

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: **83810172.3**

51 Int. Cl.³: **C 13 K 1/02**

22 Date de dépôt: **25.04.83**

30 Priorité: **27.04.82 CH 2558/82**

43 Date de publication de la demande:
02.11.83 Bulletin 83/44

84 Etats contractants désignés:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

71 Demandeur: **BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE**
7 route de Drize
CH-1227 Carouge/Genève(CH)

72 Inventeur: **Johansson, Ake Allan**
Smedsgatan 19 A 19
Helsinki 15(FI)

72 Inventeur: **Roman, Alain**
Les Ecureuils No. 6
F-74160 Bossey(FR)

72 Inventeur: **Armanet, Jean-Michel**
8, rue des Bossons
CH-1213 Onex(CH)

72 Inventeur: **Sachetto, Jean-Pierre**
l'Escalade Rue de Savoie no. 3
F-74160 Saint Julien-en-Genevois(FR)

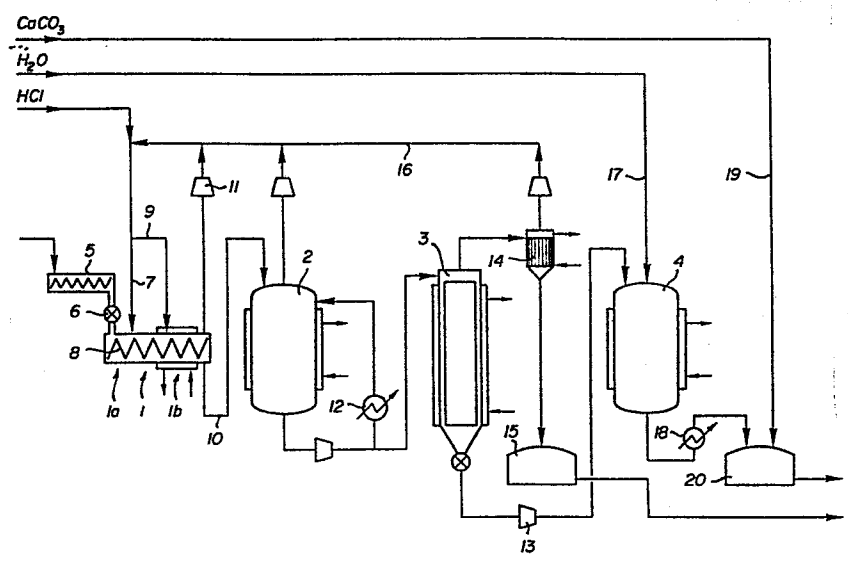
74 Mandataire: **Dousse, Blasco et al,**
7, route de Drize
CH-1227 Carouge/Genève(CH)

54 Procédé pour hydrolyser de la cellulose en glucose.

57 On traite de la cellulose humide par du HCl gazeux sans refroidir, ce qui conduit à une dégradation préliminaire de la matière et à la formation d'une solution aqueuse acide de sucres oligomères. On sursature ensuite cette solution par du HCl afin de compléter l'hydrolyse, ce qui conduit à la formation d'oligomères de réversion et, après dégazage, récupération d'une partie du HCl et adjonction d'eau, on transforme ces oligomères en glucose par ébullition en milieu acide dilué.

EP 0 093 088 A2

/...



PROCEDE POUR HYDROLYSER DE LA CELLULOSE EN GLUCOSE

La présente invention a pour objet un procédé pour transformer de la cellulose humide en glucose par hydrolyse au moyen d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique sursaturée obtenue en dissolvant du gaz chlorhydrique dans l'eau imprégnant cette cellulose.

5 Par "sursaturé" ou surconcentré, on entend une solution dont la concentration en poids de HCl par rapport à l'eau est supérieure à celle qu'on obtient normalement en saturant de l'eau pure avec du HCl gazeux jusqu'au point d'équilibre à une température et à une pression données. Ainsi, on sait (voir par exemple, KIRK & OTTHER, Ency-
10 clopedia of Chemical Technology (1980) 12, 987) que la solubilité maximum en % en poids de HCl dans sa solution aqueuse à la pression ordinaire correspond, pour diverses températures en °C, aux valeurs suivantes: 10°/44,04; 20°/42,02; 30°/40,22; 40°/38,68; 50°/37,34; 60°/35,94. On peut augmenter sensiblement ces valeurs de solubilité
15 en utilisant, au lieu d'eau pure, des solutions aqueuses de substances organiques, par exemple, des alcools, du diméthylformamide ou d'autres solvants hydrocompatibles.

On peut utiliser à cet effet des sucres, notamment comme décrit dans le brevet suisse No. 228.914. Ce document mentionne en effet
20 la dissolution efficace de la cellulose dans des solutions sucrées contenant une concentration de HCl (obtenue par apport de HCl gazeux) supérieure à la concentration de saturation (aux mêmes conditions de température et de pression) dans l'eau pure. D'après ce document, on a pu, par ce moyen, effectuer la transformation de 100 parties
25 en poids de cellulose en glucose en utilisant un poids de HCl ne dépassant pas 80 parties.

Il est cependant nécessaire pour réaliser une telle opération de disposer de cellulose préséchée (à 10% d'humidité) afin de ne pas diluer exagérément (par l'eau imprégnant la cellulose) le milieu d'hydrolyse. Or, comme on le sait, l'évaporation de l'eau imprégnant la
30 cellulose provenant de la délignification de matières ligno-cellulosiques, telles que le bois, la paille, etc. (environ 30 - 50% d'humidité) requiert beaucoup d'énergie et, industriellement, n'est pas

économique.

On a donc cherché à palier cet inconvénient en saturant directement la cellulose humide avec du HCl gazeux de manière à créer, in situ, la solution aqueuse concentrée d'acide chlorhydrique permettant la transformation de la cellulose en sucres. Cependant, une telle addition directe provoque un échauffement de la masse cellulosique et, jusqu'à présent, on a considéré cet échauffement comme néfaste en ce qui concerne la stabilité des produits de réaction, et on a cherché à y remédier de diverses manières. Ainsi, suivant la demande de brevet EP 81201182.3, et suivant d'autres documents cités dans cette demande, on procède à cette addition de HCl gazeux à des températures relativement basses de manière que la chaleur développée par la dissolution du HCl gazeux dans l'humidité imprégnant la cellulose soit absorbée par le dispositif de refroidissement sans élévation sensible de température. Or, de par sa structure floconneuse, la cellulose n'offre pas un bon contact avec les surfaces de refroidissement et les dispositifs de refroidissement usuels sont peu efficaces pour maintenir basse sa température. Suivant d'autres références, et, notamment le brevet suisse No. 97 623, et un document intitulé "Cellulose Saccharification Process with HCl gas" par J. KUSAMA, Chemical Economy and Engineering review 11 (6) (1979), p. 32-36, on commence par imprégner la cellulose par de l'acide chlorhydrique concentré aqueux et c'est à cet acide (à la concentration d'environ 40%) qu'on ajoute ensuite du HCl gazeux dont la dissolution ne dégage, alors, que peu de chaleur. Cependant, également dans ce cas, si on veut limiter autant que possible la quantité de HCl gazeux à utiliser, il est préférable de disposer de cellulose pré-séchée à 5 - 10% d'eau, ce qui, comme on l'a déjà dit, n'est pas économique.

