



**HAL**  
open science

## **Purification des pentoses d'un hydrolysats d'hemicellulose sans neutralisation afin de recycler l'acide sulfurique**

Julien Lemaire, Claire-Line Blanc, Marc-André Theoleyre, Dominique Pareau

### ► **To cite this version:**

Julien Lemaire, Claire-Line Blanc, Marc-André Theoleyre, Dominique Pareau. Purification des pentoses d'un hydrolysats d'hemicellulose sans neutralisation afin de recycler l'acide sulfurique. 16ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés SFGP 2017, Jul 2017, Nancy, France. <hal-01816518>

**HAL Id: hal-01816518**

**<https://hal.science/hal-01816518v1>**

Submitted on 15 Jun 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

# PURIFICATION DES PENTOSE D'UN HYDROLYSAT D'HEMICELLULOSE SANS NEUTRALISATION AFIN DE RECYCLER L'ACIDE SULFURIQUE

Julien Lemaire<sup>1\*</sup>, Claire-Line Blanc<sup>1</sup>, Marc-André Théoleyre<sup>1</sup>, Dominique Pareau<sup>1</sup>

1- LGPM, CentraleSupélec, Université Paris-Saclay, SFR Condorcet FR CNRS 3417, Centre Européen de Biotechnologie et de Bioéconomie (CEBB), 3 rue des Rouges Terres 51110 Pomacle, France

\* Adresse courriel pour correspondance : [julien.lemaire@centralesupelec.fr](mailto:julien.lemaire@centralesupelec.fr)

Mots clés : pentoses ; purification ; hydrolysat ; hémicellulose ; downstream processing.

## Introduction

L'industrie agro-alimentaire et du bois génère de grandes quantités de coproduits lignocellulosiques valorisables en de nombreux produits biosourcés (sucres, pâte à papier, bioéthanol, tensio-actifs, polymères et intermédiaires de synthèse). Cette biomasse est composée essentiellement de cellulose, d'hémicelluloses et de lignines. Différents procédés d'hydrolyse ont été développés pour optimiser la séparation de ces 3 fractions (acide, basique, enzymatique, par solvant, ...). La cellulose solide est alors séparée de l'hydrolysat qui contient un mélange complexe d'hexoses, de pentoses, de lignines, de matières en suspension, de minéraux et de composés organiques tels que le furfural. La valorisation de cet hydrolysat nécessite toute une série d'opérations de séparation.

Ce travail porte sur la purification des pentoses contenus dans des hydrolysats de son de blé, obtenus à l'acide sulfurique dilué. Les méthodes traditionnelles utilisent l'échange d'ions, la chromatographie, l'adsorption ou la cristallisation. Cependant elles nécessitent au départ une neutralisation totale ou partielle de l'hydrolysat. Ces procédés ne sont pas satisfaisants du point de vue économique et du développement durable. En effet, une grande quantité de base (soude ou chaux) est nécessaire pour neutraliser le catalyseur acide qui ne peut donc pas être recyclé. Par ailleurs, cela augmente considérablement la charge en sels à éliminer ensuite et par conséquent le coût des opérations.

Ce travail présente un procédé innovant sans neutralisation avec recyclage du catalyseur acide. Il est basé sur la combinaison de l'ultrafiltration et de l'électrodialyse conventionnelle. Un traitement de finition par échange d'ions puis par adsorption sur charbons actifs permet d'obtenir une solution de sucres très pure (> 99,9%). De très bon taux de récupération en sucre (> 95%) et en acide (ca. 80%) ont été obtenus à l'échelle pilote sur 100 L d'hydrolysat. Comparé aux procédés conventionnels, une économie conséquente en eau, en produits chimiques et en énergie est réalisée [1].

## Matériels et méthodes

L'hydrolysat a été fourni par un partenaire industriel (Table 1). Il a été filtré au préalable afin d'éliminer les matières en suspension.

Table 1 - Composition de l'hydrolysat de son de blé

Matière (g kg <sup>-1</sup> )	HPLC (g L <sup>-1</sup> )	Cations (mEq L <sup>-1</sup> )	Anions (mEq L <sup>-1</sup> )
soluble	69	Glucose 11,4	Sodium 1,9
en suspension	11	Xylose 25,5	Potassium 4,7
Conductivité (mS.cm <sup>-1</sup> )	34	Arabinose 14,6	Ammonium 14,8
pH	1,4	Furfural 0,8	Magnésium 2,8
Absorbance (420 nm)	1,8	Calcium 4,6	Sulfate 175,2
			Acidité (A <sup>-</sup> - C <sup>+</sup> ) 173,6

Le pilote d'ultrafiltration (Alfa Laval TestUnit M20) est équipé d'un échangeur de chaleur pour réguler la température, d'une pompe centrifuge, et d'un réservoir en inox de 8 L. Une membrane organique spiralé avec un seuil de coupure de 10 kDa a été fourni par Alfa Laval (UFX10 pHt). Elle permet de travailler jusqu'à pH 1 et d'avoir une grande surface de filtration (0,6 m<sup>2</sup>). Le réservoir a été alimenté de façon discontinu jusqu'à obtenir un facteur de concentration volumique de 10 (1 L de produit ajouté par litre de perméat produit). L'hydrolysat a été ultrafiltré à 40 °C et à une pression de 6 bar.

