

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

11 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

3 011 842

21 N° d'enregistrement national : 13 59856

51 Int Cl<sup>8</sup> : C 10 G 3/00 (2013.01), C 10 G 1/08, 45/16, 65/12

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 10.10.13.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 17.04.15 Bulletin 15/16.

56 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES — FR.

72 Inventeur(s) : BERTINO-GHERA CELINE, DAUDIN  
ANTOINE, MARQUES JOAO, QUIGNARD ALAIN et  
VERSTRAETE JAN.

73 Titulaire(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES.

74 Mandataire(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES.

54 PROCEDE OPTIMISE DE CONVERSION DE LA BIOMASSE AVEC AJOUT DE CATALYSEUR DISPERSE.

57 La présente invention concerne un procédé de production de produits hydrocarbonés à partir d'une charge comprenant au moins une bio-huile, ledit procédé comprenant l'introduction de ladite charge dans une première étape d'hydroreformage en présence d'hydrogène, pour produire au moins un effluent liquide comprenant au moins une phase aqueuse et au moins une phase organique, ladite première étape d'hydroreformage opérant à une température comprise entre 270 et 360°C, à une pression absolue comprise entre 3 et 30 MPa, à une vitesse spatiale horaire comprise entre 0,2 et 5h<sup>-1</sup>, dans au moins un réacteur triphasique fonctionnant en lit bouillonnant, le ou lesdits réacteurs contenant chacun au moins un premier catalyseur supporté d'hydroreformage et également au moins un deuxième catalyseur dispersé dans le(s)dit(s) réacteur(s), ledit deuxième catalyseur circulant du bas vers le haut avec la charge dans le(s)dit(s) réacteurs et étant soutiré du ou desdits réacteurs avec l'effluent liquide produit, ledit premier catalyseur supporté d'hydroreformage présentant une taille comprise entre 0,1 et 5 mm et ledit deuxième catalyseur présentant une taille comprise entre 0,001 et 100 µm et pouvant être supporté ou non, suivie du traitement dans une deuxième étape d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage d'au moins une partie de la phase organique de l'effluent li-

quide issu de la première étape d'hydroreformage pour obtenir un effluent hydrocarboné, dans lequel au moins une partie de la phase organique de l'effluent issue de la première étape d'hydroreformage est recyclée dans ladite première étape d'hydroreformage, en mélange avec ladite charge comprenant au moins une bio-huile, avec un taux de recycle égal au rapport du débit massique de ladite phase organique sur le débit massique de la bio-huile non prétraitée compris entre 0,05 et 2 et dans lequel l'effluent hydrocarboné issu de la deuxième étape d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage n'est pas recyclé dans ladite première étape d'hydroreformage.

FR 3 011 842 - A1



## PROCEDE OPTIMISE DE CONVERSION DE LA BIOMASSE AVEC AJOUT DE CATALYSEUR DISPERSE

Domaine de l'invention

La présente invention concerne la conversion des bio-huiles par un procédé catalytique dans lequel les performances obtenues par le système catalytique classique sont améliorées par l'ajout d'un catalyseur complémentaire dit entraîné ou slurry. Le catalyseur entraîné est finement dispersé dans le liquide du réacteur permettant d'apporter une contribution catalytique accrue et d'éviter la formation des réactions de polymérisation. Cette invention concerne le traitement des liquides issus de la biomasse et en particulier à partir de biomasse liquéfiée issue de la pyrolyse de la biomasse (également appelée bio-huile) pour la production de produits hydrocarbonés, en particulier des produits chimiques et/ou des produits hydrocarbonés incorporables dans le pool des carburants liquides appelés biocarburants.

État de la technique

Les bio-huiles sont des produits liquides obtenus par liquéfaction thermo-chimique de biomasse cellulosique. Les procédés thermo-chimiques convertissent généralement la biomasse en produits liquides, gazeux et solides. Parmi ces procédés, ceux dits de pyrolyse rapide tendent à maximiser le rendement en liquide. Lors d'une pyrolyse rapide, la température de la biomasse, éventuellement finement divisée, est rapidement élevée à des valeurs supérieures à environ 300°C et de préférence comprise entre 300 et 900°C et les produits liquides sont condensés sous forme de bio-huile. Ringer et al. (*Large-Scale Pyrolysis Oil Production: A Technology Assessment and Economic Analysis*, M. Ringer, V. Putsche, and J. Scahill, NREL Technical Report NREL/TP-510-37779, Novembre 2006) ont étudié les différentes technologies mises en œuvre pour la pyrolyse rapide de biomasse à grande échelle. Elles comprennent des lits fluidisés bouillonnants, des lits fluidisés circulants, des réacteurs de pyrolyse ablative, de pyrolyse sous vide et de pyrolyse à cône rotatif.

A première vue, les bio-huiles issues de la pyrolyse rapide de la biomasse pourraient en principe fournir des carburants liquides renouvelables à bas coût ; en effet, leur utilisation comme combustible pour chaudières, turbines à gaz stationnaires et diesels a été décrite. De plus, la pyrolyse rapide a été développée industriellement à relativement grande échelle, de l'ordre de plusieurs centaines de tonnes par jour. Cependant, cette technologie n'a pas encore suscité beaucoup d'intérêt commercial.

En effet, une bio-huile et en particulier une bio-huile issue de la pyrolyse rapide de la biomasse est un mélange complexe de produits hydrocarbonés polaires fortement oxygénés obtenus à partir de la rupture de biopolymères, et présentant des propriétés physiques et chimiques limitant son utilisation directe en tant que biocarburant.

Les bio-huiles de pyrolyse présentent des propriétés indésirables telles que : (1) la corrosivité due à leur forte teneur en eau et en acide organique ; (2) un pouvoir calorifique spécifique faible du fait de la teneur élevée en oxygène, typiquement de l'ordre de 40 % poids ; (3) l'instabilité chimique due à

l'abondance de groupes fonctionnels réactifs tels que le groupe carbonyle, qui peut entraîner une polymérisation en cours de stockage et par suite une séparation de phases ; (4) une viscosité et une tendance à la séparation de phases relativement élevées dans des conditions de cisaillement élevé, dans un injecteur par exemple ; (5) une incompatibilité avec des carburants à base d'hydrocarbures classiques du fait de leur insolubilité dans ceux-ci ; (6) des particules solides de charbon issues de la pyrolyse, qui seront toujours présentes dans les bio-huiles non filtrées à un degré plus ou moins élevé, peuvent provoquer le bouchage d'injecteurs et de conduites. Tous ces aspects se combinent pour rendre la manipulation, le transport, le stockage et la mise en œuvre des bio-huiles difficiles et coûteux, rendant ainsi leur intégration dans les systèmes et les technologies actuels de production de chaleur et d'énergie problématique.

La viabilité économique de la production de bio-huiles pour des applications énergétiques dépend ainsi de la découverte de méthodes adaptées en vue de leur valorisation en un carburant liquide de qualité supérieure, à un coût suffisamment faible. En effet, des efforts considérables ont été réalisés au cours des dernières années pour rechercher des technologies pratiques susceptibles de surmonter tout ou partie des inconvénients mentionnés ci-avant.

L'une des approches proposées consiste à estérifier et à acétyler les bio-huiles avec des alcools tels que l'éthanol et le butanol comme par exemple dans la demande de brevet EP 0 718 392. Les produits réactionnels présentent néanmoins toujours une forte acidité et une teneur en eau élevée, tandis que l'augmentation du pouvoir calorifique spécifique est faible. De plus, les produits eux-mêmes tendent à être chimiquement instables et réactifs.

Une autre approche consiste à émulsifier la bio-huile en carburants diesel en utilisant des agents tensioactifs appropriés comme par exemple dans le brevet US 5,820,640. Bien que le problème de la compatibilité avec les carburants hydrocarbonés industriels soit ainsi résolu, de nouveaux problèmes tels que la stabilité de l'émulsion se présentent, tandis que ceux liés à la corrosivité et à la stabilité chimique subsistent.

Au cours des vingt dernières années, l'approche consistant à effectuer un hydrotraitement direct de la bio-huile en vue de la convertir en hydrocarbures ou en liquides oxygénés stables a fait l'objet d'études intensives. Elliott a publié une étude détaillée de ces nombreux développements historiques, y compris le travail réalisé avec des composés modèles connus pour être présents dans les bio-huiles (*Historical Developments in Hydroprocessing BioOils*, D. C. Elliott, Energy & Fuels 2007, 21, 1792-1815).

L'un des obstacles majeurs à l'hydrotraitement catalytique directe des bio-huiles réside dans leur propension à polymériser lorsqu'elles sont soumises à des températures supérieures à environ 100°C, ce qui donne lieu à la formation de solides à des températures supérieures à environ 140°C, avec des conséquences telles que le colmatage des lignes de charge, fours et réacteurs ainsi que la désactivation rapide, du catalyseur, voire le colmatage de l'entrée du réacteur .

Ces difficultés peuvent être partiellement surmontées en hydrotraitant uniquement la portion thermiquement résistante de la bio-huile. Ainsi, en ajoutant de l'eau à la bio-huile, elle peut être

séparée en une phase aqueuse et en une phase visqueuse de masse volumique supérieure, généralement comprise entre 20 et 30 %, appelée lignine pyrolytique car amplement dérivée de la fraction ligneuse de la charge de pyrolyse de la biomasse. Comme la lignine pyrolytique est riche en matériau phénolique, elle présente une stabilité thermique largement supérieure à celle de la portion de la bio-huile dérivée de carbohydrates, et elle est par conséquent plus facile à soumettre à un hydrotraitement catalytique sans formation de solides. C'est l'approche suivie par Piskorz et *al.* (*Conversion of Lignins to Hydrocarbon Fuels*, J. Piskorz, P. Majerski, D. Radlein, and D. S. Scott, Energy & Fuels, Vol 3, 723-726, 1989) et, plus récemment, par Marker et Petri dans le brevet US 7,578,927. Ce procédé présente l'inconvénient de la mise en œuvre d'une étape de séparation de la bio-huile en amont de l'étape d'hydrotraitement catalytique et de l'obligation de traiter les deux fractions résultantes séparément. Le procédé résultant est donc complexe et sa mise en œuvre entraîne des pertes en rendement massique et énergétique, ainsi qu'en coût opératoire.

L'hydrotraitement de la bio-huile complète, c'est-à-dire n'ayant subi aucune étape de séparation préalable a été envisagée. Le brevet US 4,795,841 propose un procédé d'hydrotraitement en deux étapes de la bio-huile complète, la bio-huile étant utilisée seule, c'est à dire pas en mélange avec d'autres flux, dans la première étape duquel la stabilité thermique globale de la bio-huile est améliorée par hydrogénation catalytique à une température environ égale à 250 °C.

Cependant, ce procédé d'hydrotraitement en deux étapes entraîne la formation de solides et la désactivation rapide du catalyseur. L'hydrotraitement des bio-huiles est également difficile du fait de la formation de multiples phases organiques, en plus de la phase aqueuse. Par ailleurs, la cinétique de l'hydrogénation est lente, notamment aux températures relativement basses requises pour la stabilisation thermique des bio-huiles. La consommation d'hydrogène est en outre élevée.

La demande de brevet US-2009/0.253.948 divulgue un procédé de conversion d'huile de pyrolyse dérivée de biomasse en un carburant liquide au moyen d'une désoxygénation en deux étapes de l'huile de pyrolyse et séparation des produits, dans lequel le produit hydrocarboné final ainsi que les fractions issues de la distillation finale et bouillant à des températures d'ébullition correspondant aux fraction valorisables dans les pools essence, kérosène et gazole, peuvent être recyclés. Il n'apporte néanmoins pas d'enseignement sur le haut degré de dispersion ou de solubilisation de l'huile de pyrolyse dans un milieu hydrocarboné, avec les avantages d'une forte augmentation des vitesses de réaction et de la durée de vie du catalyseur.

La demande de brevet (WO 2012/035410 A2) concerne un procédé en deux étapes permettant la production d'un effluent hydrocarboné stable incorporable au pool carburant, à partir d'une charge comprenant au moins une bio-huile n'ayant subi aucune étape de prétraitement. Dans cette invention le catalyseur envisagé est un catalyseur supporté non entraîné. Cela impose l'utilisation d'un catalyseur supporté sur des particules de taille importante (0,9 - 2 mm) pour éviter son entraînement. L'utilisation des catalyseurs supportés peut amener à une désactivation précoce de l'activité catalytique par le bouchage des pores rendant la phase active inaccessible aux réactifs ; des dimensions importantes du support et des petits diamètres des pores peuvent imposer aussi des

limitations diffusionnelles aux réactifs de plus fort poids moléculaire; de plus la totalité du volume du réacteur en lit bouillonnant n'est pas complètement utilisé pour un apport catalytique. Tous ces aspects font que des réactions de polymérisation peuvent avoir lieu impactant la stabilité des effluents et/ou de charge même avant injection dans le réacteur.

5 On retrouve les mêmes contraintes dans la demande WO2012/140335A qui décrit un procédé de conversion de la biomasse lignocellulosique solide, éventuellement en mélange avec une huile de pyrolyse de biomasse lignocellulosique, le procédé comprenant une étape de mise en suspension des particules de biomasse dans un solvant, puis d'une étape d'hydroconversion en lit bouillonnant en présence d'un catalyseur supporté non entraîné et une deuxième étape d'hydroconversion dans un réacteur de type slurry contenant un catalyseur dispersé et entraîné, ledit catalyseur étant maintenu en suspension dans ledit réacteur et circule du bas vers le haut avec la charge et est soutiré avec l'effluent produit. Dans ce cas, il s'agit d'étapes d'hydroconversion successives, l'ordre dans lequel elles sont réalisées étant indifférent. Ce type d'enchaînement permet de profiter des avantages de ce type de réacteur dit réacteur slurry, en amont ou en aval du réacteur fonctionnant en lit bouillonnant.