Or, dans la pratique industrielle, on a rarement affaire à de la cellulose sèche et très pure convenant à la mise en oeuvre idéale décrite dans la première des références citées ci-dessus, mais, le plus souvent, à des produits cellulosiques humides, tels que pâtes et pulpes de bois ou autres matières ligno-cellulosiques. Le taux d'humidité de telles matières est souvent de l'ordre de 30-40 et même 50% en poids d'eau. Cette eau, présente dans la cellulose à dégrader, dilue bien évidemment l'acide et fait baisser son titre aux

dépend du pouvoir dissolvant de la solution. A titre indicatif, si dans 100 g de solution à 40% d'acide chlorhydrique, on dissout de la cellulose à 40% en poids d'humidité, on voit qu'après addition dans l'acide de départ de seulement 5 g de cette cellulose humide
5 (2 g d'eau), le titre de l'acide sera passé de 40% à 39% environ; or, à 39% le pouvoir dissolvant de l'acide a déjà considérablement diminué et pour le rétablir, il faudra remonter le titre en acide et, pour cela, ajouter du HCl gazeux. On voit par là que, dans la pratique, lorsqu'on veut dégrader hydrolytiquement de la cellulose
10 humide, on aura grand avantage à compenser régulièrement la baisse du titre en HCl dû à l'apport de l'eau contenue dans la cellulose par une adjonction régulière de HCl gazeux. On notera encore à ce sujet que, dans 100 g d'acide à 40%, on ne peut dissoudre qu'environ 22 g de cellulose sèche, ce qui fournit une solution à 18% en
15 poids de produits de dégradation (sucres et autres oligomères). Or, si on fait barboter du HCl gazeux à 40°C dans cette solution, celle-ci absorbe facilement encore 15 à 16 g de HCl ce qui fournit une solution dont le titre en HCl atteint une valeur de l'ordre de 48% à 40°C (normalement, à l'équilibre, comme indiqué plus haut, on ne peut dé-
20 passer le titre de 38,68% à 40°C dans l'eau pure). Une telle solution possède un pouvoir dissolvant surprenant vis-à-vis de la cellulose sèche; il est en effet possible d'en ajouter progressivement encore 580 g à 40°C qui s'y dissolvent peu à peu, fournissant ainsi une solution dont la concentration en produits dissous et, ulté-
25 rieurement, dégradés par hydrolyse (glucose et autres oligomères) est de l'ordre de 84% en poids. Or, dans cet exemple, on a mis en jeu au total environ 600 g de cellulose sèche et 60 g d'eau (en effet, on est parti de 100 g de HCl à 40%) et le poids d'eau rapporté au total de cette cellulose sèche correspond à une humidité potentielle de celle-ci de l'ordre de 10%. En conséquence, lorsqu'on effectue le traitement de produits cellulosiques dont le taux d'humidité dépasse 10%, la quantité d'eau déjà présente dans la fibre est déjà suffisante pour constituer, avec le gaz chlorhydrique, la solution acide de traitement et il n'est en principe pas nécessaire
30 de prévoir un apport d'eau supplémentaire. Quoique, bien entendu, il puisse paraître préférable, pour des raisons d'économie de HCl, d'opérer en présence de la quantité minimum d'eau nécessaire

pour transformer la cellulose à hydrolyser en glucose (en effet, plus la quantité d'eau présente est faible, moins on aura besoin de HCl pour réaliser une solution de concentration donnée), il n'est pas
5 avantageux de sécher la cellulose humide et, le plus souvent, on aura à travailler avec une cellulose contenant beaucoup plus de 10% d'eau (30 à 40% en général). Il est d'ailleurs notable qu'un excès d'eau permet d'assurer, par dilution, une meilleure fluidité au mélange réactionnel.

Le procédé suivant l'invention permet donc de travailler avec
10 une cellulose relativement humide et, malgré tout, de réaliser une économie substantielle de HCl par rapport aux procédés connus. Il est également économique en énergie comme on va le voir. Il est basé sur la découverte surprenante qu'on peut parfaitement opérer une préimprégnation de la cellulose humide avec du HCl gazeux sans
15 contrôler sa température par refroidissement et sans que le dégagement de chaleur ait une influence néfaste sur le cours de l'hydrolyse et le rendement de la réaction. On pense en effet que, dans cette première phase, l'action de l'acide chlorhydrique formé par dissolution du HCl gazeux dans l'eau imprégnant la fibre conduit d'abord à une
20 dégradation des chaînes cellulosiques en chaînes plus courtes mais que la quantité de glucose libérée à ce stade est encore trop faible pour que, en dépit des températures relativement élevées atteintes à ce moment, sa décomposition éventuelle abaisse sensiblement le rendement. Par contre, en conséquence de cette hydrolyse préli-
25 minaire, la masse floconneuse de fibres se contracte en une masse semi-liquide qui mouille les parois des récipients dans lesquels elle est enfermée et qui peut alors être refroidie efficacement par les moyens usuels.

