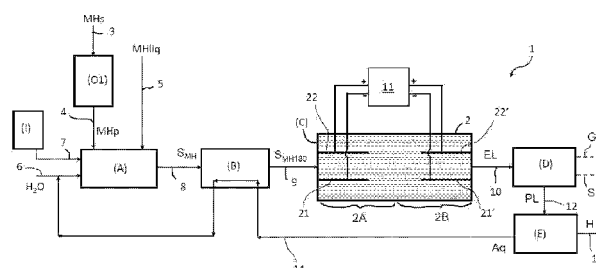


19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE



FR 3 143 626 - A1



Description

Titre de l'invention : PROCEDE DE LIQUEFACTION HYDROTHERMALE D'UNE CHARGE ORGANIQUE

Domaine de l'invention

- [0001] La présente invention concerne un procédé de liquéfaction hydrothermale d'une charge organique. Le procédé selon l'invention permet en particulier de chauffer de manière rapide et uniforme la charge à la température de liquéfaction des composés organiques de la charge.

Etat de la technique

- [0002] La liquéfaction hydrothermale fait partie des procédés de valorisation prometteurs permettant de liquéfier des charges organiques de type biomasse ou plastique et de fabriquer ensuite des carburants et des composés chimiques.
- [0003] Ces charges organiques peuvent être converties en liquide par pyrolyse ou liquéfaction hydrothermale (HTL), ou encore par gazéification en gaz de synthèse suivi d'une synthèse de Fischer-Tropsch ou de méthanol. La mise en œuvre des procédés de pyrolyse et de gazéification présente l'inconvénient de nécessiter l'évaporation de l'eau en excès contenue dans la charge organique à traiter par chauffage ce qui augmente considérablement le coût énergétique du traitement.
- [0004] La HTL est née de la nécessité de convertir des ressources de biomasse humides sans avoir à passer par l'étape énergétique coûteuse du séchage. Essentiellement, la HTL reproduit et améliore les conditions environnementales extrêmes qui ont transformé la biomasse ancienne en brut de pétrole. La HTL est généralement réalisée à des températures élevées, entre 250 et 450 °C, avec des pressions appropriées pour maintenir la boue humide dans un état liquide unique, entre 100 – 350 barg, ce qui élimine le changement de phase liquide-gaz et permet de réaliser des économies d'énergie considérables.
- [0005] Les techniques de chauffage des liquides les plus utilisées reposent sur le transfert de chaleur : l'énergie est délivrée au produit par conduction et convection à partir d'une surface chaude. Jusqu'à présent, le procédé HTL consiste généralement à chauffer une suspension de la charge organique placée à l'intérieur d'un réacteur depuis la surface du réacteur. Le rapport entre la surface d'échange de chaleur et le volume détermine donc la vitesse de chauffage, tandis que la surface métallique du réacteur doit être à une température nettement plus élevée pour forcer la chaleur à pénétrer dans la suspension (gradient de température pour transférer la chaleur). Ce rapport surface/volume élevé rend coûteux le passage à une grande capacité industrielle et les surfaces chaudes peuvent entraîner un encrassement dû à l'instabilité de la matière première à la

température élevée appliquée.

- [0006] L'inconvénient technique des solutions existantes est la difficulté de chauffer la charge organique à liquéfier dans tout son volume à la température requise, la charge n'étant chauffée que par les parois du réacteur. Des températures trop élevées des parois du réacteur peuvent produire de la vapeur d'eau et entraîner une gazéification locale et une réduction de l'efficacité de la liquéfaction de la biomasse et/ou des plastiques. Des températures excessivement basses de la charge à l'intérieur du réacteur, qui n'est pas en contact avec les parois du réacteur, peuvent influencer la réduction de l'efficacité de la liquéfaction et l'augmentation du volume de charbon produit.
- [0007] Le brevet EP2872598 décrit l'utilisation d'un rayonnement micro-ondes permettant d'atteindre la température requise pour la liquéfaction de biomasse en un temps très court et de chauffer la biomasse de manière égale dans tout son volume. La biomasse, à une pression de 220 – 250 atm, est préalablement préchauffée dans un échangeur de chaleur à une température d'au moins 150 °C à 250 °C, puis introduite dans un réacteur dans laquelle elle est chauffée en un temps très court à l'aide d'un rayonnement micro-ondes. La puissance du rayonnement est ajustée pour maintenir la biomasse à l'intérieur du réacteur à une température de 374 °C à 400 °C. Toutefois, des réactions secondaires de dégradation de la matière se produisent alors dès le pré-chauffage, ce qui augmente le temps de réaction total avec le risque d'augmenter la production de gaz par craquage secondaire et donc de diminuer le rendement en liquide. En outre, le chauffage des matières par micro-ondes dépend fortement des propriétés diélectriques (présence d'un moment dipolaire) de la matière à chauffer (un conducteur n'absorbe pas des micro-ondes et un isolant laisse passer les micro-ondes) et ainsi, si la matière à chauffer est hétérogène en composition, des points chauds peuvent se produire à cause d'un chauffage sélectif. Bien que le chauffage par micro-ondes puisse se faire rapidement, la pénétration des micro-ondes chute rapidement (l'intensité du champ électromagnétique décroît) avec la profondeur de la matière à chauffer. En plus, la conversion de l'électricité en micro-ondes se fait à une efficacité entre 50 et 85% dépendant de la fréquence appliquée.
- [0008] Le brevet AU2011274308 décrit un concept de chauffage balistique rapide où la matière organique est mélangée à un fluide surchauffé pour atteindre rapidement un mélange chaud. Il décrit ainsi un procédé de production d'une bio-huile à partir de matière organique comprenant les étapes consistant à : (i) générer un solvant aqueux supercritique avant de mettre en contact le solvant aqueux supercritique avec la matière organique ; (ii) mettre en contact la matière organique à traiter avec un solvant aqueux supercritique pour former un mélange réactionnel, cette mise en contact provoquant un changement de phase supercritique à sous-critique dans le solvant aqueux. Le mélange