15 La demande de brevet WO2008/151792 décrit un procédé d'hydroconversion d'huiles lourdes et en particulier d'huiles lourdes d'origine pétrolière comprenant une étape d'hydroconversion par passage de ladite huile sur au moins un lit bouillonnant et en présence d'un catalyseur d'hydroconversion hétérogène et supporté et d'un catalyseur d'hydrogénation nano-dispersé dans ladite huile, ledit catalyseur nano-dispersé circulant à travers les réacteurs et étant évacués avec l'effluent produit qui est ensuite séparé pour produire une fraction liquide contenant ledit catalyseur nano-dispersé, ladite fraction liquide étant ensuite recyclé dans l'étape d'hydroconversion. Le catalyseur d'hydroconversion hétérogène et supporté comprend au moins un métal du groupe VIII et au moins un métal du groupe VIB déposé sur un support oxyde qui est ensuite transformé en sulfure, une zéolithe ou de l'argile pouvant éventuellement être ajouté au support. Le catalyseur d'hydrogénation nano-dispersé comprend du sulfure de molybdène ou de tungstène et peut être formé in-situ ou ex-situ. Le procédé opère à une température comprise entre 360 et 480°C et à une pression comprise entre 10 et 20 MPa.

30 Les difficultés rencontrées dans le traitement des bio-huiles trouvent leur origine dans la polymérisation thermique rapide de la bio-huile, qui conduit à des bouchages de lignes et des équipements réactionnels ainsi qu'à une désactivation rapide du catalyseur d'hydroreforme classique. En effet, aux températures typiquement requises pour l'hydrotraitement des bio-huiles, les réactions de polymérisation sont sensiblement plus rapides que les réactions d'hydrotraitement, ce qui entraîne finalement la formation de coke ou gommages.

35 Il existe donc un besoin pour un procédé amélioré d'hydrotraitement des bio-huiles qui minimise les réactions de condensation et de polymérisation, la désactivation du catalyseur, et maximise l'utilisation du volume du réacteur dans l'objectif global d'obtenir le maximum rendement en huile désoxygénée stable produite. Il est également souhaitable de maximiser la fraction du produit

hydrocarboné dont le point d'ébullition se situe dans l'intervalle d'ébullition des carburants utiles tels que l'essence, le kérosène ou le gazole.

La présente invention constitue en ce sens un perfectionnement du procédé décrit dans la demande WO2012/140335A.

5

### Résumé de l'invention

La présente invention concerne un procédé de production de produits hydrocarbonés à partir d'une charge comprenant au moins une bio-huile, ladite charge étant introduite dans au moins une étape d'hydroreformage opérant en lit bouillonnant dans laquelle un catalyseur entraîné, dit slurry est  
10 ajouté en plus d'un catalyseur d'hydroreformage dit non entraîné.

En particulier, la présente invention concerne un procédé de production de produits hydrocarbonés à partir d'une charge comprenant au moins une bio-huile, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- l'introduction de ladite charge dans une première étape d'hydroreformage en présence  
15 d'hydrogène, pour produire au moins un effluent liquide comprenant au moins une phase aqueuse et au moins une phase organique, ladite première étape d'hydroreformage opérant à une température comprise entre 200 et 400 °C, à une pression absolue comprise entre 3 et 30 MPa, à une vitesse spatiale horaire comprise entre 0,1 et 5h<sup>-1</sup>, dans au moins un réacteur triphasique fonctionnant en lit bouillonnant, à courant ascendant de liquide et de gaz, le ou lesdits réacteurs contenant chacun au  
20 moins un premier catalyseur supporté d'hydroreformage et également au moins un deuxième catalyseur dispersé dans le(s)dit(s) réacteur(s), ledit deuxième catalyseur circulant du bas vers le haut avec la charge dans le(s)dit(s) réacteurs et étant soutiré du ou desdits réacteurs avec l'effluent liquide produit,

- ledit premier catalyseur supporté d'hydroreformage présentant une taille comprise entre  
25 0,1 et 5 mm et comprenant au moins un métal de transition choisi parmi les éléments des groupes 3 à 12 de la classification périodique et au moins un support choisis parmi les charbons actifs, les carbures de silicium, les silices, les alumines de transition, les silices-alumines, l'oxyde de zirconium, l'oxyde de cérium, l'oxyde de titane et les aluminates de métaux de transition, pris seul ou en mélange,

30 - et ledit deuxième catalyseur présentant une taille comprise entre 0,001 et 100 µm et pouvant être supporté ou non,

dans lequel au moins une partie de la phase organique de l'effluent issu de la première étape d'hydroreformage est recyclée dans ladite première étape d'hydroreformage, en mélange avec ladite charge comprenant au moins une bio-huile, avec un taux de recycle égal au rapport du débit  
35 massique de ladite phase organique sur le débit massique de la bio-huile compris entre 0,05 et 5.

Ledit deuxième catalyseur est également appelé dans la suite du texte catalyseur "slurry" selon la terminologie anglo-saxonne ou catalyseur entraîné. Ledit catalyseur présente une granulométrie et une densité adaptées à son entraînement. On entend par entraînement du catalyseur dispersé, sa mise en circulation dans le ou les réacteurs triphasiques par les flux liquides, ledit deuxième catalyseur circulant du bas vers le haut, avec la charge, dans le(s)dit(s) réacteurs triphasiques, et étant soutiré du ou desdits réacteurs triphasiques avec l'effluent liquide produit.

Ledit premier catalyseur supporté d'hydroreformage est également appelé dans toute la suite du texte catalyseur non entraîné. Sa granulométrie et sa densité de grains de catalyseur permettent sa fluidisation dans le lit bouillonnant mais empêchent son entraînement. Ledit premier catalyseur d'hydroreformage reste donc à l'intérieur du ou des réacteurs triphasiques et n'est pas soutiré avec l'effluent liquide produit.

Dans toute la suite du texte, on entend par taille dudit premier catalyseur supporté d'hydroreformage et dudit deuxième catalyseur, son diamètre équivalent qui est égale au rapport :  $(6 \times \text{Volume du catalyseur}) / \text{surface externe du catalyseur}$ .

Un avantage de la présente invention est d'augmenter l'apport catalytique par l'ajout d'un deuxième catalyseur dispersé en complément du catalyseur supporté d'hydroreformage et donc d'améliorer les performances du procédé selon l'invention en permettant la production d'un effluent hydrocarboné stable et incorporable au pool carburant, à partir d'une charge comprenant au moins une bio-huile, comprenant une teneur en oxygène inférieure à 5% et de préférence inférieure à 1% poids et une teneur en eau inférieure à 0,1% poids par rapport à la masse totale dudit effluent hydrocarboné, sans formation significative de coke ou de polymères de bio-huile, avec de faibles vitesses de désactivation du premier catalyseur d'hydroreformage, des taux de conversion améliorés et une consommation en hydrogène réduite.

Un autre avantage de cette invention est de permettre l'utilisation de tout le volume liquide non accessible par la seule utilisation d'un catalyseur conventionnel d'hydroreformage dit non entraîné et aussi tout volume inter-granulaire du lit catalytique.

Dans le cas de l'utilisation dans la première étape d'hydroreformage d'un catalyseur entraîné ou slurry non supporté, un autre avantage de cette invention est une meilleure résistance de ce catalyseur à la présence de l'eau. En effet l'eau peut attaquer le support des catalyseurs supportés conventionnels, ceci impactant la stabilité physique du catalyseur.

Un autre avantage de la présente invention est de permettre de s'affranchir des limitations diffusionnelles par l'utilisation d'un deuxième catalyseur dit entraîné, complémentaire, de granulométrie réduite par rapport au premier catalyseur d'hydroreformage dit non entraîné.

Un autre avantage de la présente invention est l'augmentation de l'apport catalytique face à l'apport thermique pour un même volume de réacteur ce qui permet d'avoir un meilleur contrôle sur la sélectivité des réactions. Même au niveau des lignes entre équipements et dans les séparateurs à haute température, l'utilisation d'une deuxième le catalyseur dit entraîné, complémentaire, en plus du

premier catalyseur conventionnel dit non-entraîné, permet un gain de stabilité des produits obtenus et une augmentation des performances catalytiques.

Ces avantages permettront d'obtenir une hydrogénation plus importante des produits.

5 Le coût opératoire du procédé selon l'invention est donc réduit.

Un autre avantage de la présente invention est de fournir un procédé présentant une grande flexibilité vis à vis de la nature des liquides dérivés de la biomasse utilisable comme charge comprenant au moins une bio-huile, en particulier des liquides issus de la pyrolyse de la biomasse, qui peuvent présenter de larges gammes de viscosité, de teneur en eau et de degré de polymérisation, selon l'origine de la biomasse et le procédé de pyrolyse mise en œuvre.

Un autre avantage de la présente invention est d'éviter les réactions thermiques en dehors de la zone réactionnelle contenant le catalyseur supporté, ce qui permet une meilleure opérabilité de l'unité, notamment dans la zone de séparation.

## 15 Description détaillée de l'invention.

### Charge

La charge traitée dans le procédé selon l'invention est une charge comprenant au moins une bio-huile.

La bio-huile de la charge traitée dans le procédé selon l'invention peut avantageusement être une bio-huile prétraitée ou non prétraitée.

De préférence, la bio-huile de la charge traitée dans le procédé selon l'invention est non prétraitée c'est-à-dire que ladite bio-huile n'a subi aucune étape de prétraitement autre que la pyrolyse. En particulier, ladite bio-huile n'a subi aucune étape de prétraitement destinée à diminuer sa teneur en métaux, sa teneur en solides, sa teneur en eau ou sa teneur en acide.

25 Une bio-huile est un mélange complexe de composés oxygénés, obtenus à partir de la rupture de biopolymères présents dans la biomasse d'origine. Dans le cas de la biomasse lignocellulosique, les structures issues de ces trois principaux composants, la cellulose, l'hémicellulose et la lignine, sont bien représentées par les composants de la bio-huile.

En particulier, une bio-huile est un produit hydrocarboné polaire fortement oxygéné qui comporte généralement au moins 10 % poids d'oxygène, de préférence de 10 à 60 % poids, et de manière préférée de 20 à 50 % poids d'oxygène par rapport à la masse totale de ladite bio-huile. En général, les composés oxygénés sont des alcools, des aldéhydes, des esters, des éthers, des acides organiques et des composés oxygénés aromatiques. Une partie de l'oxygène est présente sous forme d'eau libre représentant au moins 5% poids, de préférence au moins 10 % poids et de manière préférée au moins 20 % poids de la bio-huile. Ces propriétés rendent la bio-huile totalement

immiscible avec les hydrocarbures, même avec les hydrocarbures aromatiques qui contiennent généralement très peu ou pas d'oxygène.

Les bio-huiles sont avantageusement issues de la biomasse de préférence choisies parmi les plantes, les herbes, les arbres, les copeaux de bois, les graines, les fibres, les enveloppes de graines, les plantes aquatiques, le foin et les autres sources de matériaux lignocellulosiques, tels que par exemple ceux provenant de déchets municipaux, de déchets agro-alimentaires, de déchets forestiers, de résidus d'abattage, de déchets agricoles et industriels (tels que par exemple les bagasses de canne à sucre, les déchets issus de la culture de palmier à huile, les sciures ou les pailles). Les bio-huiles peuvent également provenir de pâte à papier et de sous-produits du papier recyclé ou non ou de sous produits issus de papeteries.

Les bio-huiles sont avantageusement obtenues par liquéfaction thermo-chimique de la biomasse, de préférence par pyrolyse, et de manière préférée, par pyrolyse rapide, lente avec ou sans catalyseur (en présence de catalyseur, on parle alors de pyrolyse catalytique). La pyrolyse est une décomposition thermique en l'absence d'oxygène, avec craquage thermique des charges en gaz, liquide et solide. Un catalyseur peut avantageusement être ajouté pour renforcer la conversion au cours de la pyrolyse dite catalytique. La pyrolyse catalytique donne généralement une bio-huile présentant une teneur en oxygène inférieure à celle de la bio-huile obtenue par décomposition thermique, mais le rendement en bio-huile est généralement plus faible. La sélectivité entre le gaz, le liquide et le solide est en rapport avec la température de réaction et le temps de séjour de la vapeur. Les procédés de pyrolyse de la biomasse, notamment la pyrolyse rapide, sont bien décrits dans la littérature tel que par exemple dans A.V. Bridgewater, H. Hofbauer and S. van Loo, *Thermal Biomass Conversion*, CPL Press, 2009, 37-78.

La pyrolyse lente est avantageusement réalisée à une température comprise entre 350 et 450 °C et de préférence de l'ordre de 400 °C et avec un temps de séjour long compris entre quelques minutes et quelques heures qui favorise la production d'un produit solide également appelé produit de carbonisation ou charbon de bois. En particulier, la pyrolyse lente permet généralement la production de 35 % poids de gaz, 30 % poids de liquide et 35 % poids de produit de carbonisation. Les procédés de gazéification opérant à des températures très élevées, de préférence supérieures à 800 °C, favorisent la production de gaz, et en particulier de plus de 85 % poids de gaz. La pyrolyse intermédiaire est avantageusement réalisée à une température généralement comprise entre 450 et 550 °C et avec un temps de séjour de la vapeur court, de préférence compris entre 10 et 20 secondes, qui favorise le rendement en liquide. En particulier, la pyrolyse intermédiaire permet généralement la production de 30 % poids de gaz, 50 % poids de liquide et 20 % poids de produit de carbonisation.