En bref, le procédé de la présente invention se caractérise com-
30 me suit:

on soumet la matière cellullosique à une dégradation faisant intervenir deux étapes distinctes (ces deux étapes pouvant d'ailleurs se succéder, en continu, sans transition marquée). Dans la première étape, on imprègne sans refroidissement les fibres cellullosiques à
35 dégrader par du HCl gazeux lequel se dissout rapidement dans l'eau disponible adsorbée sur ces fibres (l'humidité de la cellulose) en formant une solution dont le titre correspond approximativement à

la concentration de saturation du HCl dans l'eau pure. Cette opération dégage beaucoup de chaleur et la température réactionnelle s'élève rapidement jusqu'à des valeurs de l'ordre de 60-100°C. Dans de telles conditions, il se produit une prédégradation rapide de la cellulose et une dissolution des produits de prédégradation dans l'acide ainsi formé dans les fibres cellulosiques. Cette solution est donc apte, comme on l'a vu plus haut, à dissoudre une quantité additionnelle de HCl et donc à ainsi former une solution "surconcentrée". Dans l'état actuel de la technique (dont il est fait mention, notamment, dans la demande de brevet EP 81201182.3), il était couramment admis qu'une température aussi élevée était préjudiciable aux produits de réaction issus de l'hydrolyse de la cellulose (décomposition des hexoses ainsi libérés, par exemple) et on s'efforçait d'effectuer cette imprégnation à basse température (entre zéro et 10°C, ou moins) afin de minimiser ces inconvénients. Cependant, comme on l'a déjà relevé, un tel contrôle de la température est, en fait, difficile à réaliser en raison de la nature floconneuse de la cellulose et de son contact imparfait avec les surfaces de refroidissement et on a maintenant trouvé que cette élévation de température consécutive au phénomène d'imprégnation de la cellulose humide par le HCl gazeux non seulement ne nuit en rien aux produits résultant de la dégradation hydrolytique de la cellulose mais encore favorise très notablement la suite des opérations d'hydrolyse et augmente le rendement en glucose final; il devient dès lors inutile et même indésirable de faire appel à un contrôle de température à ce stade. Dans la suite de cette description, on définira ce stade d'imprégnation par du HCl gazeux sans contrôle de température en tant qu'"absorption adiabatique".

Une fois cette absorption préliminaire adiabatique réalisée, la cellulose s'est contractée et partiellement liquéfiée par contact avec la solution acide des produits de prédégradation; le contact entre celle-ci et les parois du récipient opératoire étant donc plus intime, il devient relativement facile de contrôler sa température, par exemple au moyen d'un manchon extérieur parcouru par un liquide réfrigérant. Aussi, la suite de la réaction peut-elle se dérouler dans des conditions où la température est contrôlée. On fera donc suivre l'étape d'absorption adiabatique d'un stade comportant la dis-

solution additionnelle de HCl gazeux dans la solution entourant la cellulose partiellement dégradée à une température favorisant cette absorption (températures relativement basses). Ce stade aboutit à une liquéfaction presque complète de la masse de fibres mises en réaction, la dissolution complète se produisant ultérieurement après une période de chauffe. Il est évident qu'une telle liquéfaction ne se fait efficacement (en vertu de ce qui a été expliqué plus haut) qu'en raison de la formation préliminaire (au stade adiabatique) d'une solution acide de sucres et autres produits de prédégradation de la cellulose et que c'est cette solution qui, après sursaturation par adjonction d'une dose supplémentaire de HCl rendue possible par la présence des produits dissous, agira sur la cellulose restante et permettra de la dissoudre d'abord presque complètement, même à basse température, puis complètement à chaud. Ce second stade, appelé "absorption isothermique" conduit donc à la formation d'un liquide épais constitué d'une presque complète dissolution de cellulose dans du HCl sursaturé. On peut juger là de l'intérêt de la présente invention si on pense qu'il suffit, après cette dissolution, de laisser la dégradation s'achever (ceci peut se faire en 1 - 3 heures à 30-40°C ou en des temps très courts, de l'ordre de quelques minutes, si on chauffe la solution vers 80°C), d'éliminer la partie principale du HCl (par exemple, par dégazage), de diluer à l'eau et, finalement, de faire bouillir la solution diluée (dont le titre en HCl est de l'ordre de 1 à 5%) pour convertir le tout (par une étape dite de post-hydrolyse) en glucose avec des rendements très voisins de 100% dans la plupart des cas. Pour éviter toute ambiguïté dans la présente description, on rappellera que les taux, titres ou autres valeurs de concentration en HCl de solutions aqueuses de cet acide s'expriment en % en poids de HCl par rapport au poids de l'eau et de l'acide, sans tenir compte d'autres substances éventuellement encore dissoutes dans cette solution.

Au point de vue conditions opératoires régissant ces divers stades réactionnels, on peut donner les informations générales suivantes:

Pour effectuer le stade d'absorption adiabatique, on a avantage à utiliser un courant de HCl gazeux de débit suffisant pour que l'imprégnation se fasse rapidement et que l'élévation de température

re qui en résulte soit relativement élevée. Des températures de l'ordre de 40-100°C sont favorables, l'intervalle de 70-100°C étant recommandé. En effet, dans cet intervalle, le taux de dégradation préliminaire des fibres cellulosiques est suffisant pour que se constitue une solution acide de concentration en produits d'hydrolyse dissous convenable pour que, au stade isothermique suivant, la quantité de HCl absorbée par cette solution atteigne des taux de sursaturation dépassant nettement les valeurs habituelles obtenues avec de l'eau pure dans les conditions correspondantes. Bien entendu, les quantités de HCl gazeux à utiliser lors du premier stade dépendent du taux d'humidité de la cellulose de départ (cette humidité pouvant varier, en principe, de 10 à 50% en poids), étant donné que plus ce taux est élevé, plus il faudra ajouter de HCl pour parvenir à un acide de concentration voulue. Dans la pratique, on a établi que, dans l'intervalle de température de 70-100°C, il est bon d'ajouter une quantité de HCl telle que le taux en acide de la solution d'imprégnation qu'on en obtient soit compris entre environ 39 et 45% en poids de HCl par rapport à la solution. Il est également intéressant de noter que, si l'élévation de température au sein de la masse cellulosique dépend de la vitesse d'absorption du HCl (c'est-à-dire du débit de gaz utilisé par rapport à la masse de cellulose à traiter) ainsi que du taux d'humidité de celle-ci, les valeurs de températures mesurées en divers points de cette masse au cours du phénomène d'absorption ne diffèrent guère les unes des autres, ce qui indique que la chaleur de réaction se dissipe facilement d'elle-même, soit dans les fibres de la masse, soit dans l'excès de gaz qui la traverse. Les seules variations significatives observées ont trait au moment précis où le maximum de température est atteint en divers lieux de la masse, la position de ce maximum se déplaçant, bien entendu, au cours du temps, d'une extrémité à l'autre (par exemple, de bas en haut) de la masse à traiter au fur et à mesure du déplacement correspondant du front d'absorption de gaz. Il est également à remarquer que pour des taux d'humidité faibles de la cellulose (10-20% en poids), les élévations de température correspondent au bas de la gamme sus-indiquée (40 à 60°C ou même moins), tandis que pour des taux d'humidité plus élevés (30 - 50%), les élévations de température sont mieux marquées et se rapprochent du haut de la gamme sus-in-

diquée (70-100°C, ou même plus dans certains cas spéciaux). En général, on a constaté que, quoique des températures se rapprochant du haut de la gamme considérée favorisent les rendements élevés en glucose à la fin des opérations d'hydrolyse, ces températures ne doivent, cependant, pas être trop hautes pour éviter d'éventuelles décompositions pyrolytiques des produits désirés (formation de résidus charbonneux). Il est donc particulièrement important de faire en sorte que la température monte rapidement en chaque point de la masse de fibres en traitement et qu'elle redescende de même par une rapide dissipation de la chaleur dégagée. La qualité de l'opération dépendra donc dans une certaine mesure de l'"étroitesse" du pic de température correspondant au stade d'imprégnation adiabatique en chaque point de la masse de fibres cellulosiques. On contrôle cette étroitesse de pic en réglant convenablement le débit du courant de HCl gazeux.