réactionnel est ensuite maintenu à une température de 250 °C – 400 °C et à une pression de 100 à 300 bars pendant une période d'une à soixante minutes pour produire de la bio-huile. Cette méthode implique une consommation plus importante d'énergie car il faut surchauffer l'eau au-delà du point critique pour après la mettre en contact avec la matière organique, et finalement maintenir ensuite les conditions d'opération typiques du HTL.

- [0009] Le document WO2017/178626 décrit un procédé de production d'un produit combustible dans lequel la charge organique ou biomasse est mélangée avec un matériau alcalin puis chauffée par chauffage ohmique à une température de 280 °C à 320 °C et une pression de 6,6 à 11,6 MPa dans des conditions sous-critiques de l'eau. Le produit combustible obtenu est essentiellement sous forme solide, dont la taille des particules est suffisamment petite pour pouvoir en faire une dispersion stable de combustible. Il s'agit donc d'un procédé de carbonisation hydrothermale (HTC : Hydrothermal carbonization) et non d'un procédé de liquéfaction hydrothermale. La réaction est mise en œuvre dans un réacteur tubulaire ou un réacteur tubulaire continu (« plug flow reactor » en anglais).
- [0010] M.J. Mohr, dans sa thèse « Hydrothermal Processing of Aqueous Biomass: Process Development and Integration of a Novel Heating Technique » de juillet 2013 a testé un montage dans lequel de la biomasse algale est mise en pression (27,6 MPa) par une pompe, puis préchauffée par chauffage ohmique à 400 °C avant d'entrer dans une enceinte réactionnelle chauffée à une température de 500 °C sous une pression de 34,5 MPa. Les produits de réaction sont ensuite refroidis et séparés. Le montage décrit présente l'inconvénient de mettre en œuvre un chauffage à haute température avant l'entrée dans le réacteur : dans ces conditions, les réactions de décompositions commencent au niveau de ce préchauffage.
- [0011] Il existe un besoin pour un procédé de liquéfaction hydrothermale d'une charge organique qui permette de limiter la formation de gaz et de solides.

Résumé de l'invention

- [0012] L'invention vise à proposer un procédé de liquéfaction hydrothermale de matière organique, comprenant :
- [0013] (a) une étape de préparation d'une suspension de la matière organique dans une solution aqueuse, la matière organique étant choisie parmi de la biomasse et des plastiques, seuls ou en mélange,
- [0014] (b) une étape optionnelle de préchauffage de la suspension préparée à l'étape (a) à une pression d'au moins 220 barg et à une température de préchauffage inférieure d'au moins 10 °C à une température de décomposition de la matière organique à la pression considérée,