La pyrolyse rapide est avantageusement réalisée à une température généralement comprise entre 450 et 550 °C et avec un temps de séjour de la vapeur très court, de préférence compris entre 0,5 et 2 secondes qui maximise le rendement en liquide : en particulier, la pyrolyse rapide permet généralement la production de 10-20 % poids de gaz, 60-75 % poids de liquide et 10-20 % poids de produit de carbonisation. Les rendements en liquides les plus élevés sont donc obtenus dans le cadre

des procédés de pyrolyse rapide, avec un rendement en liquides pouvant atteindre jusqu'à 75 % poids.

De préférence, les bio-huiles mises en œuvre dans le procédé selon la présente invention sont obtenues par pyrolyse rapide de la biomasse.

5 La charge traitée dans le procédé selon l'invention comprend de préférence une teneur en bio-huile comprise entre 10 et 100% poids par rapport à la masse totale de ladite charge. De préférence, la charge traitée est constituée de 100% de bio-huile.

La charge comprenant au moins une bio-huile utilisée dans le procédé selon l'invention peut également avantageusement contenir d'autres composés issus de la biomasse, lesdits composés  
10 étant avantageusement choisis parmi les huiles végétales, les huiles d'algues ou algales, les huiles de poissons, les graisses d'origine végétale ou animale, et les alcools issus de la fermentation des sucres de la biomasse, ou des mélanges de telles charges, prétraitées ou non. Les huiles végétales ou les huiles dérivées de graisses animales comportent essentiellement des structures chimiques de type triglycérides que l'homme du métier connaît également sous l'appellation triester d'acides gras ainsi  
15 que des acides gras libres, dont les chaînes grasses contiennent un nombre d'atomes de carbone compris entre 9 et 25.

Lesdites huiles végétales peuvent avantageusement être brutes ou raffinées, totalement ou en partie, et issues des végétaux choisis parmi le colza, le tournesol, le soja, le palmier, l'olive, la noix de coco, le coprah, le ricin, le coton, les huiles d'arachides, de lin et de crambe et toutes les huiles issues par  
20 exemple du tournesol ou du colza par modification génétique ou hybridation, cette liste n'étant pas limitative. Lesdites graisses animales sont avantageusement choisies parmi le lard et les graisses composées de résidus de l'industrie alimentaire ou issues des industries de la restauration. Les huiles de fritures, les huiles animales variées comme les huiles de poisson, le suif, le saindoux peuvent également être utilisées.

25 Ladite charge comprenant au moins une bio-huile peut également avantageusement être traitée en mélange avec au moins une charge hydrocarbonée dérivée du pétrole et/ou du charbon. La charge hydrocarbonée dérivée du pétrole peut avantageusement être choisie parmi les distillats de distillation directe sous vide, les distillats sous vide provenant d'un procédé de conversion, tels que ceux issus de procédés de cokéfaction, d'hydroconversion en lit fixe ou d'hydrotraitement de fractions lourdes en  
30 lit bouillonnant, les produits issus d'unités de craquage catalytique fluide, tels que par exemple le gasoil léger de craquage catalytique (LCO) de différentes origines, le gasoil lourd de craquage catalytique (HCO) de différentes origines et toute fraction de distillat de craquage catalytique fluide présentant généralement un intervalle de distillation d'environ 150°C à environ 370°C, les extraits aromatiques et les paraffines obtenus lors de la préparation d'huiles lubrifiantes et les huiles  
35 désasphaltées au solvant, seule ou en mélange. La charge hydrocarbonée dérivée du charbon peut avantageusement être choisie parmi les produits issus de la liquéfaction du charbon et les fractions aromatiques provenant de la pyrolyse ou de la gazéification de charbon et des huiles de schistes ou des produits dérivés des huiles de schistes, seule ou en mélange, prétraitées ou non.

Dans la mesure où l'hydrogène est produit en interne lors de l'étape d'hydroreformage de la charge comprenant au moins une bio-huile, la consommation d'hydrogène pour le co-traitement en mélange avec les charges hydrocarbonées dérivées du pétrole et/ou du charbon est réduite.

5 De préférence, ladite charge comprenant au moins une bio-huile peut avantageusement être un mélange de l'une des quelconques charges citées ci-avant, lesdites charges pouvant être prétraitées ou non.

#### Hydroreformage

10 Conformément à l'invention, ladite charge comprenant au moins une bio-huile, éventuellement au moins une charge hydrocarbonée dérivée du pétrole et/ou du charbon, éventuellement d'autres composés issus de la biomasse, en mélange avec au moins une partie de la phase organique de l'effluent issu de l'étape d'hydroreformage qui est recyclée avec un taux de recycle égal au rapport du débit massique de ladite phase organique sur le débit massique de la bio-huile non prétraitée compris entre 0,05 et 5, est introduite dans ladite première étape d'hydroreformage.

15 Conformément à l'invention, ladite première étape d'hydroreformage opère dans au moins un réacteur triphasique fonctionnant en lit bouillonnant, à courant ascendant de liquide et de gaz, le ou lesdits réacteurs contenant chacun au moins un premier catalyseur supporté d'hydroreformage et également au moins un deuxième catalyseur dispersé dans le(s)dit(s) réacteur(s), ledit deuxième catalyseur circulant du bas vers le haut avec la charge dans le(s)dit(s) réacteurs et étant soutiré du ou desdits réacteurs avec l'effluent liquide produit.

20 De préférence, chacun des réacteurs contient un premier catalyseur supporté d'hydroreformage et un deuxième catalyseur dispersé dans le(s)dit(s) réacteurs.

25 Selon un mode de réalisation, ledit deuxième catalyseur ou catalyseur "slurry" peut avantageusement être dispersé dans la charge préalablement à l'introduction de ladite charge dans la première étape d'hydroreformage. Dans ce cas, ledit deuxième catalyseur est introduit en continu avec la charge dans le ou lesdits réacteurs. Ce mode de réalisation permet un gain de stabilité de la charge, les réactions de polymérisation étant évitées, lors de la préchauffe de la charge.

Selon un autre mode de réalisation, ledit deuxième catalyseur ou catalyseur "slurry" peut avantageusement être introduit directement dans le ou lesdits réacteurs triphasiques de la première étape d'hydroreformage.

30 Selon un autre mode de réalisation, au moins une partie dudit deuxième catalyseur ou catalyseur "slurry" peut avantageusement être dispersé dans la charge préalablement à l'introduction de ladite charge dans la première étape d'hydroreformage et introduit en continu avec la charge dans le ou lesdits réacteurs et l'autre partie peut être introduit directement dans le ou lesdits réacteurs triphasiques de la première étape d'hydroreformage.

35 La réaction est désignée ici sous le terme d' « hydroreformage » puisqu'elle amène un changement caractéristique dans la distribution des poids moléculaires de la charge comprenant au

moins une bio-huile. De préférence, l'étape d'hydroreformation est considérée comme une étape d'hydrotraitement. Au cours de ladite étape d'hydroreformation, la bio-huile est partiellement désoxygénée et partiellement hydroconvertie avec une production partielle d'hydrogène interne à la réaction.

5 Au cours de ladite première étape d'hydroreformation, la bio-huile est transformée en vue de stabiliser le produit, de le rendre miscible avec les hydrocarbures, d'entraîner une séparation facile de phase de l'eau dans la bio-huile, d'abaisser sa viscosité, d'abaisser sa corrosivité, de convertir notablement les fractions de haut poids moléculaires en molécules plus petites et d'abaisser sa teneur en oxygène d'environ 50 % poids à moins de 15 % poids.

#### 10 Catalyseurs

Conformément à l'invention, ledit premier catalyseur supporté d'hydroreformation présente une taille comprise entre 0,1 et 5 mm et comprenant au moins un métal de transition choisi parmi les éléments des groupes 3 à 12 de la classification périodique et au moins un support choisi parmi les charbons actifs, les carbures de silicium, les silices, les alumines de transition, les silices-alumines, l'oxyde de zirconium, l'oxyde de cérium, l'oxyde de titane et les aluminates de métaux de transition, pris seul ou en mélange.

Dans la présente invention, il est fait référence à la nouvelle notation de la classification périodique des éléments : Handbook of Chemistry and Physics, 76ième édition, 1995-1996.

De préférence, ledit premier catalyseur supporté d'hydroreformation comprend un métal du groupe 10, seul ou en combinaison avec au moins un métal des groupes 3 à 12 et de manière préférée un métal du groupe 10, seul ou en combinaison avec au moins un métal des groupes 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 de la classification périodique. De manière très préférée, ledit premier catalyseur supporté d'hydroreformation comprend du nickel, seul ou en combinaison avec au moins un métal choisi parmi le chrome (Cr), le molybdène (Mo), le manganèse (Mn), le tungstène (W), le fer (Fe), le cobalt (Co) et le cuivre (Cu).

De préférence, le support dudit premier catalyseur supporté d'hydroreformation est choisi parmi les silices, les alumines de transition, les silices alumines, le carbone poreux et les aluminates de métaux de transition. Ces supports peuvent être pris seul ou en mélange.

De préférence, ledit premier catalyseur supporté d'hydroreformation est un catalyseur choisi parmi les catalyseurs comprenant du nickel (Ni), du nickel et du chrome (NiCr) ou du nickel et du manganèse (NiMn) sur du carbone poreux et les catalyseurs comprenant du nickel et du molybdène (NiMo) sur une alumine ou un aluminat de nickel.

De préférence, ledit premier catalyseur supporté d'hydroreformation comprend une teneur en métal du groupe 10 et de préférence en nickel, comprise entre 1 et 20% poids, de préférence entre 5 et 15 % poids, exprimé en pourcentage poids d'oxyde de métal du groupe 10 par rapport à la masse total dudit catalyseur. Dans le cas où ledit métal du groupe 10 est utilisé en combinaison avec au moins un métal des groupes 3 à 12, ledit premier catalyseur supporté d'hydroreformation comprend

une teneur en métal des groupes 3 à 12 comprise entre 1 et 20% poids exprimé en pourcentage poids d'oxyde de métal des groupes 3 à 12 par rapport à la masse total dudit catalyseur.

Conformément à l'invention, ledit premier catalyseur supporté d'hydroreformage présente une taille comprise entre 0,1 et 5 mm et de préférence comprise entre 0,2 et 4 mm.

5 De préférence, ledit premier catalyseur supporté d'hydroreformage est préparé selon les méthodes classiques telles que le co-malaxage ou l'imprégnation suivi d'un ou plusieurs traitements thermiques. Il est de préférence utilisé sous forme de billes ou d'extrudés.

Les métaux de transition choisi parmi les éléments des groupes 3 à 12 de la classification périodique constituent la phase active dudit premier catalyseur.

10 Ledit premier catalyseur est avantageusement utilisé dans la première étape d'hydroreformage après avoir subi une étape d'activation, de réduction ou de sulfuration.

Ledit premier catalyseur peut avantageusement être activé par réduction ou par sulfuration in-situ, dans les conditions de réaction de la première étape d'hydroreformage, ou ex-situ.

15 Dans le cas où ledit premier catalyseur est activé ex situ, c'est-à-dire avant d'être introduit dans ladite première étape d'hydroreformage, l'étape de réduction ou de sulfuration opère dans les conditions classiques de réduction et de sulfuration, connues de l'homme du métier, par exemple dans le réacteur (*in situ*) ou *ex situ*, en mettant le catalyseur en contact, à température élevée, en présence d'hydrogène (avec une source d'hydrogène sulfuré, tel que le diméthyle disulfure (DMDS) pour le mode d'activation par sulfuration).

20 Conformément à l'invention, ledit deuxième catalyseur présente une taille comprise entre 0,001 et 100  $\mu\text{m}$  et peut être supporté ou non supporté.

De préférence, ledit deuxième catalyseur présente une taille comprise entre 0,5  $\mu\text{m}$  et 100  $\mu\text{m}$ .

Dans le cas où ledit deuxième catalyseur, dit catalyseur "slurry" ou entraîné, est un catalyseur supporté, ledit deuxième catalyseur peut avantageusement être obtenu :

25 - par broyage du premier catalyseur supporté d'hydroreformage, de préférence par broyage du premier catalyseur supporté d'hydroreformage frais ou usé ou par broyage d'un mélange des catalyseurs frais et usé, ou

30 - par imprégnation d'au moins un précurseur de phase active sur un support présentant une granulométrie adaptée (obtenue par broyage) et de préférence une taille comprise entre 0,001 et 100  $\mu\text{m}$  et de manière préférée entre 0,5  $\mu\text{m}$  et 100  $\mu\text{m}$ .

35 Dans le cas où ledit deuxième catalyseur est un catalyseur non supporté, ledit deuxième catalyseur peut avantageusement être obtenu par injection d'au moins un précurseur de phase active directement dans le ou les réacteurs triphasiques et/ou dans la charge préalablement à l'introduction de ladite charge dans la première étape d'hydroreformage et introduit en continu avec la charge dans le ou lesdits réacteurs. Ledit deuxième catalyseur peut donc avantageusement être formé in situ dans

les conditions de réaction de l'étape d'hydroreformage ou ex-situ, en-dehors du réacteur, puis injecté en continu avec la charge.

5 Le ou lesdits précurseur(s) de phase active du catalyseur non supporté peu(ven)t être soit sous forme solide, tels que par exemple choisi parmi la pyrite et le sulfure de molybdène, ou liquide tels que par exemple des précurseurs de métaux solubles en milieux organiques ou aqueux choisis parmi le naphtédate de molybdène, les acides phosphomolybdiques et les molybdates d'ammonium.

10 Dans tous les cas ledit deuxième catalyseur peut avantageusement être activé in-situ ou ex-situ soit par réduction à l'hydrogène soit par sulfuration. Les conditions opératoires de la réduction et de la sulfuration ex-situ sont identiques à celle décrites pour le premier catalyseur supporté d'hydroreformage.

