une force centrifuge, etc...

La liqueur acide récupérée à l'issue de cette séparation peut-être tout ou partie recyclée pour l'imprégnation.

Préférentiellement, la phase solide introduite dans l'explosion à la vapeur, a une teneur en MS (teneur en matière sèche exprimée en poids) supérieure à 25%, et encore plus
15 préférentiellement supérieure à 40%. La séparation peut être réalisée de manière concomitante à l'introduction de la biomasse imprégnée dans le réacteur d'explosion à la vapeur

A la sortie du réacteur d'explosion, le mélange est détendu et un substrat prétraité contenant le solide est récupéré. Dans une variante, une phase vapeur peut-être séparée par exemple en envoyant le mélange dans un cyclone permettant de séparer une phase vapeur en tête et les
20 phases liquide et solide en fond. Dans une autre variante de l'explosion vapeur, le mélange détendu est envoyé dans un « blow-tank » (réservoir) avec injection d'eau pour refroidir le mélange, il n'y a alors pas de phase vapeur.

B) une étape optionnelle de séparation liquide/solide avant hydrolyse enzymatique de tout ou partie du substrat prétraité issu de l'étape (A) permettant de libérer :

- 25 • une fraction solide contenant généralement entre 15% et 50% poids de fraction solide, et de préférence entre 20% et 45% poids de fraction solide, qui rejoint la suite des étapes (C) et (D)
- une fraction liquide contenant au moins 60% poids des sucres solubles initialement présents dans le substrat engagé dans cette étape, préférentiellement plus de 75%, et de
30 manière encore préférée plus de 85% des sucres solubles (monomères et oligomères).

Cette étape peut comporter un lavage du solide et/ou une neutralisation de l'acide.

Cette étape de séparation d'une fraction liquide et d'une fraction solide est positionnée en aval de l'étape (A) de prétraitement, avant l'hydrolyse enzymatique. Cette étape (B) peut traiter tout ou partie du substrat prétraité issu de l'étape (A).

Les sucres issus de l'hémicellulose et hydrolysés au cours de l'étape A, ainsi que l'acide le cas échéant, sont présents dans la fraction liquide du substrat prétraité en sortie de l'étape A). En fonction de la MS du substrat prétraité, il peut être intéressant de séparer une partie de la fraction liquide pour augmenter la teneur en MS pour les étapes ultérieures du procédé. L'étape (B) peut aussi servir à extraire un jus contenant des sucres issus des hémicelluloses pour les valoriser séparément.

10 On appellera indifféremment dans la suite du texte « substrat prétraité » le produit issu de l'étape A) ou la fraction solide issue de l'étape B), ce substrat contient le solide.

La séparation solide/liquide et le lavage optionnel peuvent être réalisés par toutes les techniques connues de l'homme de l'art.

15 La séparation solide/liquide peut faire appel par exemple à un écoulement gravitaire, à l'application d'une pression mécanique de type compression, à l'application d'une pression de compactage comme dans le cas de l'utilisation d'un filtre-presse, ou à un soutirage sous vide du liquide comme par exemple avec un filtre à bande sous vide, à l'application d'une force centrifuge, etc...

20 Un lavage du solide peut être réalisé par une mise en contact du liquide de lavage et du substrat prétraité suivi d'une séparation solide/liquide qui peut par exemple mettre en œuvre l'une des techniques suivantes : centrifugation, essorage ou pressage, filtration, décantation. Le lavage peut aussi être réalisé par déplacement en utilisant des technologies comme le filtre à bande. Cette étape de séparation peut être répétée pour obtenir de meilleures performances de lavage.

25 Le liquide de lavage peut circuler à contre-courant du solide afin d'obtenir de bonnes performances de lavage, tout en limitant la consommation de phase liquide.

De manière préférée, le liquide de lavage utilisé contient plus de 95% d'eau.

Le liquide de lavage peut aussi être prélevé sur un des flux liquides du procédé de valorisation aval du jus de C5 et/ou des sucres issus de l'étape (C).

Le ratio de lavage, défini comme le rapport de la masse de liquide de lavage ajoutée sur la masse de la fraction liquide du substrat prétraité est compris entre 1 et 10, et
5 préférentiellement compris entre 1,5 et 4.

L'acide résiduel peut être neutralisé par l'ajout d'une base dans le liquide utilisé pour le lavage et/ou dans la phase liquide récupérée en sortie du lavage.

C) Etape d'hydrolyse enzymatique du substrat prétraité issu de l'étape (A) et/ou éventuellement de l'étape optionnelle (B), effectuée en présence d'enzymes cellulolytiques ou
10 hémicellulolytiques.

Une étape d'hydrolyse enzymatique du substrat prétraité issu de l'étape (A) et/ou éventuellement de l'étape optionnelle (B) dans laquelle le substrat est mis en contact avec un cocktail d'enzymes cellulolytiques et/ou hémicellulolytiques produites par un microorganisme. Des microorganismes, comme les champignons appartenant aux genres
15 *Trichoderma*, *Aspergillus*, *Penicillium* ou *Schizophyllum*, ou les bactéries anaérobies appartenant par exemple au genre *Clostridium*, produisent ces enzymes, contenant notamment les cellulases et les hémicellulases, adaptées à l'hydrolyse poussée de la cellulose et des hémicelluloses.

Cette étape a généralement lieu dans les conditions suivantes:

- 20 • un mode de réalisation en continu, discontinu (batch) ou discontinu alimenté (fed-batch)
- un temps de séjour généralement compris entre 12h et 168h, et préférentiellement entre 24h et 144h et encore plus préférentiellement moins de 100h
- une concentration initiale en matière solide établie généralement entre 5% et 25%pds
25 dans le mode de réalisation discontinu et discontinu alimenté, préférentiellement entre 7% et 20%pds, et une concentration moyenne en matière solide entre 5% et 15%pds dans le mode de réalisation continu
- un taux d'avancement de l'hydrolyse de la cellulose en fin d'étape qui se situe généralement entre 40% et 99%, et de manière préférée entre 50% et 95%, de manière

encore plus préférée de plus de 55%, le taux d'avancement est défini comme étant le ratio entre la quantité de cellulose hydrolysée par la quantité de cellulose entrée contenue dans le substrat prétraité,

- un taux d'avancement de l'hydrolyse des hémicelluloses de la biomasse native de plus de 50% sur l'ensemble des étapes A à C, et préférentiellement plus de 65% et plus préférentiellement plus de 90%, le taux d'avancement est défini comme étant le ratio entre la quantité d'hémicellulose hydrolysée par la quantité d'hémicellulose entrée contenue dans la biomasse native
- de préférence, les enzymes sont issues d'une souche choisie parmi *Trichoderma*, *Aspergillus*, *Penicillium* ou *Schizophyllum*, *Clostridium*, de préférence la souche est *Trichoderma reesei*
- la température est généralement de 35-50°C et le pH entre 4 et 6, et préférentiellement entre 4,5 et 5,5 et préférentiellement entre 4,8 et 5,2.