La seconde opération, l'absorption isothermique, se fait à la suite de l'absorption adiabatique, c'est-à-dire dès que la température de la masse est retombée d'elle même par dissipation interne de la chaleur dégagée. La température à laquelle on opère cette absorption isothermique va, en partie, dépendre des conditions dans lesquelles la phase première a été conduite. De manière générale, lorsque la phase adiabatique a été réalisée aux températures du haut de la gamme précitée, la solution acide imprégnant la fibre sera chargée d'une concentration relativement élevée en produits de dégradation dissous et, par conséquent, son pouvoir d'absorption du HCl gazeux (même aux températures relativement hautes) permettant de réaliser une sursaturation significative de cette solution sera relativement élevé. La température à laquelle on effectuera l'absorption du HCl à la deuxième étape (on rappelle ici que plus la température d'une solution aqueuse est basse, plus son pouvoir d'absorption du HCl est élevé) sera donc plutôt indifférente relativement au taux désiré pour une telle sursaturation et pourra être compris, par exemple, entre 10 et 40°C. Par contre, si la première étape a été réalisée à une température plutôt voisine du bas de la gamme précitée, la capacité d'absorption en HCl de la solution d'imprégnation sera moins marquée et, en conséquence, il sera avantageux, pour réaliser les taux élevés de sursaturation en HCl désirés, de procéder à la

seconde étape à des températures plutôt basses, par exemple de l'ordre de 5-30°C, l'intervalle de 10 à 20°C étant préféré. De toute manière, le critère décisif en l'occurrence est le taux final en acide de la solution aqueuse obtenue à la fin de la seconde phase, ce
5 taux dépassant d'au moins 5% le taux de saturation maximum qu'on pourrait obtenir avec de l'eau pure dans les mêmes conditions et pouvant se situer entre 43 et 60% en poids, l'intervalle préféré étant de 48 à 52% (on rappelle ici que le taux d'acide d'une telle solution est indiqué en terme du poids de HCl divisé par le total du poids
10 du HCl et de l'eau de la solution, sans tenir compte des sucres et autres oligomères également dissous dans celle-ci). A l'issue de la seconde étape, la masse cellulosique est généralement sous forme d'une pâte assez fluide si l'opération a été conduite entre 5 et 20°C. Si, par contre, cette seconde étape a été conduite à température rela-
15 tivement plus élevée (par exemple entre 20 et 40°C), la cellulose est alors pratiquement entièrement dissoute et la masse est un liquide visqueux.

La troisième étape du procédé concerne l'achèvement de la dégradation hydrolytique de la cellulose qui s'est déjà totalement ou
20 presque complètement dissoute dans la solution acide en cours de la seconde étape. On a donc affaire à ce stade à une phase pâteuse ou liquide pratiquement homogène (à l'exception, bien entendu, d'impuretés insolubles éventuellement présentes dans la cellulose comme on le verra plus loin) dans lequel l'hydrolyse des unités gluco-py-
25 rannosiques des cello-dextrines dissoutes se poursuit jusqu'à libération des molécules correspondantes de glucose et leur repolymérisation partielle en oligomères de réversion (voir par exemple, K. MUELLER et al, Z. Lebensmittel Unters. u.Forsch. 100, 437-441, (1955)). Les conditions pour achever la dépolymérisation des cello-dextrines
30 présentes, à l'état dissous, dans la solution acide sursaturée à l'issue de la seconde étape du procédé ne sont pas critiques; il suffit de maintenir la solution à une température donnée pendant un temps suffisant pour que cette dépolymérisation se complète. Les conditions approximatifs suivantes conviennent: 30°C/2-3 h; 40°C/1 h; 50°C/30
35 min; 60°C/15 min; 70°C/10 min; 80°C/5 min. Au cours de cette opération, il se dégage en général du HCl gazeux mais en proportions relativement faibles. Dans la pratique, on peut effectuer cette con-

version dans une enceinte ou autre récipient à température contrôlée dans lequel on place la solution acide prélevée du réacteur où s'est déroulée la seconde phase. Ce récipient peut être un réservoir relié directement à la sortie dudit réacteur et dans lequel la solution est maintenue le temps suffisant pour que la réaction s'accomplisse et à la sortie duquel la solution est soumise à un dégazage.

Ce dégazage, qui constitue la quatrième étape du procédé, peut être effectué dans les conditions habituelles de la technique, c'est-à-dire par chauffage sous pression réduite. En général, des pressions de l'ordre de 20 à 600 Torr à des températures de 40 à 100°C conviennent bien. En général, les solutions acides qui parviennent au compartiment de dégazage ont les teneurs suivantes en HCl: 47-50%/30°C; 43-45%/40°C; 42-43%/50°C; 40-43%/60°C; 39-40%/70°C, teneurs qui dépassent généralement toujours nettement les valeurs correspondant à des solutions saturées de HCl dans l'eau pure. Lors du dégazage, on observe une réduction significative du taux de HCl. A titre d'exemple, on peut citer la valeur suivante: à 80°C/200-250 Torr, ce taux d'acide passe à 28%. Les taux de sucres et autres oligomères (de réversion) présents dans les solutions avant dégazage peuvent varier dans de larges limites, pouvant atteindre des valeurs de 80 à 88% lorsqu'on travaille sur des celluloses faibles en humidité (10% par exemple). En utilisant des celluloses à 40-50% d'humidité, les taux finaux de sucres sont, en général, de l'ordre de 35-50% en poids (ces taux sont calculés en tant que poids de sucres potentiels divisés par le total du poids de l'eau présente, de celui de ces sucres et de la quantité de HCl présente). Après départ d'une partie du HCl au cours du dégazage, ces taux bien entendu augmentent et peuvent atteindre des valeurs de 92 et 56%, respectivement.