15 Dans le cas de l'utilisation de précurseurs de phase active, lesdits précurseurs pouvant être imprégnés sur un support ou non, l'activation par réduction ou par sulfuration permet l'obtention dudit deuxième catalyseur supporté ou non supporté, qu'elle soit réalisée ex-situ ou in-situ, dans les conditions de réaction de l'étape d'hydroreformage.

Lesdits précurseurs sont de préférence imprégnés sur un support choisi parmi les charbons actifs, les carbures de silicium, les silices, les alumines de transition, les silices-alumines, l'oxyde de zirconium, l'oxyde de cérium, l'oxyde de titane et les aluminates de métaux de transition, pris seul ou en mélange.

20 La quantité de deuxième catalyseur injecté dépend de la composition de la charge et des volumes chauds ( $T > 80^{\circ}\text{C}$ ) de l'installation à combler.

25 De préférence, la teneur en deuxième catalyseur dans le ou les réacteurs triphasiques de la première étape d'hydroreformage est avantageusement comprise entre 0,001 et 10% poids (le catalyseur recyclé étant exclu) et de préférence entre 0,005 et 5% poids, les pourcentages poids étant exprimés par rapport à la masse totale de la charge fraîche comprenant au moins une bio-huile.

30 Ainsi, le système catalytique mis en œuvre dans chacun du ou des réacteurs triphasiques de la première étape d'hydroreformage comprend un premier catalyseur supporté non entraîné et également un deuxième catalyseur entraîné, supporté ou non supporté, dit catalyseur slurry. La taille des particules de catalyseur slurry est plus réduite ( $< 100 \mu\text{m}$ ) que la taille des particules du catalyseur supporté non entraîné qui se présente sous forme de billes ou d'extrudés de taille comprise entre 0,1 et 5 mm.

35 Le premier catalyseur supporté non entraîné est fluidisé dans la zone catalytique mais reste à l'intérieur du réacteur triphasique. Le premier catalyseur supporté peut avantageusement être retiré du réacteur et renouvelé par un ajout de catalyseur frais sans arrêter le procédé. Le premier catalyseur supporté usagé peut avantageusement être en partie remplacé par du catalyseur frais par soutirage

en bas du réacteur et introduction, soit en haut du ou des réacteurs soit en bas, à intervalle de temps régulier, c'est-à-dire par exemple par bouffée ou de façon quasi continue. Dans les cas classiques du fonctionnement en lit bouillonnant, on peut par exemple introduire du catalyseur frais tous les jours. Le taux de remplacement du catalyseur usé par du catalyseur frais peut être par exemple d'environ 0,01 kilogramme à environ 10 kilogrammes par mètre cube de charge. Ce soutirage et ce remplacement sont effectués à l'aide de dispositifs permettant le fonctionnement continu de l'étape d'hydroreformage.

Le ou les réacteurs triphasiques utilisés dans la première étape d'hydroreformage comportent avantageusement une pompe de recirculation permettant le maintien du premier catalyseur supporté en lit bouillonnant par recyclage continu d'au moins une partie de l'effluent liquide réinjecté en bas du ou des réacteurs. Le premier catalyseur usé soutiré du réacteur peut avantageusement être envoyé dans une zone de régénération dans laquelle le carbone qu'il renferme est éliminé, puis de renvoyer le catalyseur régénéré dans l'étape d'hydroreformage. Le premier catalyseur usé soutiré du réacteur peut également avantageusement être envoyé dans une zone de réjuvenation dans laquelle au moins une partie des métaux déposés, est éliminé avant de régénérer le catalyseur en éliminant le carbone et le soufre qu'il renferme, puis de renvoyer ce catalyseur réjuvené et régénéré dans l'étape d'hydroreformage.

Le deuxième catalyseur supporté ou non supporté est finement dispersé dans les phases liquides partout dans le ou les réacteurs et / ou dans la ligne d'injection de charge, dans le cas où ledit deuxième catalyseur est introduit en continu avec la charge. Ledit deuxième catalyseur est ainsi entraîné par l'effluent liquide produit et par le flux de recirculation du ou des réacteurs en lit bouillonnant. Ledit deuxième catalyseur circule donc du bas vers le haut avec la charge dans le(s)dit(s) réacteurs et est soutiré du ou desdits réacteurs avec l'effluent liquide produit. La figure 1 représente schématiquement un réacteur utilisé dans la première étape d'hydroreformage avec la circulation des différents flux.

### Conditions opératoires

Conformément à l'invention, ladite première étape d'hydroreformage opère à une température comprise entre 200 et 380°C, de préférence comprise entre 250 et 380°C, de manière préférée entre 270 et 360°C et de manière très préférée entre 270 et 350°C à une pression absolue comprise entre 3 et 30 MPa, de préférence entre 3,5 et 25 MPa, et de manière préférée entre 5 et 20 MPa, à une vitesse spatiale horaire comprise entre 0,1 et 5h<sup>-1</sup>, de préférence entre 0,2 et 5h<sup>-1</sup> et de manière préférée comprise entre 0,5 h<sup>-1</sup> et 5 h<sup>-1</sup> par rapport à la bio-huile.

Selon un mode de réalisation, la charge comprenant au moins la bio-huile non prétraitée n'est pas préchauffée.

Selon un autre mode de réalisation, ladite charge est préchauffée à une température inférieure à 80°C avant l'injection du catalyseur slurry ou avant d'être introduite dans la première étape

d'hydroreformage. En effet, un chauffage prolongé ou un stockage à température élevée sans la présence d'un catalyseur peut provoquer une détérioration de la charge.

Il n'y a pas de limitations concernant l'appareillage destiné à mener à bien le procédé. Celui-ci peut être conduit en mode discontinu ou continu. Néanmoins, pour des applications industrielles à grande échelle, il sera préférable d'opérer en continu.

La première étape d'hydroreformage peut avantageusement être réalisée dans tout réacteur qui facilite la dispersion efficace de la bio-huile dans le mélange réactionnel. Un simple réacteur continu parfaitement agité (CSTR) est approprié. Les technologies de réacteurs à lit bouillonnant présentent l'avantage de permettre le remplacement aisé du catalyseur lors d'opérations en continu, ce qui confère une plus grande souplesse au fonctionnement de l'unité, augmente le facteur de marche et maintient une activité en fonction du temps quasi-constante. Ces technologies acceptent aussi des charges contenant un peu de solides ou produisant des solides en cours de réactions, ce qui n'est pas le cas des technologies de réacteur en lit fixe.

#### Le produit de l'étape d'hydroreformage

Conformément à l'invention, ladite première étape d'hydroreformage permet la production d'au moins un effluent liquide comprenant au moins une phase aqueuse et au moins une phase organique.

Une phase gazeuse est également avantageusement obtenue à l'issue de la première étape d'hydroreformage. Ladite phase gazeuse contenant majoritairement du CO<sub>2</sub>, de l'H<sub>2</sub>S et des gaz légers en C1-C4 tel que par exemple du méthane. Ladite phase gazeuse peut avantageusement être séparée desdites phases aqueuse et organique dans tout séparateur connu de l'homme du métier.

L'analyse de l'effluent liquide par la méthode du Micro Conradson Carbon Residue Test (MCCRT) définie par la norme NF EN ISO 10370 ou ASTM D4530, ne montre aucun signe de polymérisation.

Selon l'invention, ledit deuxième catalyseur circulant du bas vers le haut avec la charge dans le(s)dit(s) réacteurs est soutiré du ou desdits réacteurs avec l'effluent liquide produit.

L'effluent liquide produit et issu de la première étape d'hydroreformage entraînent le deuxième catalyseur usé à l'extérieur du ou des réacteurs. L'effluent liquide produit comprend donc également avantageusement ledit deuxième catalyseur usé. Ledit deuxième catalyseur usé est avantageusement distribué dans les différentes phases, aqueuse et organique, en fonction de leur viscosité et de leur densité.

Ladite phase aqueuse et ladite phase organique de l'effluent liquide produit, de préférence contenant également ledit deuxième catalyseur usé, sont avantageusement séparés par décantation.

Ledit deuxième catalyseur usé peut ensuite avantageusement être récupéré par au moins une étape de séparation solide / liquide par toute méthode connue de l'homme du métier, telles que de préférence choisies parmi la décantation, la filtration et/ou la centrifugation d'au moins une partie et de

préférence la totalité de chaque phase aqueuse et organique. Il peut ensuite être avantageusement régénéré, et au moins en partie recyclé et réutilisé dans la première étape d'hydroreformage.

Au moins une partie de ladite phase organique peut avantageusement être recyclée dans la première étape d'hydroreformage, avant ou après l'étape de séparation solide / liquide.

- 5 Ainsi, au moins une partie de ladite phase organique recyclée dans la première étape d'hydroreformage peut comprendre ou pas ledit deuxième catalyseur usé.

Ladite phase aqueuse comprend de l'eau et peut également comprendre des matières organiques, principalement de l'acide acétique et du méthanol (cas de bio-huile de pyrolyse rapide),  
10 en mélange dans ladite phase aqueuse. La phase aqueuse contient essentiellement de l'eau formée par hydro-désoxygénation et de l'eau contenue dans la bio-huile non prétraitée qui n'a pas été convertie et en général moins d'environ 20 % poids de matières organiques dissoutes. Pour les bio-huiles de pyrolyse, la phase aqueuse séparée au cours de la première étape de reformage contient typiquement environ 10 % poids d'acide acétique et une proportion plus faible de méthanol. De  
15 préférence, l'acide acétique et le méthanol sont récupérés dans la phase aqueuse car ils constituent des sous-produits valorisables. L'acide acétique peut avantageusement être récupéré par différents moyens connus tels que la distillation ou l'évaporation, la cristallisation sous forme de sel, d'une terre alcaline par exemple, ou par extraction au solvant, au moyen d'échangeurs d'ions liquides par exemple. Du fait de son point d'ébullition bas et de l'absence de formation d'azéotropes avec l'eau, le  
20 méthanol est simplement récupéré par distillation. De préférence, l'acide acétique et le méthanol pris ensemble comprennent au moins 80 % poids des composants organiques dans la phase aqueuse.

La phase organique contient de la bio-huile partiellement désoxygénée et des hydrocarbures. On entend par bio-huile partiellement désoxygénée, une bio-huile contenant moins de 25 % poids d'oxygène et de préférence moins de 15 % poids d'oxygène par rapport à la masse totale de ladite  
25 phase organique. La phase organique comprend donc moins de 25 % poids d'oxygène, de préférence moins de 15 % poids d'oxygène, de manière préférée moins de 10% poids d'oxygène par rapport à la masse totale de ladite phase organique.

Ainsi, ladite phase organique est désoxygénée à un degré suffisant pour la rendre miscible avec des charges hydrocarbonées comme celles utilisées en raffinerie de pétrole à des concentrations  
30 élevées. En général, ladite phase organique peut se mélanger librement avec la plupart des produits hydrocarbonés à des concentrations pouvant atteindre au moins 50 % poids. Par ailleurs, dans la mesure où la teneur en oxygène est sensiblement réduite et que la bio-huile est déjà partiellement convertie, les besoins en hydrogène lors d'étapes d'hydrotraitement/hydrocraquage en raffinerie sont fortement minimisés. De plus, ladite phase organique est stabilisée de manière à pouvoir être  
35 hydrotraitée/hydrocraquée en raffinerie sans risque de formation importante de solides.

La phase organique contient de préférence moins de 25% poids d'oxygène et de préférence moins de 15 % poids d'oxygène et moins de 5 % poids d'eau, de préférence moins de 2 % poids

d'eau par rapport à la masse totale de ladite phase organique. La consommation d'hydrogène au cours de ladite première étape d'hydroreformage est de préférence inférieure à environ 2 % poids de la bio-huile.

5 De préférence, l'indice d'acide total (TAN) est inférieur à environ 100 KOH/g d'huile. L'indice d'acide total est exprimé en mg KOH/g d'huile. C'est la quantité d'hydroxyde de potassium en milligrammes nécessaire pour neutraliser les acides dans un gramme d'huile. Il existe des méthodes standard pour déterminer l'indice d'acide, telles que les méthodes ASTM D 974 et DIN 51558 (pour huiles minérales, biodiesels), ou des méthodes spécifiques aux biodiesels utilisant la norme européenne EN 14104 et ASTM D664, largement utilisées à l'échelle mondiale.

10 Le pouvoir calorifique supérieur (PCS) est supérieur à environ 35 MJ/kg dans la phase organique issue de ladite première étape d'hydroreformage.

Sans être exhaustif, ladite phase organique peut par exemple être utilisée dans des procédés de raffinage comme charge d'hydrocraquage, d'hydrotraitement ou de craquage catalytique ou comme combustible industriel.

15 Ladite phase organique peut également être directement utilisée comme produit hydrocarboné de qualité carburant pour le transport routier, aérien ou maritime. Dans le cas où ladite phase organique est directement utilisée pour le transport maritime la qualité des carburants est assez ou très différente selon les grades considérés (carburants de type distillats DMX, DMA, DMZ, DMB ou de type  
20 fuels résiduels RMA, RMB, RMD, RME, RMG ou RMK selon la norme ISO 8217) et les spécifications particulières à ce type de carburants font que la deuxième étape d'hydrocraquage du procédé selon l'invention n'est en général pas nécessaire. Par contre, une deuxième étape d'hydrotraitement opérant en conditions peu sévères c'est-à-dire à VVH élevée, et sous pression d'hydrogène modérée peut avantageusement être mise en œuvre. De préférence, ladite étape d'hydrotraitement opère  
25 avantageusement à une température comprise entre 300 et 380 °C, à une pression comprise entre 3 et 8 MPa et à une VVH comprise entre 1 et 3h<sup>-1</sup>.