Le pilote d'électrodialyse conventionnelle, fourni par Eurodia, est composé de 3 réservoirs de 2 L qui contiennent respectivement l'électrolyte ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à  $11 \text{ g.L}^{-1}$ ), l'hydrolysate ultrafiltré et la saumure qui contient initialement  $0,7 \text{ g.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Le stack d'électrodialyse est composé de 10 cellules d'une surface de  $200 \text{ cm}^2$ . L'opération a été effectuée de façon discontinue à une tension constante de 14 V sans régulation de la température, dans les conditions recommandées par le fabricant, afin de travailler toujours sous le courant limite. Quand la conductivité de l'hydrolysate atteignait  $1 \text{ mS.cm}^{-1}$ , il était renouvelé tandis que la saumure était renouvelé qu'une fois sur deux afin qu'elle atteigne une concentration suffisante ( $10$  à  $15 \text{ g.L}^{-1}$ ) pour être recyclée pour l'hydrolyse des sons.

L'hydrolysate a ensuite été totalement déminéralisé par échange d'ions avec une résine cationique forte sous forme  $\text{H}^+$  (Lanxess S2528) suivie d'une résine anionique faible sous forme  $\text{OH}^-$  (Lanxess S4368). Enfin, l'hydrolysate a été concentré de 5% à 52% en masse sèche à l'aide d'un évaporateur rotatif, avant de passer à travers un lit de charbons actifs afin d'éliminer les résidus organiques indésirables tels que le furfural.

## Résultats et discussion

L'ultrafiltration a permis d'éliminer la totalité des macromolécules qui sont susceptibles d'endommager le stack d'électrodialyse par précipitation quand le pH de l'hydrolysate augmente de 1,4 à 2,5. Le flux moyen de perméat était suffisant pour envisager une application industrielle (ca.  $20 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ). Les travaux ont montré que l'élimination préalable des matières en suspension était indispensable pour maintenir les performances de l'ultrafiltration.  $100 \text{ L}$  d'hydrolysate ont ainsi été traité sans avoir besoin de nettoyer ou rincer la membrane. Les taux de rétention des macromolécules, des sucres et des sels furent respectivement de 98%, 9% et 14%. Ainsi, pour récupérer 99% des sucres dans le perméat, une étape de diafiltration avec un facteur 2,5 (volume d'eau / volume de rétentat final) est nécessaire.

L'étape d'électrodialyse a permis de transférer 89% de l'acide sulfurique dans la saumure et conserver plus de 99% des sucres dans l'hydrolysate. Le rendement faradique moyen fut relativement bon (80%) pour un transfert d'acide avec une consommation énergétique intéressante ( $1,1 \text{ kWh}$  par  $\text{kg}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  récupéré et  $8,4 \text{ kWh}$  par  $\text{m}^3$  d'hydrolysate traité). Avec une densité moyenne de courant de  $250 \text{ A.m}^{-2}$  par cellule, le flux moyen de sels a donc été d'environ  $7,5 \text{ mol.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$  par cellule. L'intérêt de l'électrodialyse est de recycler le catalyseur acide et d'éviter d'utiliser une base pour le neutraliser.

Ainsi, la capacité de traitement des résines échangeuse d'ions a été quasiment décuplée par rapport à un prétraitement à la soude. Jusqu'à 15 BV (bed volume) d'hydrolysate électrodialysé ont pu être totalement déminéralisés (conductivité  $< 10 \mu\text{S.cm}^{-1}$ ) par échange d'ions avant saturation des résines. Les résines ont permis également de décolorer l'hydrolysate (absorbance  $< 0,01$ ) et d'éliminer environ 60% du furfural. Enfin, le traitement par charbons actifs, après concentration de l'hydrolysate à environ 50% de matière sèche, a permis d'éliminer totalement le furfural.

## Conclusion

Le procédé développé est une solution prometteuse pour purifier les pentoses contenus dans les hydrolysates d'hémicellulose obtenus à l'acide sulfurique dilué. Comparé aux procédés traditionnels qui impliquent une neutralisation partielle voire totale à la soude ou à la chaux, il permet de diminuer considérablement les coûts et l'impact environnemental. En effet, il permet : a) de recycler une grande partie du catalyseur acide, b) d'économiser la base requise pour la neutralisation, c) de réduire ainsi considérablement la quantité de sels à éliminer par échange d'ions (diminution des quantités de sels et d'eau requises pour régénérer puis rincer les résines) et d) réduire par conséquent la quantité d'effluents produits et d'autres déchets.

## Références :

[1]. C.L. Blanc, J. Lemaire, F. Duval, M.A. Theoleyre, D. Pareau, Purification of pentoses from hemicellulosic hydrolysates without neutralization for sulfuric acid recovery, Sep. Purif. Technol. 2017, 174:513-519. doi:10.1016/j.seppur.2016.10.042

## Remerciements

*Les auteurs aimeraient remercier la fondation Paris-Reims, la région Champagne-Ardenne, le département de la Marne et Reims Métropole pour leur soutien financier ainsi que l'entreprise ARD pour la fourniture de l'hydrolysate.*