- [0015] (c) une étape de liquéfaction hydrothermale dans laquelle la suspension sortant de l'étape (a), optionnellement de l'étape (b), est introduite à l'intérieur d'un réacteur à une pression d'au moins 220 barg, chauffée par chauffage ohmique à une température d'au moins 350 °C à une vitesse de chauffage d'au moins 10 °C par minute, et maintenue à la température d'au moins 350 °C et à la pression d'au moins 220 barg pendant au moins une minute pour produire un effluent majoritairement liquide contenant de l'huile et une phase aqueuse,
- [0016] (d) une étape de récupération des phases liquides de l'effluent produit à l'étape (c),
- [0017] et optionnellement, on ajuste la conductivité de la suspension avant la mise en œuvre de l'étape (c) de liquéfaction hydrothermale, notamment à une valeur d'au moins 0,01 S/m.
- [0018] En chauffant très rapidement la charge à liquéfier lors de l'étape (c) grâce au chauffage ohmique, il est possible d'atteindre très rapidement les conditions favorables à la liquéfaction hydrothermale sans former, ou en formant de faibles quantités, de coke ou de charbon (« char » en anglais). Il est ainsi possible de maximiser la formation de produits liquides et de minimiser la quantité de produits solides en traversant la zone de craquage (allant de la température de l'étape (a), ou optionnellement l'étape(b), à la température de liquéfaction) le plus rapidement possible. Les réactions secondaires sont alors minimisées, de même que le temps de réaction, favorisant la formation des produits liquides.
- [0019] Avantagusement, lorsque l'étape optionnelle (b) de préchauffage est présente, les étapes (b) et (c) se succèdent sans arrêter le chauffage entre les deux étapes.
- [0020] Le procédé selon l'invention présente l'avantage de pouvoir être mis en œuvre en batch ou en continu, de préférence en continu.
- [0021] L'étape (a) peut comprendre au moins une des caractéristiques suivantes :
- [0022] - la suspension contient de 5 à 50 % en masse de solide dans la solution aqueuse,
- [0023] - au moins une partie de la matière organique est sous forme solide et est préalablement broyée pour former des particules dont la taille est inférieure à 5mm, optionnellement inférieure à 500µm.
- [0024] L'étape (b) peut comprendre au moins une des caractéristiques suivantes :
- [0025] - la pression est de 220 barg à 350 barg,
- [0026] - température de préchauffage d'au plus 220 °C, de préférence d'au plus 180 °C, davantage de préférence d'au plus 150 °C,
- [0027] - le préchauffage est mis en œuvre dans un échangeur de chaleur.
- [0028] L'étape (c) peut comprendre au moins une des caractéristiques suivantes :
- [0029] - la pression est de 220 barg à 350 barg,
- [0030] - la suspension est chauffée et maintenue à une température de 350°C à 450°C, optionnellement de 370°C à 400°C,

- [0031] - la vitesse de chauffage est d'au moins 60°C par minute,
- [0032] - la suspension est maintenue à la température d'au moins 350 °C et à la pression d'au moins 220 barg pendant 1 à 60 minutes, optionnellement 1 à 30 minutes,
- [0033] - la suspension présente une conductivité d'au moins 0,01 S/m.
- [0034] Selon la composition de la charge organique en espèces conductrices, comme des sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux, la conductivité électrique de la suspension peut être suffisante, par exemple d'au moins 0,01 S/m, pour permettre un chauffage ohmique. Typiquement, une matière organique de type biomasse contient des espèces conductrices qui sont solubles en solution aqueuse et contribuent à la conductivité nécessaire de la suspension. Les charges organiques comme les déchets plastiques, ne contiennent généralement pas ces types d'espèces conductrices solubles en solution aqueuse.
- [0035] Lorsque la conductivité de la suspension est trop faible, elle peut être ajustée avant la mise en œuvre de l'étape (c), en ajoutant à la suspension une ou plusieurs espèces conductrices, soit par ajout d'une ou plusieurs espèces conductrices d'électricité, avantageusement solubles dans la solution aqueuse de l'étape (a), soit par ajout d'au moins une partie de la solution aqueuse récupérée en aval de l'étape (c).
- [0036] Ainsi, avantageusement, afin d'ajuster la conductivité électrique de la suspension, notamment pour qu'elle atteigne une valeur cible, on pourra ajouter à la suspension, en amont de l'étape (c), de préférence au cours de l'étape (a), au moins une espèce soluble, notamment dans la solution aqueuse de l'étape (a), conductrice d'électricité choisie parmi les halogénures de métaux alcalins ou alcalino-terreux, les oxyhalogénures de métaux alcalins ou alcalino-terreux, les bicarbonates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, les carbonates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, les carboxylates organiques (par ex. les carboxylates formique, acétique, propionique, lactique, etc) de métaux alcalins ou alcalino-terreux, les sulfates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, y compris les sulfates monohydrogénés, les phosphates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, y compris les phosphates monohydrogénés et bihydrogénés.
- [0037] Avantageusement, l'étape de récupération (d) peut comprendre (e) une étape de refroidissement de l'effluent récupéré à l'étape (d).
- [0038] Ce refroidissement peut être effectué en une ou plusieurs étapes. Avantageusement, la première étape de refroidissement peut consister à refroidir l'effluent de l'étape (d) dans un premier échangeur de chaleur à l'aide d'eau liquide qui se vaporise pour créer de la vapeur d'eau et la deuxième étape de refroidissement peut consister à refroidir davantage l'effluent dans un second échangeur de chaleur par échange thermique avec la suspension de l'étape (a).
- [0039] Alternativement, l'étape de refroidissement peut être réalisée au moyen d'un seul

échangeur de chaleur à l'aide d'eau liquide ou par échange thermique avec la suspension de l'étape (a).