Typiquement, lors de la première étape d'hydroreformage, les rendements en phase organique par rapport à la biomasse sèche c'est-à-dire comprenant 0% d'humidité, introduite dans l'étape de pyrolyse, sont compris entre 15 et 45 % poids, et de préférence entre 15 et 40 % poids. Les rendements en phase aqueuse par rapport à la biomasse sèche sont compris entre 10 et 50 % poids,  
30 et de préférence entre 10 et 40 % poids. Les rendements en phase gazeuse par rapport à la biomasse sèche sont compris entre 5 et 30 % poids. La conversion de la fraction organique de la bio-huile en bio-huile partiellement désoxygénée représente au moins 70 % poids.

La bio-huile partiellement désoxygénée et plus particulièrement la phase organique comprenant au moins ladite bio-huile partiellement désoxygénée produite par hydroreformage peut être facilement  
35 convertie en hydrocarbures entièrement désoxygénés, compatibles avec les pools carburant, au moyen de procédés mis en œuvre de manière conventionnelle en raffinerie, tels que l'hydrotraitement ou l'hydrocraquage.

Au moins une partie de la phase organique de l'effluent issue de la première étape d'hydroreformage est recyclée dans ladite première étape d'hydroreformage avec un taux de recycle égal au rapport du débit massique de ladite phase organique sur le débit massique de la bio-huile non prétraitée compris entre 0,05 et 5.

- 5       Ladite partie de phase organique recyclée peut éventuellement avoir subie une étape de séparation solide / liquide de préférence par décantation, filtration et/ou centrifugation, préalablement à son recyclage dans la première étape d'hydroreformage.

De préférence, ledit taux de recycle est compris entre 0,05 et 2, de manière préférée entre 0,05 et 1,5, de manière très préférée, entre 0,2 et 1,3 et de manière très préférée, entre 0,3 et 1.

- 10       Les taux de recycle utilisés permettent d'avoir globalement une charge suffisamment stable thermiquement pour pouvoir être introduite dans le four de préchauffe ainsi que dans le réacteur d'hydroreformage sans risque de colmatage, de faciliter les réactions de conversion et de désoxygénation de la bio-huile sur le catalyseur, d'améliorer la dissolution de l'hydrogène gazeux dans la phase organique recyclée issue de la première étape d'hydroreformage et de mieux gérer l'exothermicité générée par les réactions, tout en minimisant le recyclage de tout ou partie de la phase organique issue de l'hydroreformage afin de minimiser les coûts d'investissements ainsi que les coûts opératoires.

- 15       La phase organique recyclée dans ladite première étape d'hydroreformage, et issue de cette étape, sert également à abaisser la masse volumique de la bio-huile partiellement désoxygénée produite au cours de cette première étape, ce qui facilite le dégagement de phase de la bio-huile partiellement désoxygénée et de la phase aqueuse en sortie d'hydroreformage. Cette séparation qui s'effectue aisément lors du refroidissement du mélange réactionnel est un autre avantage que procure la présence de la phase organique recyclée dans le mélange réactionnel de la première étape d'hydroreformage.

- 25       La présence de la phase organique recyclée dans le mélange réactionnel tend à expulser l'eau de ladite phase organique, la teneur en eau étant ainsi aussi réduite que possible, ce qui est favorable à l'utilisation de ladite phase organique comme combustible industriel ou comme charge pour des étapes ultérieures d'hydrotraitement/hydrocraquage. Ainsi, ladite phase organique issue de la première étape d'hydroreformage contient moins de 5 % poids d'eau, de préférence moins de 2 %.

30

#### Consommation d'hydrogène

- Au cours de la première étape d'hydroreformage, un reformage interne de la bio-huile en oxydes de carbone et hydrogène s'effectue avec un rendement relativement élevé en hydrocarbures et une consommation relative basse d'hydrogène. La consommation d'hydrogène est donc modérée au cours de la première étape d'hydroreformage et la production interne d'hydrogène par hydroreformage permet d'opérer le procédé avec une consommation d'hydrogène externe très limitée.
- 35

Une partie de l'hydrogène nécessaire à la réaction dans la première étape d'hydroreformage est générée en interne, à priori à partir de l'eau présente dans la bio-huile, en hydroreformant une portion de la bio-huile, de telle manière qu'une partie significative de l'oxygène est libérée sous forme de dioxyde de carbone, et le besoin net en hydrogène est largement inférieur que dans le cas du procédé d'hydrodésoxygénation directe. L'autre partie de l'hydrogène nécessaire à la réaction est d'origine externe. Typiquement, la consommation d'hydrogène au cours de la première étape d'hydroreformage est inférieure à environ 2 % poids de la masse de la bio-huile introduite dans le réacteur, et l'émission correspondante de CO<sub>2</sub> pour la produire est bien moindre que dans le cas de procédés de type hydrodésoxygénation (HDO), avec une consommation d'au moins 4 ou 5 % poids d'hydrogène externe (selon la teneur en oxygène de la charge).

L'hydrogène d'origine externe peut avantageusement être fourni à partir de ressources fossiles, par gazéification/oxydation partielle ou par reformage à la vapeur, par reformage à la vapeur de la bio-huile elle-même (bien que cela implique une perte d'efficacité énergétique du carbone), par reformage à la vapeur du méthane produit et des fractions de gaz légers et/ou de fractions comprenant des composés oxygénés légers issues de la première étape d'hydroreformage ou de l'étape ultérieure d'hydrotraitement/hydrocraquage. Il est également possible de faire réagir le CO récupéré avec l'eau produite pour obtenir de l'hydrogène au moyen de la réaction connue de conversion du gaz à l'eau par "water gas shift" selon la terminologie anglo-saxonne (WGS). Ainsi, le procédé global, depuis la biomasse jusqu'au produit hydrocarboné final, pourrait être auto-suffisant en hydrogène.

La mise en œuvre de première étape d'hydroreformage dans les conditions revendiquées et en particulier de part le fonctionnement en lit bouillonnant combiné avec l'ajout d'un catalyseur complémentaire dit slurry ou entraîné et avec les conditions opératoires utilisées, présente donc les avantages suivants :

- l'apport catalytique est augmenté par l'ajout d'un deuxième catalyseur dispersé en complément du catalyseur supporté d'hydroreformage et permet d'améliorer les performances du procédé selon l'invention en permettant la production d'un effluent hydrocarboné stable et incorporable au pool carburant, à partir d'une charge comprenant au moins une bio-huile non prétraitée, comprenant une teneur en oxygène inférieure à 5% et de préférence inférieure à 1% poids et une teneur en eau inférieure à 0,1% poids par rapport à la masse totale dudit effluent hydrocarboné, sans formation significative de coke ou de polymères de bio-huile, avec de faibles vitesses de désactivation du premier catalyseur d'hydroreformage, des taux de conversion améliorés et une consommation en hydrogène réduite.

- tout le volume liquide non accessible par la seule utilisation d'un catalyseur conventionnel d'hydroreformage dit non entraîné et aussi tout volume inter-granulaire du lit catalytique est utilisé.

- le problème des limitations diffusionnelles est évité par l'utilisation d'un deuxième catalyseur dit entraîné, complémentaire, de granulométrie réduite par rapport au premier catalyseur d'hydroreformage dit non entraîné.

Par ailleurs,

- la bio-huile est stabilisée de manière à pouvoir être ensuite raffinée sans risque de formation de coke, elle est désoxygénée à un degré suffisant pour la rendre miscible avec des charges typiques d'hydrotraitement en raffinerie issue de coupes pétrolières,

5 - la teneur en oxygène dans la bio-huile est réduite, de telle manière que les besoins en hydrogène au cours d'un hydrotraitement en raffinerie soient fortement réduits, à un niveau adapté aux procédés conventionnels d'hydrotraitement/hydrocraquage de produits pétroliers

-de l'hydrogène est généré en interne à partir de l'eau présente par hydroreformation d'une portion de la bio-huile, de telle manière que la majeure partie de l'oxygène soit libérée préférentiellement sous forme de dioxyde de carbone et que les besoins nets en hydrogène externe soient limités

10 - le produit est essentiellement exempt d'eau, l'eau résiduelle formant une phase séparée

- la corrosivité du produit est fortement réduite dans la mesure où la majeure partie des acides organiques sont convertis ou passent dans la phase aqueuse

15 - des acides carboxyliques légers tels que l'acide acétique présent dans la bio-huile brute peuvent être récupérés dans la phase aqueuse et être valorisés en tant que sous-produits présentant une valeur

- seule une quantité modérée d'hydrocarbures gazeux, essentiellement du méthane, se forme

- le rendement pondéral en hydrocarbures est supérieur à celui obtenu par hydro-désoxygénation directe

20 - les conditions opératoires sont relativement modérées et la vitesse spatiale horaire est élevée (temps de séjour plus court par rapport aux procédés d'hydro-désoxygénation classiques) en mode continu. Outre l'augmentation du rendement en hydrocarbures et les besoins réduits en hydrogène, le but est de réduire à la fois les coûts d'investissement et de fonctionnement pour valoriser les bio-huiles en vue de produire une source renouvelable de produits chimiques et de carburants pour le transport à partir de biomasse lignocellulosique entière.

25

#### Étape d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage

Ladite phase organique comprenant au moins ladite bio-huile partiellement désoxygénée de l'effluent issu de la première étape d'hydroreformation contient encore une teneur importante en oxygène. Il ne s'agit donc pas d'un hydrocarbure pur et elle nécessite par conséquent un traitement ultérieur si le but est de la convertir en un produit hydrocarboné de qualité carburant pour le transport routier, aérien ou maritime. Dans le cas d'une valorisation pour le transport maritime, seule une étape d'hydrotraitement dans des conditions douces peut avantageusement être mise en œuvre.

30 Selon une variante, au moins une partie de ladite phase organique, de préférence débarrassée dudit deuxième catalyseur par au moins une étape de séparation liquide / solide, et comprenant au moins ladite bio-huile partiellement désoxygénée de l'effluent issue de la première étape d'hydroreformation

35

est soumise à une deuxième étape d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage. Ladite deuxième étape d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage opère avantageusement en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage, à une température supérieure à 200°C, à une pression comprise entre 2 MPa et 25 MPa et à une vitesse spatiale horaire comprise entre 0,1 h<sup>-1</sup> et 20 h<sup>-1</sup>.

Ladite deuxième étape d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage permet la production d'un effluent hydrocarboné.

Au moins une partie de ladite phase organique de l'effluent issue de la première étape d'hydroreformage peut éventuellement être introduite dans ladite deuxième étape d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage en mélange avec une charge d'origine fossile. Ladite charge d'origine fossile comporte de préférence au moins 20 % volume de composés dont le point d'ébullition est supérieur à 250°C et de manière préférée, au moins 50 % volume de composés dont le point d'ébullition est supérieur à 350°C. Ladite charge d'origine fossile est avantageusement choisie parmi les distillats atmosphériques, les distillats sous vide, tels que par exemple des distillats issus de la distillation directe de brut ou d'unités de conversion telles que des unités de craquage catalytique fluide, de cokéfaction ou de viscoréduction, les charges issues d'unités d'extraction d'aromatiques pour huiles lubrifiantes de base ou du déparaffinage au solvant d'huiles lubrifiantes de base, de distillats issus de procédés d'hydrotraitement et/ou d'hydroconversion de résidus provenant de l'hydroconversion en lit fixe ou en lit mobile ou en lit bouillonnant ou en lit à suspension de résidus atmosphériques et/ou de résidus sous vide et/ou d'huiles désasphaltées obtenues à partir de tout procédé de désasphaltage au solvant utilisant des solvants légers, et les huiles désasphaltées, ou un mélange quelconque des charges mentionnées ci-avant. La liste ci-dessus n'est pas limitative. La teneur en insolubles n-C7 de la charge globale est généralement inférieure à 5000 ppm, de préférence inférieure à 1000 ppm et de préférence encore inférieure à 200 ppm.

### Hydrotraitement

Dans un mode de réalisation préféré, ladite deuxième étape est une étape d'hydrotraitement opérant en présence d'un catalyseur hétérogène et d'hydrogène à une température comprise entre 250 et 450°C, de préférence entre 300 et 400°C, de manière préférée entre 320 et 380°C, à une pression comprise entre 2 MPa et 25 MPa, de préférence entre 5 MPa et 20 MPa et à une vitesse spatiale horaire comprise entre 0,1 h<sup>-1</sup> et 20 h<sup>-1</sup> et de préférence entre 0,5 h<sup>-1</sup> et 5 h<sup>-1</sup> et avec une quantité totale d'hydrogène mélangé à la charge (y compris la consommation chimique et la quantité recyclée) telle que le rapport volumique hydrogène/hydrocarbure est compris entre 100 et 3000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> et de préférence entre 100 et 1000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>.

Ledit catalyseur d'hydrotraitement comprend avantageusement une phase active comprenant au moins un métal du groupe 6 choisi parmi le molybdène et le tungstène seul ou en mélange, de préférence associé à au moins un métal des groupes 8 à 10, choisis parmi le nickel et le cobalt, seul ou en mélange et un support choisi dans le groupe constitué d'alumine, de silice, de silice-alumine, de

magnésie, d'argiles et de mélanges d'au moins deux de ces minéraux. Ledit support peut en outre contenir d'autres composés tels que, par exemple, des oxydes choisis dans le groupe constitué de l'oxyde de bore, la zircone, l'oxyde de titane, l'anhydride phosphorique. De manière préférée, ledit support est constitué d'alumine, et de préférence encore de l'alumine [eta], [thêta], [delta] ou [gamma].