Le micro-organisme producteur des enzymes peut être produit dans une ligne de production indépendante qui peut être réalisée sur site ou hors site.

De façon très préférée, le micro-organisme utilisé est *Trichoderma reesei*.

Les cellulases, respectivement les hémicellulases, transforment par hydrolyse la cellulose, respectivement l'hémicellulose, en sucres qui peuvent se dissoudre en phase aqueuse. Dans l'étape (C), les conditions de l'hydrolyse enzymatique, principalement la combinaison du taux de matière sèche du mélange à hydrolyser, la quantité d'enzymes utilisée et la durée, sont choisies de telle façon que l'on obtienne une solubilisation de la cellulose comprise entre 40% et 99% poids, de préférence entre 50% et 95% poids par rapport au poids total de cellulose contenu dans le substrat prétraité.

C1) Etape optionnelle de fermentation

Selon une variante du procédé, une étape optionnelle de fermentation des sucres présents dans l'hydrolysate issu de l'étape (C) est réalisée.

L'étape C1 est l'étape de fermentation par un micro-organisme de l'hydrolysate obtenu à l'hydrolyse enzymatique. Les sucres fermentescibles sont ainsi transformés en alcools et/ou solvants et/ou acides ou autres produits d'intérêt par des levures ou autres micro-organismes.

La fermentation est réalisée le plus souvent à une température comprise entre 25°C et 40°C, le plus souvent entre 30°C et 37°C. A l'issue de cette étape, on obtient un moût de fermentation comprenant des matières en suspension et une phase liquide dans laquelle se trouve le ou les produits recherchés (alcools et/ou solvants). L'étape (C1) n'a pas d'impact sur le

5 granulométrie du solide présent.

Lorsque les étapes d'hydrolyse enzymatique (C) et de fermentation alcoolique (C1) sont réalisées simultanément dans un même réacteur, on parle de procédé SSF (Simultaneous Saccharification and Fermentation).

Lorsqu'on réalise simultanément l'hydrolyse enzymatique des polymères de sucres et la

10 fermentation du glucose et xylose, on parle de procédé SSCF (Simultaneous Saccharification and Co Fermentation).

En procédé SSF et SSCF, la température est choisie dans la gamme de température de la fermentation, le plus souvent entre 30°C et 37°C.

Le ou les microorganismes mis en œuvre à l'étape (C1) peuvent être choisis par exemple

15 parmi les éléments suivants : les levures du genre *Saccharomyces*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Schizosaccharomyces pombe*, *Saccharomyces uvarum*, *Saccharomyces diastaticus*, *Kluyveromyces fragilis*, *Candida shehatae*, *Pichia stipitis*, *Pachysolen tannophilis* ou les bactéries du genre *Zymomonas mobilis*, *Clostridium*, *Escherichia coli*.

Les produits de fermentation sont préférentiellement des alcools (fermentation alcoolique)

20 comme par exemple l'éthanol, l'acétone, le butanol, l'iso-butanol, l'isopropanol, etc., seul ou en mélange, des sucres-alcool comme le xylitol et/ou des solvants (fermentation ABE).

Les produits peuvent aussi être des acides comme l'acide succinique, l'acide lactique ou encore des acides gras.

De manière préférée, le produit de la fermentation des sucres à l'étape (C1) est l'éthanol, c'est

25 une fermentation éthanolique.

De manière préférée, le micro-organisme mis en œuvre à l'étape (C1) est une levure du genre *Saccharomyces cerevisiae*, de préférence utilisée en fermentation éthanolique.

Ainsi, de manière préférée, la fermentation (C1) est une fermentation alcoolique, de préférence éthanolique, effectuée à une température de 25-40°C, en présence d'une levure

30 *Saccharomyces cerevisiae*.

C2) Etape optionnelle de séparation du produit de fermentation

Selon cette variante du procédé, une étape optionnelle de séparation du produit de la fermentation des sucres de l'étape (C1) est mise en œuvre .

L'étape (C2) est une étape de séparation/purification, du produit qui permet d'obtenir un
5 produit purifié (alcool...). Cette séparation peut être réalisée pour toutes les techniques
connues de l'homme de l'art et sera adaptée en fonction des propriétés physico-chimiques et
thermodynamiques du produit à séparer. Cette séparation peut mettre en œuvre notamment
des techniques de distillation, d'extraction liquide-liquide, des procédés membranaires, des
tamis moléculaires, etc... Cette séparation se fait de préférence par distillation, notamment
10 dans le cas de fermentation alcoolique.

Outre le produit recherché, il est également obtenu à la séparation (distillation par exemple)
un gâteau contenant la lignine (décrit ci-après).

D) une étape de séparation liquide/solide placée en aval de l'étape (C)

Cette étape de séparation solide/liquide doit être mise en œuvre sur un solide issu d'un
15 prétraitement sous conditions acides (tel que défini précédemment) et ayant subi une
hydrolyse enzymatique (telle que définie précédemment).

Cette étape de séparation solide/liquide peut être plus précisément réalisée

- dans le cas où il n'y a pas de fermentation ou autre traitement : immédiatement après
hydrolyse enzymatique (étape C)
- 20 - dans le cas où il y a une fermentation (étape C1) :
 - lorsque (C) et (C1) sont réalisées de manière séparée : entre les étapes (C) et (C1)
 - lorsque (C) et (C1) sont réalisées de manière concomitante : entre les étapes (C1) et
(C2)
 - lorsque (C) et (C1) sont réalisées de manière séparée ou concomitante : dans l'étape
25 (C2) ou en aval de l'étape (C2).

Cette séparation a lieu sur tout ou partie du flux en sortie de l'étape (C), et de préférence la
totalité, permettant de récupérer généralement plus de 80%, et plus préférentiellement plus de
85% et encore plus préférentiellement plus de 90% de la fraction solide engagée à cette étape.

Elle peut être réalisée par toutes les techniques connues de l'homme de l'art. Par exemple, elle
30 peut faire appel à un écoulement gravitaire, à l'application d'une pression mécanique de type

compression, à l'application d'une pression de compactage comme dans le cas de l'utilisation d'un filtre-presse, ou à un soutirage sous vide du liquide comme par exemple avec un filtre à bande sous vide, à l'application d'une force centrifuge, etc...

Les limites actuelles des équipements de séparation solide/liquide conduisent à la présence
5 d'une partie de la phase liquide dans le gâteau extrait, entre 25 et 80% poids.

L'étape d'extraction du résidu solide peut être réalisée immédiatement après l'étape d'hydrolyse enzymatique (C). Dans ce cas, le gâteau extrait comprend d'une part une phase liquide comprenant entre 75 et 99% poids d'eau, et des sucres et d'autre part des résidus solides, comprenant de la cellulose non-hydrolysée, des hémicelluloses non hydrolysées, de la lignine
10 et autres composés insolubles initialement présents dans le substrat.