[0040] Le procédé selon l'invention peut en outre comprendre : (e) une étape de séparation des phases liquides récupérées à l'étape (d), en une phase huileuse et une phase aqueuse. La phase aqueuse séparée à l'étape (e) peut être au moins en partie renvoyée à l'étape (a) de préparation de la suspension afin de réduire la quantité de solution aqueuse fraîche utilisée pour préparer la suspension, et optionnellement ajuster la conductivité de la suspension.

[0041] L'invention concerne également une unité de liquéfaction hydrothermale, notamment adaptée à la mise en œuvre du procédé selon l'invention, comprenant une section (A) de préparation d'une suspension, une section (B) de préchauffage optionnelle, une section (C) de liquéfaction hydrothermale comprenant un réacteur comportant au moins deux électrodes, une section (E) optionnelle de séparation des phases liquides d'un effluent produit par la section de liquéfaction hydrothermale, optionnellement un système d'injection d'au moins une espèce conductrice en amont de la section (C), dans laquelle les différentes sections sont reliées fluidiquement pour mettre en œuvre le procédé selon l'invention.

Définitions

[0042] Les termes « comprenant » et « comprend » tels qu'utilisés ici sont synonymes avec « incluant », « inclut » ou « contient », « contenant », et sont inclusifs ou sans bornes et n'excluent pas de caractéristiques additionnelles, d'éléments ou d'étapes de méthodes non spécifiés.

[0043] La spécification d'un domaine numérique sans décimales inclut tous les nombres entiers et, lorsque c'est approprié, des fractions de ces derniers (par exemple, 1 à 5 peut inclure 1, 2, 3, 4 et 5 lorsque référence est faite à un nombre d'éléments, et peut aussi inclure 1,5, 2, 2,75 et 3,80, lorsque référence est faite à, par exemple, une mesure.).

[0044] La spécification d'une décimale comprend également la décimale elle-même (par exemple, « de 1,0 à 5,0 » inclut 1,0 et 5,0). Toute plage de valeurs numériques récitée ici comprend également toute sous-plage de valeurs numériques mentionnée ci-dessus.

[0045] Les expressions % en poids et % en masse ont une signification équivalente et se réfèrent à la proportion de la masse en grammes d'un produit rapportée à 100 g d'une composition le comprenant.

[0046] « barg » fait référence au « bar jauge » ou « bar gauge » en anglais et exprime l'écart à la pression atmosphérique normale (0 barg vaut 101 325 Pa).

Description détaillée de l'invention

[0047] Description de la matière organique soumise au procédé de liquéfaction hydrothermale

- [0048] Cette matière organique est choisie parmi de la biomasse et des plastiques, seuls ou en mélange.
- [0049] La biomasse peut être définie comme un produit organique végétal ou animal. La biomasse comprend ainsi (i) la biomasse produite par le surplus des terres agricoles, de préférence non utilisées pour l'alimentation humaine ou animale : cultures dédiées, appelées cultures énergétiques ; (ii) la biomasse produite par le déboisement (entretien de forêt) ou le nettoyage de terres agricoles ; (iii) les résidus agricoles issus de cultures, notamment des cultures de céréales, vignes, vergers, oliviers, fruits et légumes, résidus de l'agroalimentaire,... ; (iv) les résidus forestiers issus de la sylviculture et de la transformation du bois ; (v) les résidus agricoles issus de l'élevage (fumier, lisier, litières, fientes,...) ; (vi) les déchets organiques des ménages (papiers, cartons, déchets verts,...) ; (vii) les déchets organiques industriels (papiers, cartons, bois, déchets putrescibles,...) ; (viii) la biomasse algale, à savoir biomasse formée à partir d'algues, par exemple de micro-algues (la biomasse algale peut être une suspension d'algues obtenue par la récolte d'algues provenant par exemple d'un bioréacteur, ou un résidu d'algues obtenu par déshydratation d'une suspension d'algues) ou des macro-algues ; seuls ou en mélange.
- [0050] Le plastique peut être de n'importe quel type, notamment tout type de plastique neuf ou usagé, compris dans des déchets ménagers (post consommation) ou industriels. Par plastiques, on entend les matières constituées de polymères, notamment de polymères thermoplastiques, de polymères thermodurcissables et/ou d'élastomères, seuls ou en mélange, et optionnellement de composants auxiliaires tels que plastifiants, charges, colorants, catalyseurs, ignifugeants, stabilisants, Par exemple, ces polymères peuvent être du polyéthylène, du polyéthylène halogéné (Cl, F), du polypropylène, du polystyrène, du polybutadiène, du polyisoprène, le poly (téréphthalate d'éthylène) (PET), l'acide polylactique (PLA), l'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS), le polybutylène, le poly(téréphthalate de butylène) (PBT), le chlorure de polyvinyle (PVC), le polychlorure de vinylidène, un polyester, un polyamide, un polycarbonate, un polyéther, un polymère époxyde, un polyacétal, un polyimide, un polyesteramide, du silicone etc.
- [0051] Les élastomères incluent les caoutchoucs naturels (notamment latex, éventuellement vulcanisé) ou synthétiques (polymères linéaires ou ramifiés transformés par vulcanisation en un réseau tridimensionnel faiblement réticulé infusible et insoluble). Les élastomères peuvent faire partie de déchets de type pneu ou de tout autre déchet ménager ou industriel contenant des élastomères, du caoutchouc naturel et/ou synthétique, en mélange ou non avec d'autres composants, tels que plastiques, plastifiants, charges, agent vulcanisant, accélérateurs de vulcanisation, additifs, etc. Des exemples de polymères élastomères incluent les copolymères éthylène-propylène, le terpolymère