5 La quantité totale d'oxydes de métaux du groupe 6 et des groupes 8 à 10 dans le catalyseur mis en œuvre est avantageusement comprise entre 5 et 40 % poids, de préférence entre 6 et 30 % poids par rapport à la masse totale de catalyseur. Dans le cas où ledit catalyseur comprend du nickel, la teneur en oxyde de nickel est avantageusement comprise entre 0,5 et 12 % poids et de préférence entre 1 et 10 % poids. Dans le cas où le catalyseur comprend du molybdène, la teneur en oxyde de molybdène est avantageusement comprise entre 1 et 35 % poids d'oxyde de molybdène ( $\text{MoO}_3$ ) et de préférence entre 5 et 30 % poids d'oxyde de molybdène, ces pourcentages étant exprimés en % poids par rapport à la masse totale de catalyseur. Un catalyseur NiMo, NiW ou CoMo est de préférence mis en œuvre.

15 Ledit catalyseur utilisé dans la deuxième étape d'hydrotraitement peut aussi avantageusement contenir au moins un élément dopant choisi parmi le phosphore et/ou le bore. Ledit élément peut avantageusement être introduit dans la matrice ou, de préférence, déposé sur le support. Il est également possible de déposer du silicium sur le support, seul ou avec du phosphore et/ou du bore. La teneur d'oxyde dans ledit élément est avantageusement inférieure à 20 %, de préférence inférieure à 10 % par rapport à la masse totale de catalyseur.

20 Les métaux des catalyseurs mis en œuvre dans la deuxième étape d'hydrotraitement de la méthode selon l'invention peuvent être des métaux ou des phases métalliques sulfurés.

#### *Hydrocraquage : hydrocraquage doux et hydrocraquage haute pression*

25 Dans un autre mode de réalisation préféré, ladite deuxième étape est une étape d'hydrocraquage opérant avantageusement à une pression comprise entre 2 MPa et 25 MPa, à une température comprise entre 250 et 480 °C, à une vitesse spatiale horaire comprise entre  $0,1 \text{ h}^{-1}$  et  $20 \text{ h}^{-1}$ , et avec une quantité totale d'hydrogène mélangé à la charge (y compris la consommation chimique et la quantité recyclée) telle que le rapport volumique hydrogène/hydrocarbure est compris entre 80 et  $5000 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ . De préférence, au moins une partie de ladite phase organique de l'effluent issue de la première étape d'hydroreformage est soumise à une deuxième étape d'hydrocraquage en présence d'un catalyseur hétérogène et d'hydrogène.

Ladite deuxième étape d'hydrocraquage peut avantageusement être mise en œuvre en une ou en deux étapes selon les méthodes connues de l'homme du métier.

35 Selon un mode de réalisation préféré, ladite deuxième étape d'hydrocraquage est un hydrocraquage doux. Dans ce cas, ladite deuxième étape d'hydrocraquage donne lieu à une conversion nette de produits dont le point d'ébullition est inférieur à 375 °C est avantageusement comprise entre 5 et 50 % poids, avantageusement entre 10 et 45 % poids.

Ladite deuxième étape d'hydrocraquage doux opère avantageusement à une pression comprise entre 2 MPa et 12 MPa (290-1740 psi), de préférence entre 2 et 10 MPa (290-1450 psi), de manière préférée entre 4 et 9 MPa (580-1305 psi) et de manière plus préférée entre 3 et 7 MPa (435-1015 psi), à une température comprise entre 350 et 450 °C, à une vitesse spatiale horaire comprise entre 0,2 h<sup>-1</sup> et environ 5 h<sup>-1</sup> et avec une quantité totale d'hydrogène mélangé à la charge (y compris la consommation chimique et la quantité recyclée) telle que le rapport volumique hydrogène/hydrocarbure est compris entre 100 et 2000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, de manière préférée entre 200 et 1500 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>.

5 Selon un mode de réalisation préféré, ladite deuxième étape d'hydrocraquage est un hydrocraquage dit haute pression. Dans ce cas, les conditions opératoires mises en œuvre dans le procédé selon l'invention permettent d'atteindre des conversions de produits dont le point d'ébullition est inférieur à 340 °C, de préférence inférieur à 370 °C, supérieures à 10 % et plus, de préférence comprises entre 20 et 95 %, de préférence encore entre 50 et 95 %.

15 Ladite deuxième étape d'hydrocraquage dit haute pression opère avantageusement en présence d'hydrogène, à une température comprise entre 250 et 480 °C, de manière préférée entre 320 et 450 °C, de manière plus préférée entre 330 et 435 °C, à une pression comprise entre 5 MPa et 20 MPa (725-2900 psi), la vitesse spatiale horaire étant comprise entre 0,1 h<sup>-1</sup> et 6 h<sup>-1</sup>, de manière préférée entre 0,2 h<sup>-1</sup> et 3 h<sup>-1</sup>, et avec une quantité d'hydrogène introduite est telle que le rapport volumique hydrogène/hydrocarbure est compris entre 100 et 2000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>.

20 Selon un mode de réalisation très préféré, ladite deuxième étape est une étape d'hydrotraitement suivie d'une étape d'hydrocraquage d'au moins une partie de la phase organique de l'effluent issu de la première étape d'hydroreformage.

L'étape d'hydrotraitement en amont de l'étape d'hydrocraquage permet de réduire les hétéroatomes potentiellement nocifs pour le(s) catalyseur(s) d'hydrocraquage. L'étape d'hydrotraitement est réalisée en présence d'un catalyseur d'hydrorafinage classique connu de l'homme du métier.

30 Ladite deuxième étape d'hydrotraitement et/ou l'hydrocraquage peuvent avantageusement être réalisées dans un réacteur à lit fixe, dans un réacteur à lit mobile, dans un réacteur à lit bouillonnant, ou dans un réacteur à suspension (slurry). Il est possible d'utiliser un seul catalyseur ou plusieurs catalyseurs différents, simultanément ou successivement, dans le cas d'un réacteur à lit fixe.

Les catalyseurs d'hydrocraquage mis en œuvre dans la deuxième étape d'hydrocraquage sont des catalyseurs d'hydrocraquage classiques et connus de l'homme du métier.

35 Le catalyseur d'hydrocraquage comporte de préférence au moins un métal des groupes 8 à 10 choisi parmi le Ni et/ou le Co, et au moins un métal du groupe 6 choisi parmi le Mo et/ou le W, sur un support en silice-alumine et/ou en zéolite.

D'autres catalyseurs conventionnels comportent une zéolite Y de type FAU, un support amorphe (généralement de l'alumine) et au moins un métal ou composé métallique ayant une fonction hydro-

déshydrogénante (généralement au moins un métal du groupe 6 et des groupes 8 à 10, de préférence au moins un métal du groupe 6 et au moins un métal non noble des groupes 8 à 10).

5 Avant l'injection de la charge, les catalyseurs mis en œuvre dans le procédé selon la présente invention sont de préférence soumis à un traitement préalable de sulfuration afin de transformer, au moins en partie, les espèces oxydes en sulfures avant leur mise en contact avec la charge à traiter. Le traitement d'activation par sulfuration est connu de l'homme de l'art et peut être réalisé à l'aide de toute méthode déjà décrite dans la littérature, soit *in situ*, c'est-à-dire dans le réacteur, soit *ex situ*.

10 L'effluent hydrocarboné obtenu à l'issue de la deuxième étape d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage est un effluent hydrocarboné liquide complètement désoxygéné. Ledit effluent liquide hydrocarboné comprend une teneur en composés hydrocarbonés avantageusement supérieure à 98 % poids et de préférence supérieure à 98,9% poids. Ledit effluent comprend également avantageusement moins de 1 % poids d'oxygène et moins de 0,1 % poids d'eau par rapport à la masse totale dudit effluent.

15 Le pouvoir calorifique supérieur (PCS) dudit effluent liquide hydrocarboné est d'environ 45 MJ/kg, ce qui est comparable à celui du diesel. Le point final d'ébullition dudit effluent liquide hydrocarboné, mesuré par distillation simulée par chromatographie en phase gazeuse, selon la méthode ASTM D2887 par exemple, est inférieur à environ 500 °C, de préférence inférieur à 450 °C.

20 Le rendement global en effluent liquide hydrocarboné obtenu à l'issue de la deuxième étape d'hydrotraitement et/ou hydrocraquage par rapport à la biomasse sèche est avantageusement compris entre 10 et 48% poids et de préférence entre 10 et 40% poids. La consommation d'hydrogène au cours de la seconde étape est de préférence inférieure à 2 % poids par rapport à la masse de bio-huile introduite. Ceci équivaut à une consommation d'hydrogène au cours de la seconde étape est de préférence inférieure à 4 % poids par rapport à la masse d'effluent organique envoyé à ladite deuxième étape.

25 Ledit effluent liquide hydrocarboné issu de la deuxième étape d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage subit avantageusement une étape de distillation pour obtenir au moins une coupe bouillant à une température comprise entre 150 et 370 °C. Ladite coupe est incorporable aux bases carburant gazole et kérosène.

30 De préférence, ledit effluent liquide hydrocarboné issu de la deuxième étape d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage n'est pas recyclé dans ladite première étape d'hydroreformage.

#### Description de la figure

35 La figure 1 représente schématiquement le procédé selon l'invention dans le cas où le deuxième catalyseur slurry est mélangé préalablement avec la charge comprenant au moins la bio-huile avant d'être introduit dans la première étape d'hydroreformage. La figure 1 illustre également le cas où l'effluent issu de l'étape d'hydroreformage est envoyé dans une deuxième étape d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage pour produire des distillats moyens.

Le deuxième catalyseur slurry ou le précurseur dudit catalyseur est introduit via la conduite (2) et dispersé dans une zone (A) dans la charge comprenant au moins la bio-huile issue de la pyrolyse rapide de la biomasse qui est introduite via la conduite (1). La charge comprenant ledit deuxième catalyseur ou précurseur de catalyseur est ensuite envoyé via la conduite (3) dans la première étape d'hydroreformage (B) qui produit au moins un effluent (4) qui est envoyé dans une étape de séparation gaz/liquide (C) à l'issue de laquelle une phase gazeuse est séparée via la conduite (5) et un effluent liquide (6). Ledit effluent liquide contient une phase aqueuse et une phase organique et également ledit deuxième catalyseur slurry distribué dans l'une et l'autre des phase aqueuse et organique. Lesdites phases aqueuse et organique sont ensuite séparées dans une étape de décantation (D). La phase aqueuse comprenant également ledit deuxième catalyseur slurry est récupéré dans la conduite (7) et une phase organique contenant également ledit deuxième catalyseur slurry est récupéré dans la conduite (9). La phase aqueuse (7) et une phase organique (9) contenant toutes les deux le deuxième catalyseur slurry sont respectivement envoyées séparément dans des zones (E) et (F) de séparation liquide/solide de manière à récupérer respectivement dans les conduites (8) et (10) ledit deuxième catalyseur slurry usé qui est collecté dans une zone (G) de mélange dudit catalyseur usé. Au moins une partie dudit deuxième catalyseur slurry usé est recyclé via les conduite (11) et (13) dans l'étape d'hydroreformage (A) et l'autre partie est purgée via la conduite (12). Une partie de la phase organique contenant encore ledit deuxième catalyseur slurry est également recyclé via la conduite (16) dans l'étape d'hydroreformage (A). Une phase aqueuse et une phase organique débarrassées du deuxième catalyseur slurry sont respectivement récupérées à l'issue des zones de séparation (E) et (F) dans les conduites (14) et (15). Au moins une partie de la phase organique débarrassée du deuxième catalyseur slurry usé est recyclé via la conduite (17) dans l'étape d'hydroreformage (A). L'autre partie de ladite phase organique débarrassée du deuxième catalyseur slurry usé est envoyé dans la deuxième étape d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage (H) pour obtenir un effluent hydrocarboné dans la conduite (18). Ledit effluent hydrocarboné est ensuite envoyé dans une zone (I) de séparation pour récupérer au moins une coupe de point ébullition compris entre 150 et 370°C dans la conduite (19).

Les exemples ci-dessous illustrent l'invention sans en limiter la portée.

### 30 Exemples

Les expériences ont été conduites avec une bio-huile obtenue par pyrolyse rapide de mélanges de bois dur. Les conditions opératoires de la pyrolyse rapide sont : une température de 500°C et un temps de séjour des vapeurs de l'ordre de la seconde. Le tableau 1 ci-après présente les données obtenues suite à l'analyse de cette bio-huile.

35

Tableau 1 : Analyse de la bio-huile

Masse volumique à 20 °C, g/cm <sup>3</sup>	1,21
Viscosité cinématique à 20 °C, mm <sup>2</sup> /s	182,6
pH	2,5
Pouvoir calorifique supérieur, MJ/kg <sup>a</sup>	18,03
Pouvoir calorifique inférieur, MJ/kg <sup>b</sup>	16,46
Teneur en eau, % masse	20,7
Lignine pyrolytique, % masse	19,0
Carbone, % masse	43,9
Hydrogène, % masse	7,39
Azote, % masse	<0,05
Oxygène, % masse	47,3
Soufre (ppm)	92
MCCRT, % masse	21

<sup>a</sup> Le Pouvoir Calorifique Supérieur (PCS) est mesuré avec une bombe calorimétrique,

<sup>b</sup> le Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI) est calculé au moyen de l'équation suivante :  $PCI (J/g) = PCS (J/g) - 218,13 * \%H (\% \text{ poids})$

5

Exemple 1 : Préparation des catalyseurs d'hydroreformage supportés non entraînés C1 et catalyseur entraîné ou slurry C2.