Selon un autre mode de réalisation du procédé selon l'invention, l'étape d'extraction du résidu solide peut être réalisée entre C1 et C2, soit immédiatement après l'étape de fermentation (étape C1). Dans ce cas, le gâteau extrait comprend d'une part une phase liquide comprenant entre 75% et 99% poids d'eau, des alcools et/ou solvants (produits) et des sucres non-convertis;
15 et d'autre part, des résidus solides, comprenant de la cellulose non-hydrolysée, des hémicelluloses non hydrolysées, de la lignine et autres composés insolubles initialement présents dans le substrat; ainsi qu'une quantité de micro-organismes alcooligènes (comprise entre 2% et 20% en fonction des performances de l'hydrolyse enzymatique et de la fermentation alcoolique).

20 Selon un autre mode de réalisation, l'étape d'extraction du résidu solide est réalisée après l'étape de séparation/purification (étape C2). Dans ce cas, le gâteau extrait comprend d'une part une phase liquide comprenant entre 80 et 99% poids d'eau, des sucres non-convertis et des traces de produits (moins de 0,1%); et d'autre part des résidus solides, comprenant de la cellulose non-hydrolysée, des hémicelluloses non hydrolysées, de la lignine et autres
25 composés insolubles initialement présents dans le substrat; ainsi qu'une faible quantité de micro-organismes alcooligènes (comprise entre 2% et 20% en fonction des performances de l'hydrolyse enzymatique et de la fermentation alcoolique).

Il y a lieu de préciser que les séparations de phase solide et liquide mises en œuvre dans le cadre de la présente invention (étapes B, D) conduisent généralement à deux flux :

- Une phase dite liquide qui contient du liquide et éventuellement une petite portion de solide, typiquement moins de 5% pds de solides, et préférentiellement moins de 1% de solides,
 - Une phase dite solide qui contient la majeure partie du solide ainsi qu'une fraction
- 5 liquide. Typiquement, la teneur en solides de cette phase se situe entre 10% et 60% pds, préférentiellement entre 30% et 50%.

La présence de liquide dans la phase solide est due aux limitations des équipements de séparations solide/liquide existants sur les unités industrielles.

10 L'étape de séparation solide/liquide peut éventuellement être couplée à un lavage de façon similaire au lavage décrit précédemment.

On entend par étape D) une étape de séparation du procédé biochimique qui peut comporter une ou plusieurs hydrolyses enzymatiques.

E) une étape de séchage et éventuellement de conditionnement du solide (ou résidu ligneux) issu de l'étape de séparation (D).

- 15 Une phase de séchage est indispensable pour enlever la fraction humide du solide résultant de l'étape (D) de séparation, et obtenir une poudre sèche transportable par des moyens pneumatiques en vue de son injection dans l'unité de gazéification à flux entraîné.

Le solide en sortie de l'étape de séparation (D) est séché au moyen de toute technique de séchage connue de l'homme de l'art. Il peut être séché par exemple dans un four tournant à

20 l'air chaud. Le séchage est effectué à une température d'entre 80°C et 150°C, plus préférentiellement entre 100°C et 125°C.

Le produit en sortie de la phase de séchage a une teneur en eau inférieure à 20%pds, et préférentiellement comprise entre 0,5% et 10%pds, ou encore 3-10% pds.

Le conditionnement du solide peut avoir lieu avant, pendant ou après le séchage. Il a pour

25 objectif l'obtention d'une poudre ayant les caractéristiques recherchées, en termes de granulométrie, humidité, vitesse minimale de fluidisation.

Le conditionnement sert à casser d'éventuels agglomérats de particules formés pendant les étapes de séparation et séchage ainsi que de réduire la taille des particules dans le cas où elles ne seraient pas aux spécifications pour la gazéification. Le conditionnement sert aussi à

homogénéiser le solide. On appelle homogénéisation l'opération de mélange des particules pour l'obtention d'un produit aux caractéristiques uniformes.

Ce conditionnement peut se faire par toute opération physique visant à séparer les particules agglomérées (démottage ou « uncaking », décolmatage); cette opération suffit dans certains cas, sinon elle peut être couplée à un broyage. Ces opérations sont bien connues de l'homme du métier.

Un démottage est particulièrement nécessaire dans les cas où l'étape de séparation (D) est réalisée avec un filtre presse en sortie duquel on obtient un gâteau compact de solide.

Un broyage par écrasement ou par tout autre méthode connu de l'homme du métier (cisaillement, impact...) peut être nécessaire en fonction du type de biomasse et des conditions du traitement.

Le conditionnement peut dans un cas très particulier devenir inutile si en fonction de la nature de la biomasse utilisée et des conditions opératoires de la séparation et du séchage, la granulométrie de la biomasse en sortie de ladite étape de séchage convient pour l'introduction dans le gazéifieur.

Une étape facultative de densification du solide issu de l'étape de séchage peut être utilisée de manière à obtenir des granulés, extrudés ou des pastilles pouvant être stockés ou transportés, et nécessitant alors une étape ultérieure de broyage pour revenir à une poudre fine et fluidisable telle que définie dans l'invention. Cette étape est intéressante en particulier en cas de configuration décentralisée (l'unité de prétraitement et l'unité de gazéification ne sont pas sur le même site).

Cette densification permet de diminuer les coûts de transport et évite les risques de sécurité (explosion) liés au transport d'une charge poudre. Ainsi, la densification peut aussi être utile même en cas de configuration centralisée pour des besoins de stockage.

La présence d'une étape de densification induit nécessairement une étape ultérieure de broyage pour revenir à une poudre fine et fluidisable telle que définie précédemment.

Le produit en sortie de l'étape (E) est une poudre sèche finement divisée et présentant des propriétés physiques et de fluidisation adaptées au transport dans une étape de gazéification :

- une granulométrie typiquement entre 15 et 900 μm , et préférentiellement entre 20 μm et 500 μm et de manière encore plus préférée entre 30 et 300 μm
- des particules dépourvues du caractère fibreux, c'est-à-dire que au moins 90% des particules ont un facteur de forme, défini comme le ratio largeur sur longueur de la particule proche de l'unité, de 0.3 à 1, préférentiellement supérieur à 0.5 et encore plus préférentiellement supérieur à 0.8
- un taux d'humidité inférieur à 20%pds, et préférentiellement compris entre 5 et 10% de préférence, une densité de grain d'entre 500 et 900 kg/m^3 , et préférentiellement entre 600 et 700 kg/m^3
- de préférence, une densité de chargement (densité du lit) d'entre 200 et 400 kg/m^3 et préférentiellement entre 250 et 350 kg/m^3 pour la poudre utilisée seule
- une vitesse minimale de fluidisation basse, supérieure à zéro et inférieure à 0.15 m/s et préférentiellement inférieure à 0,10 m/s et encore plus préférentiellement inférieure à 0.05 m/s , voire inférieure à 0.012 m/s
- une fluidisation homogène correspondant à une poudre de type A selon le diagramme de Geldart, sans formation des bulles ni des passages préférentiels.