éthylène-propylène-diène (EPDM), le polyisoprène (naturel ou synthétique), le polybutadiène, les copolymères styrène-butadiène, les polymères à base d'isobutène, les copolymères d'isobutylène isoprène, chlorés ou bromés, les copolymères de butadiène acrylonitrile (NBR), et les polychloroprènes (CR), les polyuréthanes, les élastomères de silicone, etc.

- [0052] Ainsi, les plastiques comprennent les polymères thermoplastiques, les polymères thermodurcissables, les élastomères, et les déchets contenant un ou plusieurs de ces polymères, seuls ou en mélange.
- [0053] De manière générale, on pourra utiliser tout polymère ou mélange de polymères susceptible de produire des hydrocarbures par liquéfaction hydrothermale.
- [0054] Les différents types de biomasse et de plastiques précédemment décrits peuvent être utilisés seuls ou en mélange en toutes proportions pour former une matière organique à traiter par le procédé selon l'invention.

Etape (a) de préparation d'une suspension

- [0055] Cette étape consiste à préparer une suspension de la matière organique à traiter dans une solution aqueuse.
- [0056] La mise en œuvre de cette étape dépend notamment de la teneur initiale en eau de la matière organique.
- [0057] En fonction de sa provenance, la matière organique peut en effet être sèche (par ex. plastiques, résidus forestiers, ...), ou être humide (cas de la biomasse algale, des résidus agricoles issus de l'élevage, ...). Ainsi, en fonction de la teneur en eau de la matière organique utilisée, il pourra être nécessaire d'ajouter une quantité de solution aqueuse suffisante à la matière organique pour obtenir une suspension, et éventuellement de broyer la matière organique avant de préparer la suspension.
- [0058] La suspension préparée contient typiquement de 5 à 50 % en masse de solides. En particulier, la teneur en solution aqueuse de la suspension est suffisante pour permettre le pompage de la suspension et/ou la mise en suspension des particules de matière organique qu'elle contient.
- [0059] On pourra éventuellement ajouter de l'eau et/ou des composants organiques (comme des alcools, carbonyles, etc) qui sont solubles dans l'eau à la matière organique pour préparer cette suspension. Par exemple, on pourra ajouter des alcools en C1-C4 (méthanol, éthanol, propanol et butanol), l'acétone, l'hydroxyacétine ou l'acétaldéhyde.
- [0060] Autrement dit, la solution aqueuse peut être une solution eau/solvant organique, le solvant organique étant soluble dans l'eau. De préférence, la solution aqueuse contient au plus 10 % en masse de solvant organique.
- [0061] Lorsqu'une partie ou la totalité de la matière organique à liquéfier est solide, on pourra prévoir une étape préalable de broyage pour former des particules dont la taille

est inférieure à 5 mm, de préférence inférieure à 1 mm, davantage de préférence inférieure à 500 μm , de manière particulièrement avantageuse, inférieure à 300 μm . Cette étape de broyage peut être mise en œuvre par toute technique de broyage appropriée à la matière organique à broyer (broyage par concassage, par percussion, par cisaillement, ...).