Après le dégazage, la solution est diluée à l'eau de façon que le titre de l'acide passe à environ 0,5-5%, valeur convenable pour que, par ébullition, les oligomères de réversion soient post-hydrolysés quantitativement en glucose. Il est facile de calculer qu'en partant par exemple de 1 kg de solution dégazée à 23% de HCl et 90% de glucose potentiel (c'est à dire 900 g de sucres, 23 g de HCl et 77 g d'eau) et en diluant cette solution par 2,2 litres d'eau, on obtient une solution à environ 1% HCl et 28% de sucres. L'opération

de post-hydrolyse se fait suivant les moyens habituels (voir par exemple, la demande de brevet EP 81201182.3), les sucres fournis étant ensuite séparés et utilisés comme également décrit dans cette référence.

5 Le procédé de la présente invention convient pour dégrader de la cellulose ainsi que des produits cellulosiques contenant des impuretés telles que des minéraux (cendres) et de la lignine. Parmi de tels produits, on peut citer les pâtes de bois obtenues suivant le procédé de délignification décrit dans la demande de brevet EP
10 81810276.9 ainsi que des journaux, de la pulpe de betterave sucrière et d'autres déchets papetiers contenus dans les eaux résiduaires des papeteries. Dans de tels cas, les impuretés minérales ou ligneuses ne sont pas attaquées par les solutions hydrolysantes et se retrouvent en solution ou sous forme de dispersion de matières insolubles dans la solution diluée finale de post-hydrolyse. Ces particules insolubles peuvent alors en être éliminées par filtration suivant les moyens habituels. On notera à ce sujet que la fluidité de la masse issue de la seconde étape du procédé d'hydrolyse dépend de la présence de lignine et sels minéraux qui tendent à la diminuer.

20 Les exemples qui suivent illustrent l'invention par le compte-rendu des détails expérimentaux. Pour l'illustration de certains exemples, on se référera au dessin en annexe représentant une installation pilote pour mettre en oeuvre le procédé de l'invention.

Les éléments principaux de l'installation représentés comprennent un réacteur à vis 1 pour l'imprégnation adiabatique (zone 1a)
25 et l'absorption isothermique (zone refroidie 1b), un réacteur hydrolyseur 2 pour parfaire la dégradation hydrolytique, un réservoir 3 de dégazage ou "stripper" et un réacteur de post-hydrolyse 4. Le fonctionnement de l'installation, évident d'ailleurs de par le dessin, est le suivant: la cellulose humide est introduite dans la trémie de charge 5 (voir flèche) et pénètre dans le réacteur 1 après avoir franchi un dispositif 6 à vanne rotative anti-retour étanche aux gaz. La masse est alors imprégnée dans la zone 1a du HCl gazeux arrivant par la ligne 7 et malaxée par la vis 8 qui entraîne le tout dans la
30 zone 1b où s'effectue l'absorption isothermique grâce au HCl introduit par la ligne 9. A la sortie du réacteur 1, la masse est transférée dans l'hydrolyseur 2 par la conduite 10 tandis qu'une partie

du HCl gazeux est évacuée et recyclée par la pompe 11. Dans l'hydrolyseur 2 s'effectue la dégradation complète de la cellulose avec formation des oligomères de réversion, la température de ce réacteur étant contrôlée par l'action de l'échangeur de chaleur 12. Puis la
5 masse liquide passe dans le réacteur 3 de dégazage d'où elle est envoyée au réservoir de post-hydrolyse 4 par l'intermédiaire d'une pompe 13, tandis que l'acide dégazé est partiellement condensé (voir condensateur 14) dans un réservoir 15 (solution aqueuse d'acide chlorhydrique), la fraction gazeuse étant recyclée par la ligne 16. Dans
10 le réacteur 4, la masse est diluée à l'eau (voir ligne 17) et hydrolysée en glucose, la solution obtenue étant refroidie dans l'échangeur 18 et neutralisée par du CaCO_3 (voir ligne 19) dans le réservoir 20.

15

Exemple 1

On a placé 6,44 g de pulpe de cellulose (3,78 g de matière sèche contenant 2,66 g d'eau, 41,28% d'humidité) de pureté 92% (les impuretés consistent en lignine, pentosanes résiduels et cendres)
20 dans un récipient laboratoire d'environ 6 cm de diamètre entouré d'un manchon de circulation de liquide, puis on a saturé cette pulpe (en l'espace de 15 min) par un courant de HCl de 10 g/h. On a observé qu'au cours des premières minutes d'absorption, la température au sein de la pulpe s'élevait très rapidement à 80°C environ, après quoi
25 cette température est redescendue progressivement à 30°C à l'issue de la période d'absorption (absorption adiabatique). Par pesée, on a constaté une augmentation de poids de 2,15 g de HCl, la concentration d'acide ainsi formée dans l'eau contenue dans la pulpe étant donc de 44,7%. Après cette première période d'absorption, la pulpe
30 avait acquis une consistance pâteuse relativement compacte et, dans cet état, son contact avec les parois du tube était suffisamment intime pour qu'on puisse contrôler sa température au moyen d'un liquide refroidisseur circulant dans le manchon extérieur.

On a donc fait passer de l'eau à 10°C dans ce manchon et, après
35 que la pulpe prédégradée ait atteint cette température, on l'a à nouveau traitée par du HCl gazeux pendant 10 min ce qui a permis d'en ajouter 0,45 g. Le titre de la solution acide a donc passé lors de

cette étape (absorption isothermique) à 49,43% de HCl en poids. Après cette sursaturation en HCl on a chauffé la matière à 40°C (au moyen d'eau chaude circulant dans le manchon) ce qui a provoqué une liquéfaction complète rapide de la masse (5-10 min) et le départ d'environ 0,6 g de HCl gazeux au cours de l'heure suivante (toujours à la température de 40°C). Le titre de la solution d'acide est donc passé (sur la base du poids d'acide présent par rapport au total de cet acide et de l'eau présente) à 42,92%. En ce qui concerne la concentration en produits solides dissous (précurseurs de glucose), le calcul donne une valeur de 37%. La solution ainsi obtenue présente une densité de 1,4 et elle est bien fluide. Elle peut être facilement mise en circulation dans des conduites et pompée par les moyens habituels. Le rapport pondéral HCl utilisé/cellulose hydrolysée est de $2,6/3,78 = 0,38$.