De plus, de façon particulièrement avantageuse, cette poudre présente une aptitude à améliorer la fluidisation d'autres poudres.

En effet, il a été constaté que la poudre obtenue selon la présente invention permet, lorsqu'elle est en mélange avec d'autres charges à traiter présentant des caractéristiques de fluidisation plus médiocres, d'améliorer le comportement à la fluidisation du mélange, par abaissement de la vitesse minimale de fluidisation.

Les proportions de poudre et de charge à traiter sont déterminées, par exemple par test, de façon à ce que la vitesse minimale de fluidisation du mélange soit supérieure à zéro et inférieure à 0.15 m/s , et de préférence inférieure à 0.1 m/s , et soit inférieure à celle de la charge à traiter seule. Ces proportions varient selon les caractéristiques de la charge à traiter et de la poudre de résidu ligneux.

La charge à traiter est à l'état finement divisé (telle qu'entrant en gazéification) ; ce peut être de la biomasse ligno-cellulosique brute ou prétraitée (comme la biomasse torréfiée, la biomasse explosée à la vapeur...) ou un autre matériau (charbon, coke de pétrole...) comme cela est explicité ci-après.

La poudre ainsi obtenue (seule ou en mélange) est alors fluidisée dans une étape b).

Ainsi, le résidu ligneux en poudre peut être fluidisé en mélange avec au moins une autre poudre d'origine biomasse ligno-cellulosique et/ou avec au moins une autre poudre d'origine fossile.

5 Etapes b) de fluidisation de la poudre et étape c) d'injection sous pression dans l'étape de gazéification (étape c).

La poudre ainsi obtenue peut être facilement fluidisée et transportée par voie pneumatique en gazéification, et par exemple vers un gazéifieur à flux entraîné pour la production de gaz de synthèse à des pressions élevées.

- 10 Il est possible d'alimenter le gazéifieur à 100% avec de la poudre ligneuse selon l'invention ou bien en co-processing avec un autre matériau également sous forme très divisée.

Le co-processing peut s'entendre de plusieurs façons :

- sur campagne : une seule charge est traitée pendant une période de temps à l'issue de laquelle une nouvelle charge est traitée
- 15 - co-processing avec injections séparées : 2 charges sont injectées en même temps mais disposent de 2 circuits d'injection séparés du fait des caractéristiques de fluidisation trop différentes entre les 2 charges
- coprocessing avec co-injection : les 2 charges sont mélangées, fluidisées et injectées ensemble dans le gazéifieur.

- 20 Le produit selon la présente invention permet ces 3 types de co-processing, assurant ainsi une plus grande flexibilité à l'installation.

Le co-processing de la poudre selon la présente invention peut être réalisé avec toutes les charges destinées au gazéifieur. Par exemple, le co-processing peut être réalisé avec des poudres de charbon, de petcoke ou de tout autre type de poudre de biomasse prétraitée ou à

- 25 l'état brut. La poudre selon la présente invention peut être traitée avec des charges ayant des propriétés de fluidisation meilleures ou moins bonnes qu'elle.

Lorsque la poudre est ainsi traitée avec une charge ayant des propriétés de fluidisation moins bonnes, les propriétés de fluidisation du mélange peuvent être améliorées par rapport à celles de la charge seule. En particulier, la vitesse minimale de fluidisation se trouve diminuée, voire

fortement diminuée, en fonction du pourcentage massique du mélange. De manière préférée, lorsque la vitesse minimale de fluidisation de la poudre à co-processing est moins bonne que celle de la poudre selon la présente invention, cette vitesse minimale reste inférieure à 1m/s et de préférence inférieure à 0.8m/s, et de manière encore plus préférée inférieure à 0.3m/s.

- 5 Le matériau de la charge est donc également sous forme très divisée. Sa granulométrie est généralement dans les mêmes gammes de valeurs que la poudre de résidu ligneux. De manière préférée, la poudre à co-processing a une granulométrie typiquement entre 15 et 900 μm . De manière encore plus préférée, lorsque la poudre à co-processing est issue de ressources fossiles comme typiquement le charbon ou le coke de pétrole, elle a une granulométrie comprise entre
10 15 et 400 μm , et de manière plus préférée entre 25 et 200 μm . Lorsque la poudre à co-processing est issue de biomasse, brute ou après un premier traitement, elle a une granulométrie comprise entre 50 et 900 μm , et de manière plus préférée entre 100 et 600 μm .

Grâce à la poudre de résidu ligneux, il a été avantageusement possible d'opérer avec un matériau de granulométrie plus élevée que dans l'art antérieur (autour de 100 μm), le choix
15 étant effectué pour remplir le critère de vitesse minimale de fluidisation, ainsi que cela a été précédemment décrit.

Le résidu ligneux en poudre peut être fluidisé en mélange avec au moins une autre poudre d'origine biomasse ligno-cellulosique. Ce peut être la charge à traiter ou un autre matériau. C'est par exemple la biomasse brute ou de la biomasse prétraitée par exemple torréfaction,
20 explosion à la vapeur, ou autre.

Le résidu ligneux en poudre peut être fluidisé en mélange avec au moins une autre poudre d'origine fossile, par exemple du charbon, du coke de pétrole (ou « petcoke »). Le coke de pétrole est un coproduit des raffineries de pétrole.

La poudre ainsi obtenue peut être introduite dans une étape gazéification produisant du
25 syngas, choisie parmi une gazéification à flux entraîné à injection sèche, une gazéification à lit fluidisé ou une gazéification à lit mobile.

Elle convient particulièrement dans une étape de gazéification à flux entraîné à injection sèche.

Dans le cas d'un gazéifieur à flux entraîné, la fluidisation dans le système d'injection a lieu à des conditions de pressions supérieures à la pression visée dans le gazéifieur afin d'assurer l'écoulement du produit fluidisé vers le gazéifieur et compenser les pertes de charge dans les systèmes de transport et d'injection. De manière préférée, la fluidisation a lieu à une pression
5 comprise entre 2 bars et 120 bars, et préférentiellement 5 bars et 80 bars et encore plus préférentiellement entre 12 bars et 50 bars. Le gaz de fluidisation est généralement un gaz inerte utilisé à cet effet, par exemple l'azote, le gaz carbonique...