- [0062] Cette étape de suspension peut être mise en œuvre dans une enceinte de mélange, ou comprendre une enceinte de mélange, afin de préparer une suspension homogène de la matière organique dans la solution aqueuse.

Etape optionnelle (b) de préchauffage

- [0063] Au cours de cette étape, la suspension préparée à l'étape (a) est chauffée à une température de préchauffage à une pression d'au moins 220 barg.
- [0064] Typiquement, la température de préchauffage est 20 °C, de préférence 10 °C en dessous d'une température de décomposition de la matière organique à la pression considérée.
- [0065] La température de dégradation est définie comme la température à laquelle 10 % en masse de la matière s'est volatilisée lors d'une analyse thermogravimétrique (TGA) sous azote. Cette analyse TGA comprend les étapes suivantes :
- une étape de séchage de la matière organique : rampe de chauffage de 20°C/min de la température ambiante à 120°C et maintien 60 min à 120°C (sous azote), suivie par
 - une étape de mesure des volatiles : rampe de chauffage 20°C/min de 120°C à 350°C (sous azote).
- [0066] La température de dégradation correspond à la température à laquelle 10 % en masse de la matière s'est volatilisée lors de l'étape de mesure.
- [0067] On pourra par exemple choisir une température d'au plus 220°C, de préférence d'au plus 180 °C, davantage de préférence d'au plus 150 °C, à la pression considérée.
- [0068] La pression choisie correspond typiquement à la pression de mise en œuvre de l'étape (c). Elle est d'au moins 220 barg, par exemple de 220 barg à 350 barg.
- [0069] Le préchauffage est typiquement mis en œuvre dans un échangeur de chaleur.
- [0070] Lorsqu'un échangeur de chaleur est utilisé, l'effluent produit lors de l'étape (c), (d) ou (e) peut être utilisé pour préchauffer la suspension.
- [0071] Lorsqu'un échangeur de chaleur est utilisé, de la vapeur à haute pression, produite par exemple par le refroidissement de l'effluent sortant de l'étape (c) ou (d) tel que décrit en référence à l'étape (d), peut être utilisée pour préchauffer la suspension.
- [0072] Avantageusement, le préchauffage peut être effectué par l'échangeur alimenté par l'effluent produit lors de l'étape (c), (d) ou (e) ou par l'échangeur alimenté par de la vapeur seul ou en combinaison de plusieurs échangeurs alimentés par plusieurs sources de chaleur.

Etape (c) de liquéfaction hydrothermale

- [0073] Cette étape permet de liquéfier la matière organique contenue dans la suspension afin de produire un effluent majoritairement (à plus de 50 % en masse) liquide contenant des composés hydrocarbonés liquides formant une huile de liquéfaction.
- [0074] A cet effet, la suspension, optionnellement préchauffée, sortant de l'étape (a) ou (b) est introduite à l'intérieur d'un réacteur à une pression d'au moins 220 barg, chauffée par chauffage ohmique à une température d'au moins 350 °C à une vitesse de chauffage d'au moins 10 °C par minute, et maintenue à la température d'au moins 350 °C et à la pression d'au moins 220 barg pendant au moins une minute pour produire un effluent majoritairement (à plus de 50 % en masse) liquide contenant de l'huile et une phase aqueuse.
- [0075] Les conditions opératoires, et en particulier la température, sont choisies afin de maintenir l'eau à l'état liquide (sous-critique) ou supercritique. Cette étape est ainsi mise en œuvre dans des conditions proches du point critique de l'eau (374°C à 22 MPa), généralement dans des conditions sous-critiques. Dans les conditions proches de son point critique, l'eau présente une faible viscosité et sa constante diélectrique est plus faible que dans les conditions normales de température et de pression, ce qui la rend moins polaire et augmente la solubilité des composés organiques. Ces conditions favorisent ainsi les réactions mises en œuvre.
- [0076] L'étape (c) peut être mise en œuvre en présence d'un catalyseur homogène ou hétérogène. Des exemples de catalyseurs homogènes comprennent les sels de métaux alcalins (par ex. Na_2CO_3 , KHCO_3 , K_2CO_3), des acides (par ex. HCOOH , H_2SO_4) ou des bases fortes (par ex. NaOH , KOH). Des exemples de catalyseurs hétérogènes comprennent :
- les catalyseurs acides, comme les zéolites, les alumines, les aluminosilicates, les silices et les argiles,
 - les catalyseurs basiques, comme les oxydes d'alcalino-terreux, des lanthanides ou des mélanges, des hydrotalcites, ou des oxydes/hydroxydes d'alcalins ou alcalino-terreux ou terres rares supportés sur des carbones (carbone activé, graphite, petcoke ou biochar), des alumines ou des silices,
 - les catalyseurs métalliques, comme le palladium, le platine, le ruthénium, le nickel, le cobalt, le molybdène ou des mélanges, non-supporté ou supporté sur du carbone, des alumines ou des silices, des aluminosilicates ou des zéolithes ou le nickel de Raney.
- [0077] La suspension peut avantageusement être chauffée et maintenue à une température de 350 °C à 450 °C, de préférence de 380 °C à 430 °C, davantage de préférence de 370 °C à 400 °C, notamment à la pression mise en œuvre.
- [0078] La pression mise en œuvre lors de l'étape (c) peut être de 220 barg à 350 barg, de