15

Exemple 2

Dans un dispositif identique à celui utilisé pour l'essai décrit à l'Exemple 1 mais de plus grande capacité, on a traité de manière identique 148 g de pulpe de cellulose à 35,8% d'humidité. Cette pulpe contenait 53 g H₂O et 95 g de cellulose pure correspondant à 105 g de glucose). L'absorption totale de HCl (au cours des phases adiabatiques et isothermiques) a été de 46 g. On a alors soumis la matière ainsi traitée (total 194 g) à une analyse des trois constituants (eau par la méthode habituelle de Karl FISHER, le HCl par titration, le poids des solides étant déterminé par différence) ce qui a fourni les résultats suivants:

Solides précurseurs de glucose: 100 g (51,6% du total), eau: 48 g (24,7%) et HCl: 46 g (23,7%). Le titre de l'acide était donc de $46/(46+48) = 49\%$ en poids.

On a maintenu ce mélange 1 h à 40°C (au cours de laquelle 10 g de HCl gazeux se sont évaporés) et on a réanalysé le mélange comme décrit plus haut. On a alors obtenu les résultats suivants:

Solides: 100 g (54%), eau: 48 g (26,1%), HCl: 36 g (19,6%). Le titre en acide était donc de 42,9%.

On a transféré le liquide ainsi obtenu dans un évaporateur à couche mince (température des parois d'évaporation 80°C; pression

200-250 Torr) ce qui a permis de recueillir 17,7 g de gaz HCl et, après condensation, encore 21 g de liquide titrant 28% HCl en poids (c'est-à-dire 5,88 g de HCl). Il restait donc, contenu dans le mélange, environ 12,44 g de HCl, 32 g d'eau et 100 g de solides pré-
5 curseurs de glucose (oligomères de réversion). La concentration de l'acide restant dans l'eau résiduelle est de $12,4/44,44 = 28\%$ HCl.

Le mélange qui se solidifie au repos a été dissous dans 525 g d'eau de façon à obtenir une solution à 15% de solides et 2% de HCl et on a fait bouillir cette solution 1 h à reflux. Après filtration
10 et décoloration de cette solution, on a obtenu par les moyens habituels d'isolation 100 g de glucose (rendement 95%). Rapport pondéral HCl/cellulose = 0,48.

Exemple 3

15

On a procédé exactement comme décrit dans l'Exemple 1 au moyen de 10,97 g de pâte de cellulose (chêne rouge) à 34,15% de H₂O obtenue suivant la méthode décrite dans la demande de brevet EP81810246.9. Cette pâte était globalement constituée de 6,73 g de cellulose, 3,49
20 g d'eau et 0,75 g de lignine, pentosanes et cendres résiduels. Le courant de HCl gazeux utilisé pour la phase d'absorption adiabatique était d'environ 16 g de HCl/h et la quantité absorbée a été de 3,05 g après 15 min ce qui équivaut à la formation d'une solution acide à 46,64% de HCl. Pendant cette phase de prédégradation, on a obser-
25 vé avec attention les variations de température au sein de la masse fibreuse et on a enregistré les valeurs suivantes:

	<u>temps (min)</u>	<u>températures (°C)</u>
30	0	20
	1	85
	2	70
	6	51
	10	44
35	15	36

On a effectué l'opération d'absorption isothermique à 10°C en

10 min au moyen d'un courant de gaz de débit identique ce qui a permis d'absorber encore 0,74 g de HCl ce qui correspond à un total de 3,79 g (titre de la solution finale 52,06% en poids d'acide par rapport au total de l'eau et du HCl présents).

- 5 On a porté la température du mélange à 40°C et on l'a maintenue une heure à cette valeur pour achever l'hydrolyse. Au cours de cette opération, on a constaté la perte de 1,15 g de HCl ce qui ramène le titre de l'acide à 43,07%. On a alors procédé à un dégazage comme décrit à l'Exemple 3 (température 80°C, pression 200 Torr).
- 10 Après 15 min de dégazage, on a mesuré par pesée une perte en poids de 2,41 g (eau + HCl) et, après 30 min, une perte additionnelle de 0,99 g (total 3,44 g comprenant 1,27 g de HCl gazeux et 2,17 g de solution acide à 28,6%, soit une perte de 55,46% de l'eau et de l'acide initialement présents).

- 15 La composition du résidu après dégazage était la suivante: sucres 7,10 g; HCl 0,76 g; H₂O 1,95 g soit en pourcentage respectivement 72%; 8%; 20%. L'HCl liquide résiduel avait une concentration de 28%.

- 20 On a procédé à la dilution à l'eau de ce résidu et à son traitement de post-hydrolyse comme dans l'Exemple précédent et on a obtenu du glucose avec un rendement de 94%. Rapport pondéral HCl/cellulose = 0,56.

Exemple 4

25

- On a mélangé sous agitation à 40°C, 33,1 g de glucose monohydrate (30,55 g de glucose pur) et 18,11 g de HCl aqueux à 32% ce qui fournit une solution à 59% en poids de glucose dans de l'acide à 27,4%. Puis, à 40°C, on a saturé la solution par du HCl gazeux, 6,2 g s'y étant dissous après ½ h et 8,38 g après 1 h. On a ainsi obtenu 60,1 g de solution contenant, en poids, 50,84% de glucose, 24,7% d'eau et 23,59% d'acide. Le titre en HCl de la partie aqueuse de cette solution (dénommée solution A) était donc de 48,8%.

- 35 Par ailleurs, dans un tube d'imprégnation identique à ceux utilisés aux Exemples 1 et 2, on a traité 19,03 g de pulpe cellulosique à 41% d'humidité (11,23 g de solides secs et 7,8 g d'eau) par du HCl gazeux comme décrit aux Exemples précédents, de manière à fi-

xer un total de 7,73 g de HCl (5,13 g en phase adiabatique et 2,6 g en phase isothermique à 10°C). La concentration finale de la solution acide ainsi obtenue est donc de 49,4%. On voit donc que, à peu de chose près, le titre en acide de la solution en contact avec la fibre préhydrolysée est voisin de celui de la solution acide de glucose (solution A).

On a ajouté la cellulose en pâte visqueuse telle que préparée ci-dessus à la solution A (à 40°C) où elle s'est dissoute en 10 min. Puis on a abandonné le tout 1 h à 40°C, temps durant lequel il se dégage 2,8 g de HCl gazeux. Le titre en acide de la solution décroît donc à 45,2%. On a procédé ensuite au dégazage de la solution comme indiqué à l'Exemple 1, puis on l'a diluée avec 181 g d'eau et 12,5 g de NaOH de manière que la concentration en solides dissous soit de 15% et le titre en acide de 4%. Après avoir fait bouillir cette solution 1 h à reflux, on en a isolé le glucose par les moyens habituels et on en a obtenu 42,41 g ce qui, compte tenu de la quantité présente dans la solution A, fournit un rendement, à partir de la pulpe hydrolysée, de 96,9%. Rapport pondéral HCl/cellulose = 0,68.