Plus la pression dans l'étape de fluidisation est élevée, plus l'intérêt est grand d'utiliser une poudre ayant une vitesse minimale de fluidisation faible. En effet, la fluidisation s'opère pour
10 un débit volumique de gaz fixé selon les propriétés de la poudre. Plus la vitesse minimale de fluidisation de la poudre est faible, plus le débit volumique de gaz nécessaire à la mise en fluidisation et au maintien d'un régime stable sera petit. Lorsque la pression augmente, la masse volumique (en kg / m^3) du gaz augmente également. A un débit volumique de gaz fixé correspondent donc des débits massiques et molaires beaucoup plus élevés lorsque la pression
15 augmente. Pour des systèmes industriels travaillant à forte pression, et typiquement plus de 12 bars, traiter une poudre ayant une vitesse minimale de fluidisation faible permet d'une part de diminuer la consommation de gaz inerte (ainsi que son coût de compression), mais aussi de limiter la dilution molaire du syngas par le gaz inerte de fluidisation, et de limiter ainsi la taille des équipements aval de traitement du syngas.

20 En gazéification, et notamment dans un gazéifieur à flux entraîné, on opère généralement à une pression de 20-80 bars et une température de 1200-1600°C. Dans les technologies de gazéifications à lit fluidisé ou à lit mobile, on opère généralement à des températures plus basses et typiquement inférieures à 1000°C. La gazéification produit un syngas ultérieurement traité pour la production de biocarburants ou d'autres produits chimiques, ou bien pour une
25 utilisation énergétique dans des centrales à cycle combiné, par exemple.

Le procédé selon l'invention est particulièrement bien adapté aux procédés de traitement de biomasse lignocellulosique qui utilisent une étape de gazéification produisant un syngas riche en CO et H₂ et ayant pour objectif la production de biocarburants (i.e. au moins en partie issus de biomasse).

Les techniques de fluidisation et de gazéification sont classiques et connues de l'homme du métier.

L'invention présente un autre avantage important au plan industriel : le résidu ligneux en poudre est facilement mis sous forme de pastilles ou extrudés, ou autre forme. Il peut alors
5 être transporté facilement sous cette forme sur un autre site, ou stocké. Par simple broyage, il est de nouveau obtenu la poudre ayant les caractéristiques décrites pour la fluidisation.

Les figures

L'invention est illustrée par les figures suivantes.

La figure 1 jointe représente un diagramme par bloc du procédé de production d'un résidu
10 ligneux en poudre selon l'invention.

Les étapes optionnelles sont présentées en pointillées.

On reconnaît sur la figure 1 les étapes du procédé du procédé biochimique pour la préparation du résidu ligneux :

La biomasse ligno-cellulosique (1) subit une étape de prétraitement (A) en voie humide. De
15 préférence, mais sans être obligatoire, le substrat prétraité (2) est soumis à une étape de séparation (B) du liquide (3), dans laquelle éventuellement la fraction solide est lavée et neutralisée, la fraction solide est ensuite envoyée (ligne 4) dans l'étape (C) d'hydrolyse enzymatique. En l'absence d'étape (B), le substrat prétraité (2) est envoyé directement dans l'étape (C).

20 L'effluent (5) issu de l'hydrolyse enzymatique est selon la figure 1 soumis à l'étape (D) de séparation du liquide (6) et le résidu ligneux solide (7) est obtenu.

La figure 1 montre également schématiquement l'étape (E) de séchage et de conditionnement du résidu ligneux (7), de façon à obtenir un résidu ligneux en poudre (8) présentant les caractéristiques selon l'invention. Ce résidu (8) est alors soumis l'étape (b) de fluidisation
25 dans le réacteur (9), le gaz de fluidisation est injecté par la conduite (10). Le milieu fluidisé (11) est alors apte à être injecté au gazéifieur dans l'étape d'injection (12).

Les conditions de ces étapes sont celles décrites précédemment.

La figure 2 représente un diagramme par bloc d'un mode de réalisation particulier de production d'un résidu ligneux en poudre selon l'invention, le résidu étant obtenu dans un
30 procédé de production de biocarburant (BTL). On reconnaît les étapes décrites précédemment. Le procédé comporte en outre les étapes :

C1) Etape de fermentation des sucres issus de l'hydrolyse de la biomasse

C2) Etape de distillation du vin issu de la fermentation.

L'effluent (5) issu de l'hydrolyse enzymatique est fermenté dans une étape (C1) de fermentation, qui peut être séparée ou non de l'hydrolyse enzymatique (procédés connus). Un
5 effluent fermenté (13) est obtenu, qui est généralement distillé (étape C2) pour séparer le produit recherché (14), par exemple l'éthanol.

Dans ce mode de réalisation, l'étape (D) de séparation liquide/solide peut être située

- entre les étapes (C) et (C1) pour séparer à partir de l'effluent issu de l'hydrolyse enzymatique le liquide (6) du résidu ligneux (7) –c'est le mode de réalisation de la
10 figure 1-, ou
- entre les étapes (C1) de fermentation et (C2) de distillation, pour séparer à partir de l'effluent (13) le liquide (6) du résidu ligneux (7), ou
- en aval de l'étape (C2) de distillation pour séparer à partir du gâteau (15) le liquide (6) du résidu ligneux (7).

15 Les conditions de ces étapes sont celles décrites précédemment.

EXEMPLES

Exemple 1

La charge traitée est de la paille brute de composition suivante, à un débit de 80 kilogrammes (kg) de paille brute /heure.

5 Les teneurs ci-dessous sont données en % poids.

Eau	11%
MS	89%
Cellulose	32.0%
Lignine	19.0%
Cendres	2.8%
Acétyles	2.7%
Extractibles	7%
Hémicellulose	25.5%

Cette paille est d'abord broyée à 50mm dans un atelier de conditionnement (déballotage, épierrage, broyage 50mm). Les pertes matière dans cette atelier sont de 2,5%poids.

La paille est ensuite imprégnée avec une solution acide dont le pH est de 1,1 puis introduite dans un réacteur d'explosion à la vapeur en continu. Les conditions de l'explosion à la vapeur
10 sont les suivantes : temps de séjour 6 minutes, température 175°C. A la sortie du réacteur d'explosion, le mélange est détendu et passe par un cyclone permettant la séparation d'une phase vapeur et d'une phase mixte solide/liquide qui est la paille prétraitée.

La paille prétraitée est neutralisée puis introduite dans une unité de conversion en éthanol dans laquelle la paille prétraitée est diluée à 23%MS et mise en contact avec une solution
15 enzymatique et une levure de type *Saccharomyces* génétiquement modifiée pour fermenter le xylose.

Les conditions de mise en œuvre permettent d'obtenir un rendement éthanol / sucres de 0,41 g d'éthanol / g de sucres (glucose + xylose). Le taux d'avancement de l'hydrolyse de la cellulose, défini comme étant le ratio entre la quantité de cellulose hydrolysée par la quantité
20 de cellulose entrée contenue dans le substrat prétraité, est de 88%. Le taux d'avancement de l'hydrolyse des hémicelluloses, défini comme étant le ratio entre la quantité d'hémicellulose

hydrolysée par la quantité d'hémicellulose entrée contenue dans la biomasse native, est de 84%. Après cette étape, 286 kg/heure de vin de fermentation sont envoyées dans une unité de distillation qui permet de produire : 18,2 kg/h d'une solution concentrée en éthanol à 92% poids et 268,2 kg/h de vinasses.