Le catalyseur C1 est de formulation NiMo/ $\delta$ -alumine. Le support est une alumine de transition de structure delta et se présente sous forme d'extrudés trilobés. Les teneurs cibles pour ce catalyseur sont respectivement 7,6 %poids d'oxyde de nickel et 7,5 %poids pour de trioxyde de molybdène. Le protocole de synthèse consiste à réaliser une imprégnation à sec d'une solution d'heptamolybdate d'ammonium et de nitrate de nickel. Les concentrations des précurseurs dans la solution sont ajustées de manière à déposer sur le support les teneurs pondérales en métaux. Le solide est ensuite laissé à maturer à température ambiante durant 12 heures dans une enceinte saturée en eau, puis séché en étuve à 120°C sous air durant 3 heures. Finalement, le solide est calciné à 500°C durant 2 heures sous flux d'air (à un débit de 1 L/h/g de catalyseur).

10

15

Le catalyseur slurry C2 est un catalyseur supporté sur charbon actif en poudre fourni par la société Norit (Activated Carbon Norit® SX plus ; surface BET d'environ 1100 cm<sup>2</sup>/g). Ce support a une granulométrie globalement inférieure à 100 µm (80% inférieurs à 90 microns). Ce catalyseur C2 est obtenu par imprégnation à sec d'une solution aqueuse contenant les précurseurs de nickel et de chrome. Le volume de solution est égal au volume de reprise en eau du support (c'est-à-dire le volume d'eau maximum pouvant pénétrer dans sa porosité). Les concentrations en précurseurs de nickel et chrome en solution sont déterminées de manière à obtenir les teneurs cibles sur le catalyseur final : 10 %poids de nickel et 5%poids de chrome. Après imprégnation de cette solution aqueuse, le catalyseur est laissé à maturer à température ambiante pendant 4 heures dans une enceinte saturée en eau, puis séché en étuve à 70°C sous air pendant 3 heures et enfin subit un traitement thermique à 300°C pendant 3 heures sous azote (à un débit de 1,5 L/h/g de catalyseur).

Les catalyseurs C1 et C2 sont activés par réduction ex-situ. Les catalyseurs sont réduits dans une cellule de réduction à 400°C pour le catalyseur C1 et 300°C pour C2 pendant 3 h sous 30 NL/h d'hydrogène. Le catalyseur C1 est introduit, en sac à gant sous inerte, pour être transférés dans le panier lequel est placé dans le réacteur autoclave (batch). Le catalyseur C2 est introduit, en sac à gant sous inerte, et introduit dans le réacteur.

Exemple 2 (non-conforme) : Production d'un liquide hydrocarboné à partir d'une bio-huile non prétraitée dans un réacteur triphasique fonctionnant en lit bouillonnant contenant uniquement le catalyseur supporté C1 et opérant avec un taux de recycle de 1.

Cet exemple illustre la production d'un liquide hydrocarboné à partir d'une charge bio-huile non prétraitée avec les caractéristiques décrites dans le tableau 1 en mélange avec une phase liquide organique issue de la première étape d'hydroreformation selon un ratio 1:1 (phase liquide organique : bio-huile) simulant un taux de recycle de 1, dans un réacteur triphasique fonctionnant en lit bouillonnant contenant uniquement le catalyseur supporté C1.

15 g du catalyseur C1 préparé selon l'exemple 1 sont utilisés pour traiter 100 g de charge (mélange bio-huile / phase liquide organique). Le réacteur est mis sous pression avec hydrogène pour atteindre la cible de 14 MPa à la température de l'essai, puis graduellement chauffé sous agitation à 330°C et maintenu à cette température pendant 3 heures. Le réacteur est ensuite rapidement refroidi et ramené à la température ambiante.

L'effluent gaz est collecté et comptabilisé. Les phases composant l'effluent liquide sont séparées et récupérées. La structure de rendements de phase organique, phase aqueuse et phase gaz est la suivante : 71,3 %poids, 22,8 %poids et 6,8%poids par rapport à la charge.

La densité de la phase organique obtenue est de 0,950 à 15°C et l'analyse de la phase organique par la méthode du Micro Conradson Carbon Residue Test (CCR) définie par la norme NF EN ISO 10370 ou ASTM D4530 est de 4,0 %poids. La phase organique contient 0,98%poids d'eau dissout

déterminé par dosage Karl-Fischer. La consommation en hydrogène est de 0,84 %poids par rapport à la charge ce qui représente 1,7 %poids par rapport à la bio-huile fraîche de la charge.

Exemple 3 (selon l'invention) : Production d'un liquide hydrocarboné à partir d'une bio-huile non prétraitée dans un réacteur triphasique fonctionnant en lit bouillonnant contenant à la fois le catalyseur supporté C1 et le catalyseur slurry C2 et opérant avec un taux de recycle de 1.

Cet exemple illustre la production d'un liquide hydrocarboné à partir d'une charge bio-huile non prétraitée avec les caractéristiques décrites dans le tableau 1 en mélange avec une phase liquide organique issue de la première étape d'hydroreformage selon un ratio 1:1 (phase liquide organique:bio-huile) simulant un taux de recycle de 1, dans un réacteur triphasique fonctionnant en lit bouillonnant contenant à la fois le catalyseur supporté C1 et le catalyseur slurry C2.

14,9 g du catalyseur C1 et 0,1 g de catalyseur C2 préparés selon l'exemple 1 sont utilisés pour traiter 100 g de charge (mélange bio-huile / phase liquide organique). Le réacteur est mis sous pression avec hydrogène pour atteindre la cible de 14 MPa à la température de l'essai, puis graduellement chauffé sous agitation à 330°C et maintenu à cette température pendant 3 heures. Le réacteur est ensuite rapidement refroidi et ramené à la température ambiante.

L'effluent gaz est collecté et comptabilisé. Les phases composant l'effluent liquide sont séparées et récupérées. La structure de rendements de phase organique, phase aqueuse et phase gaz est la suivante : 68,6 %poids, 25,1 %poids et 7,3 %poids par rapport à la charge.

La densité de la phase organique obtenue est de 0,937 à 15°C et le CCR de la phase organique est de 3,5 %poids. La phase organique contient 0,7 %poids d'eau dissout déterminé par dosage Karl-Fischer. La consommation en hydrogène est de 1,0 %poids par rapport à la charge ce qui représente 2,0 %poids par rapport à la bio-huile fraîche de la charge.

En comparaison avec l'exemple 2 non-conforme dans lequel seul le catalyseur supporté C1 est mis en œuvre, une plus forte consommation d'hydrogène et une plus faible densité de la phase organique sont obtenues avec l'ajout de catalyseur slurry C2, signe d'un plus fort niveau d'hydrogénation. La teneur en MCCRT est aussi plus faible avec la présence de catalyseur slurry C2 ce qui démontre une stabilité accrue de ces effluents i.e. une prédisposition à la formation de coke / polymérisation réduite. Le plus fort rendement en phase aqueuse est le résultat d'une plus haute performance de hydrodésoxygénation catalytique de la bio-huile.

Exemple 4 (selon l'invention) : Production d'un liquide hydrocarboné à partir d'une bio-huile non prétraitée dans un réacteur triphasique fonctionnant en lit bouillonnant contenant à la fois le catalyseur supporté C1 et le catalyseur slurry C2 et avec un taux de recycle de 2

Cet exemple illustre la production d'un liquide hydrocarboné à partir d'une charge bio-huile non prétraité avec les caractéristiques décrites dans le tableau 1 en mélange avec une phase liquide

organique issue de la première étape d'hydroreformage selon un ratio 2:1 (phase liquide organique : bio-huile) simulant un taux de recycle de 2, dans un réacteur triphasique fonctionnant en lit bouillonnant contenant à la fois le catalyseur supporté C1 et le catalyseur slurry C2.

5 14,9 g du catalyseur C1 et 0,1 g de catalyseur C2 préparés selon l'exemple 1 sont utilisés pour traiter 150 g de charge (mélange bio-huile / phase liquide organique). Le réacteur est mis sous pression avec hydrogène pour atteindre la cible de 14 MPa à la température de l'essai, puis graduellement chauffé sous agitation à 330°C et maintenu à cette température pendant 3 heures. Le réacteur est ensuite rapidement refroidi et ramené à la température ambiante.

10 L'effluent gaz est collecté et comptabilisé. Les phases composant l'effluent liquide sont séparées et récupérées. La structure de rendements de phase organique, phase aqueuse et phase gaz est la suivante : 66,3 %poids, 27,0 %poids et 7,5 %poids par rapport à la charge.

15 La densité de la phase organique obtenue est de 0,926 à 15°C et le CCR de la phase organique est de 3,0 %poids. La phase organique contient 0,5 %poids d'eau dissout déterminé par dosage Karl-Fischer. La consommation en hydrogène est de 0,8 %poids par rapport à la charge ce qui représente 2,3 %poids par rapport à la bio-huile fraîche de la charge.

20 En comparaison avec l'exemple 3 selon l'invention opérant dans les mêmes conditions à la différence près que le taux de recycle est égale à 1, une plus forte consommation d'hydrogène par rapport à la bio-huile et une plus faible densité de la phase organique sont obtenues avec un équivalent au taux de recycle de 2, signe d'un plus fort niveau d'hydrogénation de la bio-huile. La teneur en CCR est aussi plus faible ce qui démontre une stabilité accrue de ces effluents i.e. une prédisposition à la formation de coke / polymérisation réduite. Le plus fort rendement en phase aqueuse est le résultat d'une plus haute performance de hydrodésoxygénation catalytique de la bio-huile.

25 Exemple 5 (non-conforme) : Production d'un liquide hydrocarboné à partir d'une bio-huile non prétraitée dans un réacteur triphasique fonctionnant en lit bouillonnant contenant à la fois le catalyseur supporté C1 et le catalyseur slurry C2 avec un taux de recycle de 1 à une température de 400°C.

30 Cet exemple illustre la production d'un liquide hydrocarboné à partir d'une charge bio-huile non prétraité avec les caractéristiques décrites dans le tableau 1 en mélange avec une phase liquide organique issue de la première étape d'hydroreformage selon un ratio 1:1 (phase liquide organique : bio-huile) simulant un taux de recycle de 1, dans un réacteur triphasique fonctionnant en lit bouillonnant contenant à la fois le catalyseur supporté C1 et le catalyseur slurry C2 opérant à une température de 400°C.

35 14,9 g du catalyseur C1 et 0,1 g de catalyseur C2 préparés selon l'exemple 1 sont utilisés pour traiter 100 g de charge (mélange bio-huile / phase liquide organique). Le réacteur est mis sous pression avec hydrogène pour atteindre la cible de 14 MPa à la température de l'essai, puis

graduellement chauffé sous agitation à 400°C et maintenu à cette température pendant 3 heures. Le réacteur est ensuite rapidement refroidi et ramené à la température ambiante.

5 L'effluent gaz est collecté et comptabilisé. Les phases composant l'effluent liquide sont séparées et récupérées. La structure de rendements de phase organique, phase aqueuse et phase gaz est la suivante : 57,8 %poids, 30,0 %poids et 13,8 %poids par rapport à la charge.

La densité de la phase organique obtenue est de 0,973 à 15°C et le CCR de la phase organique est de 5,0 %poids. La phase organique contient 0,45 %poids d'eau dissout déterminé par dosage Karl-Fischer. La consommation en hydrogène est de 1,5 %poids par rapport à la charge ce qui représente 3,0 %poids par rapport à la bio-huile fraîche de la charge.

10 En comparaison avec l'exemple 3, le rendement des effluents aqueux et gazeux augment en détriment du rendement en phase organique en conséquence d'un craquage thermique exacerbé. Cela résulte aussi dans l'augmentation de la consommation d'hydrogène. En comparaison avec l'exemple 3, la phase organique produite à 400°C présente une densité et une teneur en CCR plus élevés signes de polymérisation / instabilité des produits.

15

Exemple 6 (non-conforme) : Production d'un liquide hydrocarboné à partir d'une bio-huile non prétraitée dans un réacteur triphasique fonctionnant en lit bouillonnant contenant à la fois le catalyseur supporté C1 et le catalyseur slurry C2 avec un taux de recycle de 6.

20 Cet exemple illustre la production d'un liquide hydrocarboné à partir d'une charge bio-huile non prétraité avec les caractéristiques décrites dans le tableau 1 en mélange avec une phase liquide organique issue de la première étape d'hydroreformage selon un ratio 6:1 (phase liquide organique : bio-huile) simulant un taux de recycle de 6, dans un réacteur triphasique fonctionnant en lit bouillonnant contenant à la fois le catalyseur supporté C1 et le catalyseur slurry C2.

25 14,9 g du catalyseur C1 et 0,1 g de catalyseur C2 préparés selon l'exemple 1 sont utilisés pour traiter 350 g de charge (mélange bio-huile / phase liquide organique). Le réacteur est mis sous pression avec hydrogène pour atteindre la cible de 14 MPa à la température de l'essai, puis graduellement chauffé sous agitation à 330°C et maintenu à cette température pendant 3 heures. Le réacteur est ensuite rapidement refroidi et ramené à la température ambiante.

30 L'effluent gaz est collecté et comptabilisé. Les phases composant l'effluent liquide sont séparées et récupérées. La structure de rendements de phase organique, phase aqueuse et phase gaz est la suivante : 69,7 %poids, 23,5 %poids et 7,1 %poids par rapport à la charge.

35 La densité de la phase organique obtenue est de 0,944 à 15°C et le CCR de la phase organique est de 3,8 %poids. La phase organique contient 0,8 %poids d'eau dissout déterminé par dosage Karl-Fischer. La consommation en hydrogène est de 0,3 %poids par rapport à la charge ce qui représente 1,8 %poids par rapport à la bio-huile fraîche de la charge.