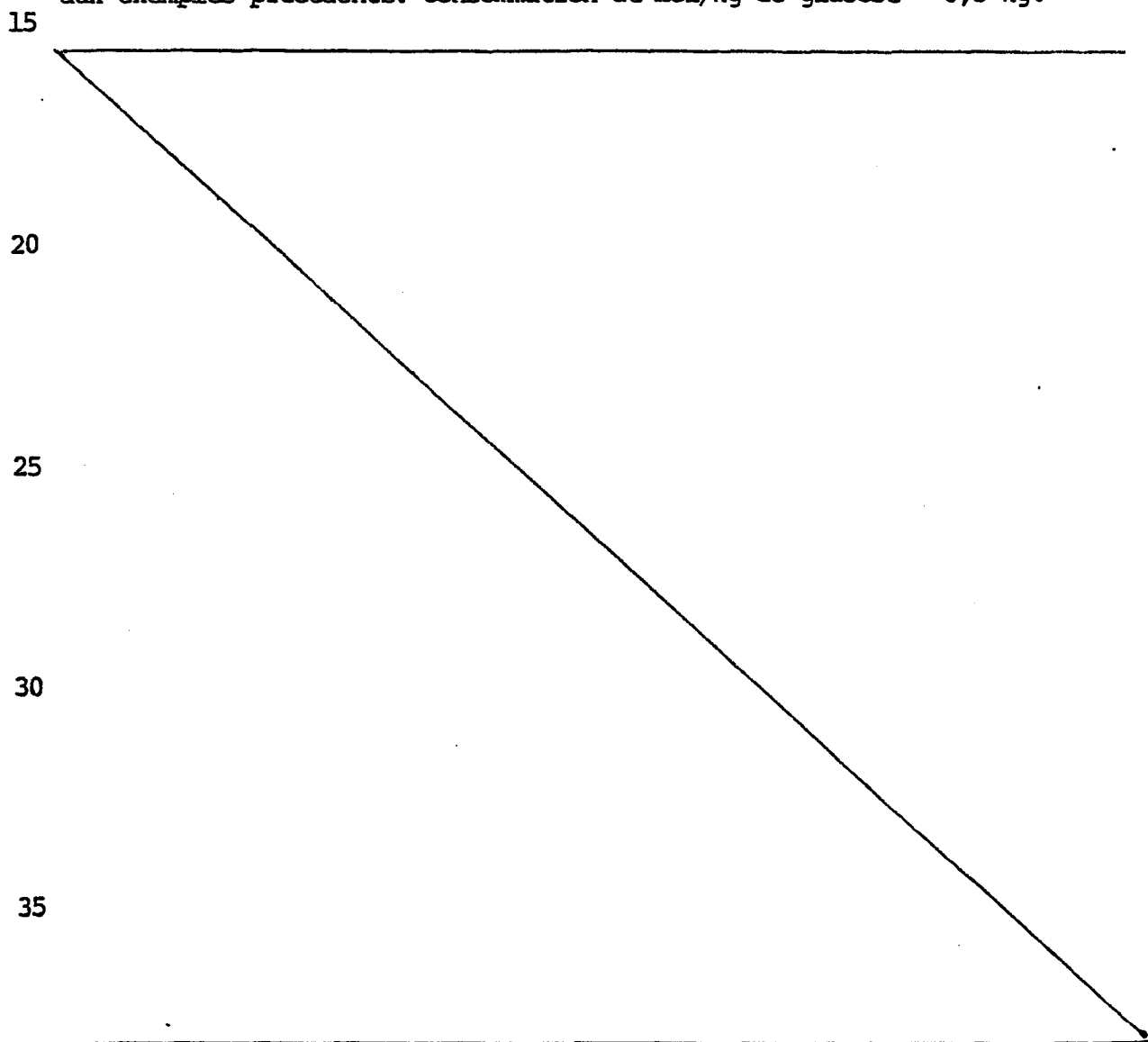
20

Exemples 5 à 10

On a soumis aux mêmes opérations que celles décrites aux Exemples 1 et 2 une série de produits cellulosiques de richesse variable en cellulose. La nature de ces substances, leur teneur réelle en cellulose (obtenue, par calcul, à partir du contenu en glucose théorique) et autres composants éventuels et le rendement final en glucose par rapport à la théorie résultant de l'application du présent procédé sont donnés, en pourcents en poids, dans le tableau ci-dessous. Les valeurs analytiques concernant la teneur en glucose potentiel théorique sont obtenues par dissolution et hydrolyse quantitative des matières premières dans un grand excès de H_2SO_4 à 72% (ou d'acide chlorhydrique à 40%), dilution dans un grand excès d'eau, 30 min de post-hydrolyse à reflux puis détermination du glucose sur la solution par la méthode dite HPLC (Chromatographie liquide à haute performance, voir J.K PALMER, Analytical letters, 8 (3), 215-224 (1975)).

Exemple 11

Dans l'installation représentée au dessin, on a traité une cellulose brute contenant 43% d'humidité au taux de 177,02 kg/h. Cette matière (à l'état sec) avait pour analyse: cellulose 67,3%; hemicellulose 14,25; lignine 4,04%; impuretés 14,41%. On a utilisé un courant de HCl gazeux de 76,32 kg/h se répartissant approximativement en 4/5 par la ligne 7 et 1/5 par la ligne 9. On a obtenu, après post-hydrolyse dans le réacteur 4, 73,5 kg/h de glucose et 0,95 kg/h de xylose. Le HCl recyclé par dégazage à partir de l'hydrolyseur 2 et du stripper 3 se montait à 39,87 kg/h ce qui correspond à une consommation effective globale de 36,45 kg de HCl/h. Les conditions de températures étaient pratiquement identiques à celles mentionnées aux exemples précédents. Consommation de HCl/kg de glucose = 0,5 kg.