- 5 Les vinasses sont envoyées dans une étape de séparation solide/liquide effectuée par filtre-presse. Après la séparation solide/liquide, on obtient des vinasses claires qui sont traitées dans une unité de traitement des eaux usées pour éliminer la majorité de la matière organique soluble avant rejet.

Le gâteau solide est constitué de 41% de solides, 56,8% d'eau et 2,2% de matière soluble. Ce

- 10 gâteau est séché à 105°C dans une étape de séchage qui permet de conserver 100% du solide et 85% de la matière soluble tout en éliminant 99% de l'eau. Le solide est ensuite demotté pour séparer les agrégats de particules. On obtient ainsi 25 kg / heure d'une phase solide finement divisée de composition :

Solides	94,3%
Eau	1,3%
MS soluble	4,4%

- 15 Cette phase solide a une granulométrie entre 60 et 400 μm et a une vitesse de fluidisation de 0,012 m/s sans nécessité de broyage supplémentaire ; elle constitue une charge idéale pour un procédé de gazéification.

La charge est utilisée dans un procédé de production de syngas. Le combustible solide est extrait de la trémie de stockage et dosé par un alimentateur gravimétrique à vitesse variable. Il

- 20 est ensuite introduit par gravité dans une première trémie de mise en pression. Après isolement amont et aval, la trémie est pressurisée à 35 bars à l'aide de l'azote. Une fois la pression requise atteinte, la vanne avale s'ouvre et le produit est transféré dans une seconde trémie depuis laquelle il est mis en fluidisation puis véhiculé pneumatiquement en phase diluée vers le gazéifieur qui est opéré à 32 bars.

- 25 Les autres conditions opératoires du gazéifieur sont classiques pour ce type de technologie. La mise en pression et la fluidisation se faisant en mode batch sur une ligne d'injection, plusieurs lignes d'injection sont opérées en parallèle afin d'assurer une alimentation en continu du gazéifieur.

Exemple 2

La poudre produite à l'exemple 1 ayant une granulométrie entre 60 et 400 μm et une vitesse de fluidisation de 0,012 m/s est traitée (co-processée) en co-injection avec du hêtre torréfié et broyé ayant une granulométrie entre 90 μm et 600 μm et une vitesse minimale de fluidisation
5 de 0,080 m/s. Les débits sont de 25 kg / heure de poudre produite selon l'invention et de 20 kg / heure de hêtre torréfié, soit un total de 45 kg / heure de mélange à fluidiser.

Le mélange obtenu a une vitesse minimale de fluidisation de 0,020 m/s. Le mélange solide est extrait de la trémie de stockage et dosé par un alimentateur gravimétrique à vitesse variable. Il est ensuite introduit par gravité dans une première trémie de mise en pression. Après
10 isolement amont et aval, la trémie est pressurisée à 30 bars à l'aide de l'azote. Une fois la pression requise atteinte, la vanne avale s'ouvre et le produit est transféré dans une seconde trémie depuis laquelle il est mis en fluidisation puis véhiculé pneumatiquement en phase diluée vers le gazéifieur qui est opéré à 28 bars. Les conditions opératoires du gazéifieur sont classiques. La mise en pression et la fluidisation se faisant en mode batch sur une ligne
15 d'injection, plusieurs lignes d'injection sont opérées en parallèle afin d'assurer une alimentation en continu du gazéifieur.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement de biomasse ligno-cellulosique comprenant :

a)-une étape de préparation d'une poudre dont la granulométrie est comprise entre 15 et 900 μ m, de préférence entre 20-500 μ m, ayant une teneur en eau inférieure à 20% pds, une densité de grain entre 500 et 900 kg/m³, et une vitesse minimale de fluidisation supérieure à zéro et inférieure à 0.15 m/s, de préférence inférieure à 0.1 m/s,

b)-une étape de fluidisation d'une partie au moins de ladite poudre, seule ou en mélange, par injection d'un gaz de fluidisation à une vitesse supérieure ou égale à la vitesse minimale de fluidisation de ladite poudre,

c)-une étape d'injection dudit milieu fluidisé dans une étape de gazéification pour produire un gaz de synthèse contenant CO et H₂,

et ladite étape a) de préparation de poudre comporte un traitement biochimique (étapes A à D) avec obtention d'un résidu ligneux et le traitement du résidu ligneux (étape E) avec obtention d'une poudre:

A)-une étape de prétraitement de biomasse lignocellulosique effectuée par voie humide, par chauffage en conditions acides et/ou d'auto-hydrolyse, étape qui génère un substrat prétraité ; de préférence ledit prétraitement est une explosion à la vapeur en conditions acides,

B)-une étape optionnelle de séparation liquide/solide de tout ou partie du substrat prétraité issu de l'étape (A) avec obtention d'un liquide et d'un substrat prétraité contenant le solide,

C)-une étape d'hydrolyse enzymatique du substrat prétraité issu de l'étape (A) et/ou issu de l'étape optionnelle (B), effectuée en présence d'enzymes cellulolytiques ou hémicellulolytiques,

C1/C2)-éventuellement une étape de fermentation (C1), l'hydrolyse et la fermentation ayant lieu simultanément ou séparément, et la fermentation étant suivie ou non d'une étape de séparation (C2)

D)-une étape de séparation solide/liquide après hydrolyse enzymatique et/ou, lorsqu'elles existent après fermentation ou séparation, avec obtention d'un résidu ligneux

E)- une étape de séchage de façon à ce que sa teneur en eau soit inférieure à 20% pds, et conditionnement dudit résidu ligneux en poudre dépourvue du caractère fibreux et dont la granulométrie est comprise entre 15 et 900 μ m.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le résidu ligneux en poudre présente en outre une densité de grain entre 500 et 900kg/m³, une densité de chargement entre 200 et 400 kg/m³.
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le séchage a lieu à une température de 80-150°C, de préférence 120-125°C.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le conditionnement est une opération physique pour séparer les particules agglomérées, par exemple par démottage et/ou décolmatage et/ou homogénéisation et/ou broyage et/ou pastillage-broyage de façon à obtenir une poudre dont la granulométrie est comprise entre 15 et 900µm, de préférence entre 20-500µm, ayant une teneur en eau inférieure à 20% pds, et une densité de grain d'entre 500 et 900 kg/m³.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel
 - l'étape A) est effectuée à une température de 120-250°C et avec une teneur en eau du milieu réactionnel d'au moins 35% pds,
 - lorsqu'elle existe, l'étape B) comporte éventuellement un lavage du solide et/ou une neutralisation,
 - l'étape C) est effectuée à une température de 35-50°C, à un pH compris entre 4 et 6, en présence d'enzymes issues d'une souche sélectionnée dans le groupe formé par *Trichoderma*, *Aspergillus*, *Penicillium* ou *Schizophyllum*, *Clostridium*, de préférence la souche est *Trichoderma reesei*.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'étape D) est réalisée :
 - dans le cas où il n'y a pas de fermentation ou autre traitement : immédiatement après hydrolyse enzymatique (étape C)
 - dans le cas où il y a une fermentation (étape C1) :
 - lorsque (C) et (C1) sont réalisées de manière séparée : entre les étapes (C) et (C1)
 - lorsque (C) et (C1) sont réalisées de manière concomitante : entre les étapes (C1) et (C2)
 - lorsque (C) et (C1) sont réalisées de manière séparée ou concomitante : dans l'étape (C2) ou en aval de l'étape (C2).