En comparaison avec l'exemple 3 et 4 selon l'invention, une plus forte densité de la phase organique est obtenue pour une consommation en hydrogène similaire, signe d'un plus faible niveau d'hydrogénation de la bio-huile avec un équivalent au taux de recycle de 6. La teneur en CCR est aussi plus forte signe d'une stabilité réduite de ces effluents i.e. une prédisposition à la formation de coke / polymérisation plus importante. Le plus faible rendement en phase aqueuse est le résultat d'une performance plus basse en hydro désoxygénation catalytique de la bio-huile en conséquence d'un temps de contact avec le catalyseur plus faible à ce taux de recycle élevée.

Les résultats des exemples 2 à 6 sont récapitulés dans le tableau 2.

Tableau 2 – récapitulatif des résultats expérimentaux présenté dans les exemples 2 à 6

Exemple		2	3	4	5	6
		Non conforme	Selon l'invention	Selon l'invention	Non conforme	Non conforme
COP	P	139	139	139	139	139
	T	330	330	330	400	330
Catalyseur	C1	15	14,9	14,9	14,9	14,9
	C2	0	0.10	0.10	0.10	0.10
Charge	masse Bio-huile	50	50	50	50	50
	masse Phase organique	50	50	100	50	300
	taux recycle	1	1	2	1	6
Effluent	densité Phase organique	0.950	0.937	0.926	0.973	0.944
	CCR Phase organique	4.0	3.5	3.0	5.0	3.8
	Eau Phase organique	0.98	0.7	0.5	0.45	0.8
Performance	Consommation H2	0.84	1.0	0.8	1.5	0.3
	Consommation H2	1.7	2.0	2.3	3.0	1.8
	Rendement Organique	71.3	68.6	66.3	57.8	69.7
	Rendement Aqueux	22.8	25.1	27.0	30.0	23.5
	Rendement Gaz	6.8	7.3	7.5	13.8	7.1
	Total	100.8	101.0	100.8	101.5	100.3

## REVENDEICATIONS

1. Procédé de production de produits hydrocarbonés à partir d'une charge comprenant au moins  
5 une bio-huile, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- l'introduction de ladite charge dans une première étape d'hydroreformation en présence  
d'hydrogène, pour produire au moins un effluent liquide comprenant au moins une phase aqueuse et  
au moins une phase organique, ladite première étape d'hydroreformation opérant à une température  
comprise entre 200 et 380°C, à une pression absolue comprise entre 3 et 30 MPa, à une vitesse  
10 spatiale horaire comprise entre 0,1 et 5h<sup>-1</sup>, dans au moins un réacteur triphasique fonctionnant en lit  
bouillonnant, à courant ascendant de liquide et de gaz, le ou lesdits réacteurs contenant chacun au  
moins un premier catalyseur supporté d'hydroreformation et également au moins un deuxième  
catalyseur dispersé dans le(s)dit(s) réacteur(s), ledit deuxième catalyseur circulant du bas vers le haut  
avec la charge dans le(s)dit(s) réacteurs et étant soutiré du ou desdits réacteurs avec l'effluent liquide  
15 produit,

- ledit premier catalyseur supporté d'hydroreformation présentant une taille comprise  
entre 0,1 et 5 mm et comprenant au moins un métal de transition choisi parmi les éléments  
des groupes 3 à 12 de la classification périodique et au moins un support choisis parmi les  
charbons actifs, les carbures de silicium, les silices, les alumines de transition, les silices-  
20 alumines, l'oxyde de zirconium, l'oxyde de cérium, l'oxyde de titane et les aluminates de  
métaux de transition, pris seul ou en mélange,

- et ledit deuxième catalyseur présentant une taille comprise entre 0,001 et 100 µm et  
pouvant être supporté ou non,

dans lequel au moins une partie de la phase organique de l'effluent issu de la première étape  
25 d'hydroreformation est recyclée dans ladite première étape d'hydroreformation, en mélange avec ladite  
charge comprenant au moins une bio-huile, avec un taux de recycle égal au rapport du débit  
massique de ladite phase organique sur le débit massique de la bio-huile non prétraitée compris entre  
0,05 et 5.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ladite première étape d'hydroreformation opère à une  
30 température comprise entre 270 et 360°C.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel ladite première étape d'hydroreformation  
opère à une température comprise entre 270 et 350°C.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel ledit premier catalyseur supporté  
d'hydroreformation comprend du Nickel, seul ou en combinaison avec au moins un métal choisi parmi  
35 le chrome (Cr), le molybdène (Mo), le manganèse (Mn), le tungstène (W), le fer (Fe), le cobalt (Co) et

le cuivre (Cu) et un support choisi parmi les silices, les alumines de transition, les silices alumines, le carbone poreux et les aluminates de métaux de transition, seul ou en mélange.

5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel ledit premier catalyseur supporté d'hydroreformation est un catalyseur choisi parmi les catalyseurs comprenant du nickel (Ni), du nickel et du chrome (NiCr) ou du nickel et du manganèse (NiMn) sur du carbone poreux et les catalyseur comprenant du nickel et du molybdène (NiMo) sur une alumine ou un aluminat de nickel.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel ledit deuxième catalyseur est dispersé dans la charge préalablement à l'introduction de ladite charge dans la première étape d'hydroreformation et est introduit en continu avec la charge dans le ou lesdits réacteurs.
- 10 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel ledit deuxième catalyseur est introduit directement dans le ou lesdits réacteurs triphasiques de la première étape d'hydroreformation.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel ledit taux de recycle est compris entre 0,05 et 2.
9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel ledit taux de recycle est compris entre 0,05 et 1,5.
- 15 10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel au moins une partie de ladite phase organique de l'effluent liquide issu de la première étape d'hydroreformation est soumise à une deuxième étape d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage opérant avantageusement en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage, à une température supérieure à 200°C, à une pression comprise entre 2 MPa et 25 MPa et à une vitesse spatiale horaire  
20 comprise entre 0,1 h<sup>-1</sup> et 20 h<sup>-1</sup> pour produire un l'effluent hydrocarboné.

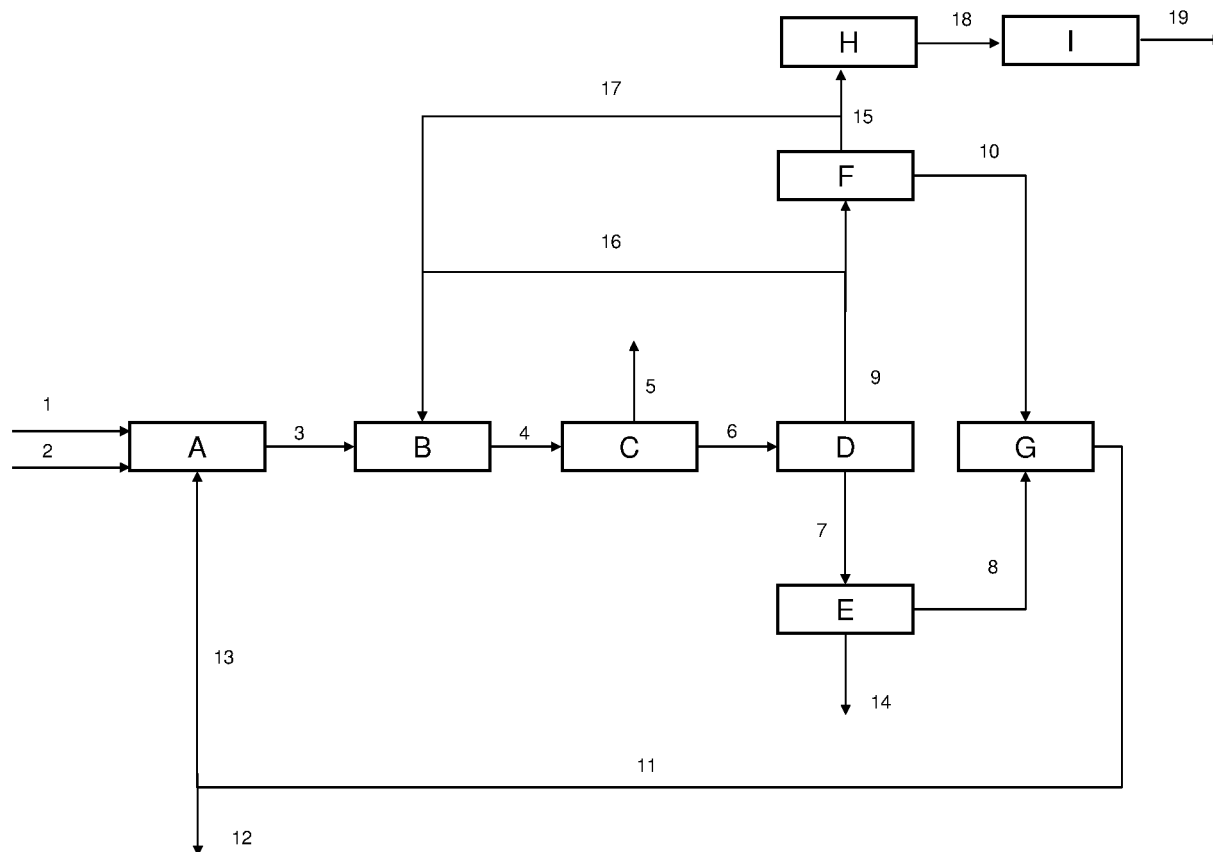


Figure 1 – Schéma simplifié du procédé avec recirculation de catalyseur slurry et avec pré-mélange de catalyseur slurry et la charge



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 786364  
FR 1359856

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 2008/151792 A1 (ENI SPA [IT]; RISPOLI GIACOMO [IT]; BELLUSSI GIUSEPPE [IT]; PANARITI N) 18 décembre 2008 (2008-12-18) * revendications 1,2,5,10-15; figure 1; tableau 2 * * page 9, ligne 19 - ligne 25 * * page 2, ligne 2 - ligne 4 * -----	1-10	C10G3/00 C10G1/08 C10G45/16 C10G65/12
X	WO 2012/140335 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]; QUIGNARD ALAIN [FR]; WEISS WILFRIED [FR]) 18 octobre 2012 (2012-10-18) * revendications 1,12,14,15; figure 2 * * page 6, ligne 11 - ligne 13 * * page 23, ligne 3 - ligne 6 * * page 25, ligne 7 - ligne 9 * * page 17, ligne 29 - ligne 31 * * page 20, ligne 25 - ligne 27 * * page 27, ligne 10 - page 28, ligne 6 * -----	1-10	
Y	WO 2012/035410 A2 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]; DYNAMOTIVE ENERGY SYSTEMS [CA]; RADLEIN D) 22 mars 2012 (2012-03-22) * revendications 1,2,3,7-9 * * page 20, alinéa 2 * * page 15, alinéa 3 * * page 17, alinéa 4 - alinéa 5 * -----	1-10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)  C10G
Y	US 2012/152805 A1 (CHABOT JULIE [US] ET AL) 21 juin 2012 (2012-06-21) * alinéas [0004], [0007], [0008], [0047], [0058], [0087] - [0093]; revendications 1,12,13 * -----	1-10	
Y	US 2005/241991 A1 (LOTT ROGER K [CA] ET AL) 3 novembre 2005 (2005-11-03) * alinéas [0010] - [0013], [0016], [0017], [0021], [0072]; revendications 1,28; figure 6 * -----	1-10	
		----- -/--	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
27 mai 2014		Deurinck, Patricia	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
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 bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 786364  
FR 1359856

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	EP 0 546 686 A1 (TEXACO DEVELOPMENT CORP [US]) 16 juin 1993 (1993-06-16) * revendication 1 * -----	1-10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
27 mai 2014		Deurinck, Patricia	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
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 bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1359856 FA 786364**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 27-05-2014

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2008151792	A1	18-12-2008	CA 2690546 A1	18-12-2008
			EP 2155835 A1	24-02-2010
			MA 31566 B1	02-08-2010
			RU 2009148239 A	20-07-2011
			US 2011005976 A1	13-01-2011
			WO 2008151792 A1	18-12-2008
-----				
WO 2012140335	A1	18-10-2012	FR 2974108 A1	19-10-2012
			WO 2012140335 A1	18-10-2012
-----				
WO 2012035410	A2	22-03-2012	AR 082982 A1	23-01-2013
			AU 2011303586 A1	21-03-2013
			CA 2812974 A1	22-03-2012
			CN 103314078 A	18-09-2013
			CO 6710920 A2	15-07-2013
			EP 2638129 A2	18-09-2013
			TW 201231635 A	01-08-2012
			UY 33601 A	30-04-2012
			WO 2012035410 A2	22-03-2012
-----				
US 2012152805	A1	21-06-2012	CA 2817595 A1	28-06-2012
			CN 103228355 A	31-07-2013
			EP 2654948 A2	30-10-2013
			KR 20130133817 A	09-12-2013
			US 2012152805 A1	21-06-2012
			US 2012152806 A1	21-06-2012
WO 2012088025 A2	28-06-2012			
-----				
US 2005241991	A1	03-11-2005	CA 2564346 A1	10-11-2005
			EP 1753846 A2	21-02-2007
			EP 2650346 A1	16-10-2013
			JP 5318410 B2	16-10-2013
			JP 2007535604 A	06-12-2007
			KR 20070018923 A	14-02-2007
			KR 20130090420 A	13-08-2013
			US 2005241991 A1	03-11-2005
			US 2008193345 A1	14-08-2008
			US 2010294701 A1	25-11-2010
			US 2011220553 A1	15-09-2011
			US 2011226667 A1	22-09-2011
			US 2013228494 A1	05-09-2013
			US 2013233765 A1	12-09-2013
			US 2014093433 A1	03-04-2014
WO 2005104752 A2	10-11-2005			
-----				
EP 0546686	A1	16-06-1993	CA 2073417 A1	23-05-1993

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1359856 FA 786364**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **27-05-2014**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
		DE 69217626 D1	03-04-1997
		DE 69217626 T2	12-06-1997
		EP 0546686 A1	16-06-1993
		JP H06240265 A	30-08-1994
-----			