Exemple	Matière de départ	Cellulose (%)	Pentosanes (%)	Lignine (%)	Glucose théorique (1) (%)	Rendement obtenu (2) (%)
6	Pâte cellulosique (bouleau)	82,8	10,6	4,3	92	100
7	Pâte cellulosique (chêne rouge)	90	7	4	99	90
8	Pâte cellulosique (bagasse)	87	4,4	2,2	96	97
9	Journaux	59	—	—	66	97
10	Pulpe de betterave	32	—	—	36	89
11	Déchets résiduares de papeterie	39	—	—	44	93

- (1) Calculé à partir de la teneur en cellulose dans la matière première
 (2) Par rapport au glucose potentiel théorique.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour convertir hydrolytiquement de la cellulose en glucose, caractérisé par le fait qu'il comprend les étapes suivantes:

5 a) sans contrôle de température, on imprègne de la cellulose humide contenant entre 30 et 50% en poids d'eau de gaz chlorhydrique suivant un débit tel que la montée temporaire en température consécutive à la dissolution de ce gaz dans l'eau présente dans les fibres de cellulose atteigne une valeur de 40 à 100°C,

10 b) sous contrôle de température, on poursuit l'imprégnation de la cellulose entre 5 et 40°C jusqu'à absorption d'une quantité de HCl telle que le taux d'acide qui en résulte dépasse d'au moins 5% celui, à saturation d'équilibre, d'une solution dans l'eau pure à la température et à la pression correspondantes,

15 c) on chauffe le mélange obtenu jusqu'à dégradation hydrolytique complète de la cellulose de départ,

d) on soumet la solution résultante à un dégazage,

e) on la dilue à l'eau et on fait bouillir la solution diluée jusqu'à hydrolyse complète des oligomères dissous en glucose.

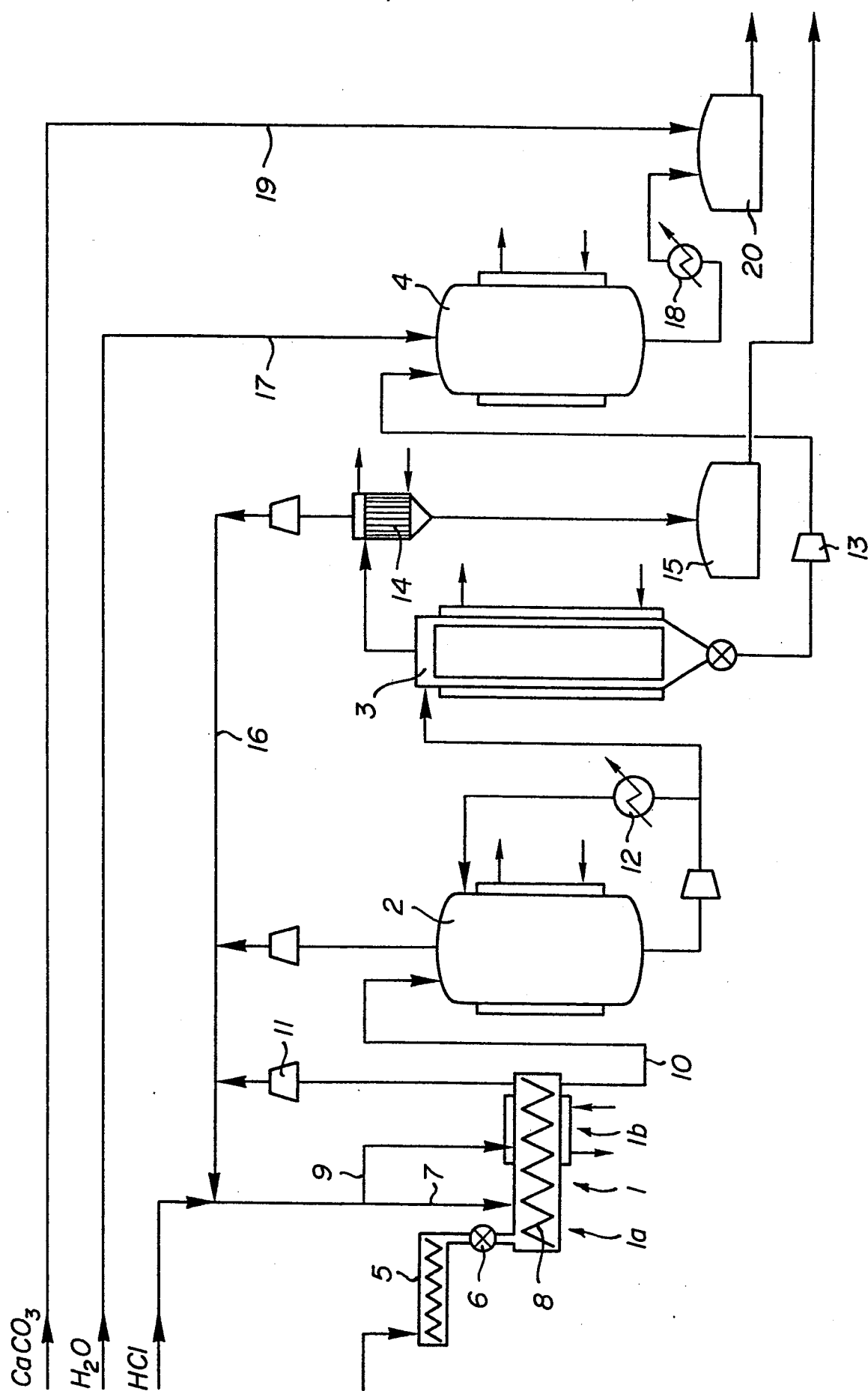
20 2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que la concentration en HCl de la solution imprégnant la fibre à la fin de l'étape a) est de 39 à 45%.

3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que la concentration en HCl de la solution à la fin de l'étape b) est de 43 à 60%.

25 4. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que la concentration en HCl de la solution après dégazage est de 20 à 34%.

5. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que la concentration en sucres dissous (glucose et oligomères) dans 30 la solution avant dégazage varie entre 38 et 88% en poids.

6. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que le poids de HCl nécessaire pour hydrolyser 1 partie de matière cellulosique (compté à l'état sec) ne dépasse pas 0.8 parties.





DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)
Y	GB-A- 341 501 (COMMERCIAL ALCOHOL CY.) * Page 1, lignes 40-61 *	1-6	C 13 K 1/02
Y	FR-A- 981 450 (FRANS BLOEMEN) * Page 3, colonne de gauche, alinéas 4,5; résumé *	1-6	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 7, no. 19, 10 octobre 1913, pages 3412-3413, Columbus, Ohio, USA R. WILLSTÄTTER et al.: "Hydrolysis of cellulose. I." & Ber., 46, 2401-12		
D, Y	CH-A- 228 914 (DEUTSCHE BERGIN-AG. FÜR HOLZHYDROLYSE) * Exemples et revendications *	1-6	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)
			C 13 K 1/02
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 01-08-1983	Examineur LENSEN H.W.M.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	