préférence de 225 à 300 barg.

- [0079] La vitesse de chauffage sera de préférence la plus élevée possible, d'au moins 10 °C par minute, de préférence d'au moins 60°C par minute, davantage de préférence d'au moins 100°C, voire d'au moins 150°C/minute.
- [0080] La suspension peut être maintenue à la température d'au moins 350 °C et à la pression d'au moins 220 barg (ou aux autres gammes de température et de pression susmentionnées) pendant 1 à 60 minutes, de préférence pendant 1 à 30 minutes, davantage de préférence pendant 1 à 20 minutes.
- [0081] Selon l'invention, la suspension est chauffée et maintenue en température par chauffage ohmique. Le chauffage ohmique est basé sur l'effet Joule : la circulation d'un courant électrique au travers d'une solution produit de la chaleur par effet Joule, la résistance électrique de la solution transformant l'énergie électrique en chaleur.
- [0082] Avantageusement, la suspension peut présenter une conductivité électrique d'au moins 0,01 S/m, de préférence d'au moins 0,05 S/m, davantage de préférence d'au moins 0,1 S/m. Typiquement, la conductivité électrique est de 0,01 à 10 S/m ou dans tout intervalle défini par deux des limites précitées.
- [0083] Afin d'augmenter la conductivité électrique de la suspension, on pourra prévoir d'ajouter à la suspension au moins une espèce soluble conductrice d'électricité choisie parmi les halogénures de métaux alcalins ou alcalino-terreux, les oxyhalogénures de métaux alcalins ou alcalino-terreux, les bicarbonates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, les carbonates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, les carboxylates organiques (formique, acétique, propionique, lactique etc) de métaux alcalins ou alcalino-terreux, les sulfates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, y compris les sulfates monohydrogénés, les phosphates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, y compris les phosphates monohydrogénés et bihydrogénés. Cet ajout peut être réalisé au cours de l'étape (c) ou en amont de celle-ci, de préférence à l'étape (a).
- [0084] Avantageusement, au moins une partie de la phase aqueuse, contenant des espèces conductrices, séparée de l'effluent de l'étape (d), pourra être recyclée vers l'étape (a) pour faire la suspension de la matière organique et l'enrichir en espèces conductrices.
- [0085] On pourra ainsi prévoir de contrôler la conductivité électrique de la suspension au moyen d'un capteur approprié afin d'ajouter à la solution une quantité d'espèces solubles suffisante pour atteindre une conductivité électrique cible.
- [0086] L'étape (c) est typiquement mise en œuvre au moyen d'un réacteur à l'intérieur duquel est introduite la suspension et contenant au moins deux électrodes plongeant dans la suspension. Les électrodes sont reliées à un générateur de courant permettant d'appliquer une tension entre les électrodes et de générer un courant électrique au sein de la suspension. On pourra utiliser un courant électrique alternatif d'une fréquence de 50 à 10 000 Hz.