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la fermentation (C1) est une fermentation alcoolique, de préférence éthanolique, effectuée à une température de 25-40°C, en présence d'une levure *Saccharomyces cerevisiae*.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le résidu ligneux en
5 poudre est préparé sans torréfaction.
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le résidu ligneux issu de l'étape D) du procédé ne subit pas de traitement chimique avant l'étape E).
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel ladite étape de gazéification est opérée dans un gazéifieur à flux entraîné à injection sèche.
- 10 11. Procédé selon la revendication 10 dans lequel ladite étape de gazéification est opérée avec un lit entraîné, à une pression de 20-80 bars et une température de 1200-1600°C.
12. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le résidu ligneux en poudre est fluidisé en mélange avec au moins une autre poudre d'origine biomasse ligno-cellulosique.
- 15 13. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le résidu ligneux en poudre est fluidisé en mélange avec au moins une autre poudre d'origine fossile.
14. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le résidu ligneux en poudre issu de l'étape E) est conditionné sous forme de pastilles ou extrudés, et, avant d'être fluidisé, il est broyé pour obtenir ledit résidu en poudre.
- 20 15. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la gazéification produit un gaz de synthèse ultérieurement traité pour la production de biocarburants ou d'autres produits chimiques, ou bien pour une utilisation énergétique dans des centrales à cycle combiné.

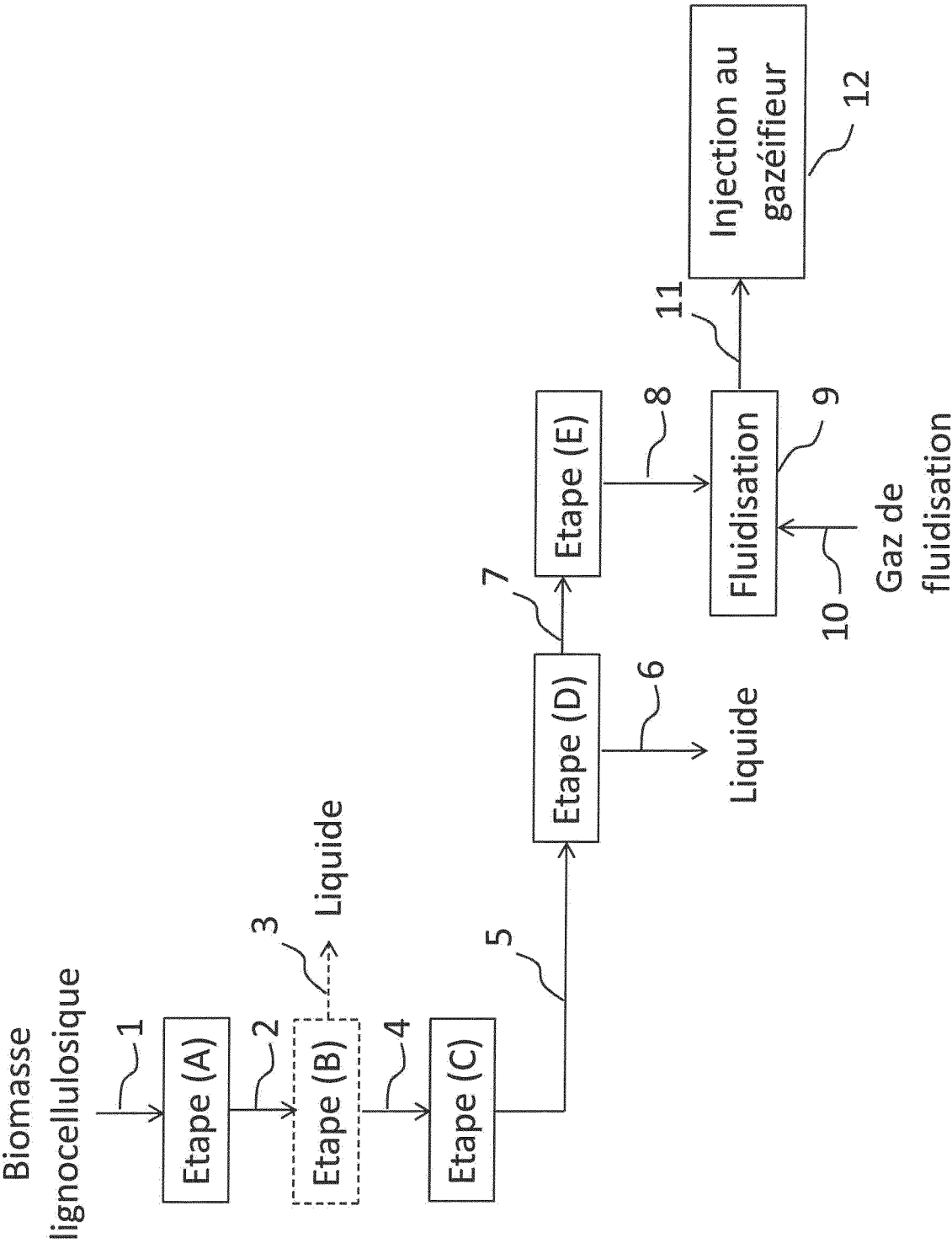


Figure 1

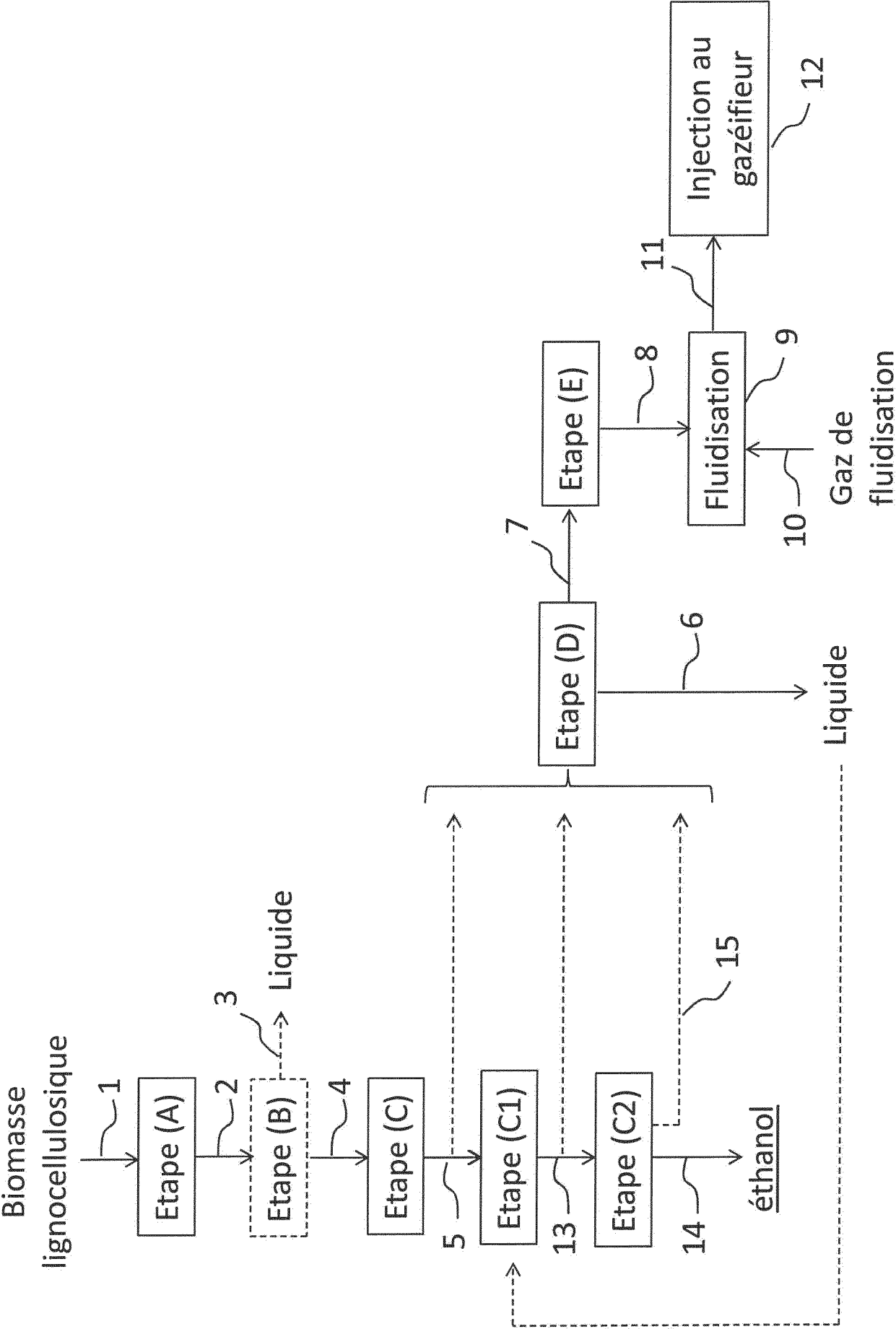


Figure 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/076744

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C10J3/46 C12M1/00 C10K1/02
ADD.

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)

C10K C10J C12M C12P

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	WO 2007/138534 A1 (ELSAM KRAFT AS [DK]; HENRIKSEN NIELS [DK]; MOELLER MARTIN HOEGH [DK];) 6 December 2007 (2007-12-06) figure 1 pages 12-13 -----	1-15
A	US 2014/256012 A1 (AYMARD CAROLINE [FR] ET AL) 11 September 2014 (2014-09-11) figures 1-3 -----	1-15
A	WO 2014/135755 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 12 September 2014 (2014-09-12) figures 1-3 -----	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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

2 January 2017

Date of mailing of the international search report

13/01/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lachmann, Richard

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/076744

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2007138534	A1	06-12-2007	AT 485384 T 15-11-2010
		AU 2007266671 A1	06-12-2007
		BR PI0712817 A2	23-10-2012
		CA 2652765 A1	06-12-2007
		CN 101501201 A	05-08-2009
		DK 2029757 T3	06-12-2010
		EA 200870574 A1	30-06-2009
		EP 2029757 A1	04-03-2009
		JP 2009538388 A	05-11-2009
		KR 20090046752 A	11-05-2009
		MY 144452 A	30-09-2011
		TR 200808901 T2	21-08-2009
		TW 200813230 A	16-03-2008
		US 2009305355 A1	10-12-2009
		WO 2007138534 A1	06-12-2007
		ZA 200810424 B	27-06-2012

US 2014256012	A1	11-09-2014	BR 102014004553 A2 01-12-2015
		EP 2774992 A1	10-09-2014
		FR 3002950 A1	12-09-2014
		US 2014256012 A1	11-09-2014

WO 2014135755	A1	12-09-2014	EP 2964771 A1 13-01-2016
		FR 3002949 A1	12-09-2014
		US 2016017380 A1	21-01-2016
		WO 2014135755 A1	12-09-2014

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2016/076744

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C10J3/46 C12M1/00 C10K1/02 ADD.		
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) C10K C10J C12M C12P		
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	WO 2007/138534 A1 (ELSAM KRAFT AS [DK]; HENRIKSEN NIELS [DK]; MOELLER MARTIN HOEGH [DK];) 6 décembre 2007 (2007-12-06) figure 1 pages 12-13 -----	1-15
A	US 2014/256012 A1 (AYMARD CAROLINE [FR] ET AL) 11 septembre 2014 (2014-09-11) figures 1-3 -----	1-15
A	WO 2014/135755 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 12 septembre 2014 (2014-09-12) figures 1-3 -----	1-15
☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ 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	
2 janvier 2017	13/01/2017	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Lachmann, Richard

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2016/076744

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2007138534 A1	06-12-2007	AT 485384 T AU 2007266671 A1 BR PI0712817 A2 CA 2652765 A1 CN 101501201 A DK 2029757 T3 EA 200870574 A1 EP 2029757 A1 JP 2009538388 A KR 20090046752 A MY 144452 A TR 200808901 T2 TW 200813230 A US 2009305355 A1 WO 2007138534 A1 ZA 200810424 B	15-11-2010 06-12-2007 23-10-2012 06-12-2007 05-08-2009 06-12-2010 30-06-2009 04-03-2009 05-11-2009 11-05-2009 30-09-2011 21-08-2009 16-03-2008 10-12-2009 06-12-2007 27-06-2012
US 2014256012 A1	11-09-2014	BR 102014004553 A2 EP 2774992 A1 FR 3002950 A1 US 2014256012 A1	01-12-2015 10-09-2014 12-09-2014 11-09-2014
WO 2014135755 A1	12-09-2014	EP 2964771 A1 FR 3002949 A1 US 2016017380 A1 WO 2014135755 A1	13-01-2016 12-09-2014 21-01-2016 12-09-2014