- [0087] On pourra utiliser un réacteur de type CSTR (« continuous stirred-tank reactor » ou réacteur à cube agitée en continu) pour un fonctionnement du procédé en continu équipé d'un système d'injection de la suspension et d'un système de soutirages pour récupérer le produit du traitement hydrothermal.
- [0088] Le réacteur de type CSTR pourra avantageusement être équipé de moyens d'agitation (mixeur statique, agitateur mécanique) et/ou de moyens de commande de la vitesse des flux circulants afin d'améliorer l'homogénéité du chauffage.
- [0089] On pourra aussi utiliser un réacteur à boucle, équipé d'un système de circulation de la suspension, d'un système d'injection de la suspension et d'un système de soutirages pour récupérer le produit du traitement hydrothermal. Ce réacteur à boucle pourra être équipé de moyens d'agitation.
- [0090] On pourra encore utiliser un réacteur tubulaire, équipé d'un système d'injection de la suspension à l'entrée et d'un système de soutirages pour récupérer le produit du traitement hydrothermal à la sortie. Ce réacteur tubulaire pourra être équipé de moyens d'agitation.
- [0091] On pourra également utiliser des combinaisons des réacteurs ci-mentionnés, comme un réacteur tubulaire suivi par un réacteur de type CSTR ou un réacteur tubulaire suivi par un réacteur à boucle, équipé avec un système d'injection de la suspension à l'entrée du réacteur tubulaire et un système de soutirages pour récupérer le produit du traitement hydrothermal à la sortie du réacteur de type CSTR ou réacteur à boucle. Les réacteurs de ces combinaisons de réacteurs pourront être équipés de moyens d'agitation ou de moyens d'agitation entre les différents réacteurs.
- [0092] Un réacteur peut également comprendre au moins deux zones comprenant chacune au moins deux électrodes. On peut alors appliquer des tensions différentes aux électrodes de chaque zone afin de maintenir la deuxième zone à une température différente de la température de la première zone. Les températures de ces deux zones peuvent par exemple différer de 20°C au moins. L'avantage de deux zones avec chacune au moins deux électrodes permet de produire de l'énergie thermique différente en fonction du besoin des réactions mises en œuvre.
- [0093] L'étape (c) produit un effluent majoritairement liquide (à plus de 50 % en masse, typiquement à plus de 60 % en masse) contenant de l'huile et une phase aqueuse. Du gaz et des solides (de type charbon ou coke) sont également produits lors de cette étape, mais en des quantités plus faibles (moins de 50 % en masse, typiquement moins de 40 % en masse).
- [0094] L'huile présente dans l'effluent contient avantageusement au moins 65 % en masse de carbone. Elle peut être soumise à des traitements de purification et de traitement ultérieurs pour produire des polymères ou hydrocarbures, notamment des carburants. Elle peut ainsi être soumise à un ou plusieurs des traitements suivants : un hydro-

traitement, une purification et un fractionnement en des flux utilisables dont les points de coupe sont typiquement choisis en fonction du traitement ultérieur. Ce fractionnement peut être réalisé selon des plages de température de distillation, par exemple, pour séparer des flux de type GPL, essence, diesel, fuel lourd, kérosène, lesquels peuvent ensuite être traités dans un gazéifieur et/ou un vapocraqueur et/ou dans un craqueur catalytique et/ou dans un hydrocraqueur (puis éventuellement dans un vapocraqueur) et/ou dans un réacteur d'hydrotraitement et/ou utilisés tels quels pour la préparation de carburants, combustibles, lubrifiants ou huiles de base. L'homme du métier sait sélectionner les coupes les plus adaptées aux unités de traitement ultérieures en fonction de l'objectif recherché.

- [0095] La phase aqueuse de l'effluent peut contenir des composés organiques, des composés inorganiques et/ou des gaz dissous.
- [0096] Le gaz produit lors de l'étape (d) comprend typiquement un ou plusieurs des gaz suivants : CO_2 , CO , hydrocarbures en C1-C4 (notamment CH_4), H_2 , NH_3 , H_2S .
- [0097] La quantité de solides produite est faible, avantageusement inférieure à 30 % en masse, voire à 20 % en masse par rapport à la totalité des produits de l'étape (c).

Etape (d) de récupération

- [0098] A l'issue de l'étape (c), une étape de récupération (d) permet de récupérer les phases liquides de l'effluent produit à l'étape (c).
- [0099] Cette étape de récupération est typiquement une étape de séparation permettant d'éliminer la phase gazeuse, essentiellement les hydrocarbures en C1-C4 et la phase solide (typiquement du char) pour ne récupérer que l'effluent liquide.
- [0100] Avantageusement, l'étape de récupération (d) peut comprendre une étape de refroidissement de l'effluent de l'étape (c), par exemple au moyen d'un ou plusieurs échangeurs de chaleur, et optionnellement une étape de séparation des gaz et/ou une étape de séparation des particules solides.
- [0101] Cette étape de récupération (d) consiste typiquement à :
- Refroidir l'effluent de l'étape (c) de la température de l'étape (c) jusqu'au moins une température en-dessous de 250 °C, de préférence en-dessous de 180 °C, en maintenant une pression proche de la pression utilisée à l'étape (c).
 - Séparer les gaz présents par flashage (soufflage des gaz) à une pression proche de la pression utilisée à l'étape (c).
 - Récupérer les phases liquides, notamment la phase aqueuse et la phase l'huileuse.
 - Optionnellement une séparation des particules solides dans l'effluent de l'étape (d) des phases liquides, par filtration, par hydrocyclone, par sédimentation, par centrifugation ou des combinaisons.
- [0102] Avantageusement, le refroidissement de l'effluent de l'étape (c) peut être réalisé via

- un échangeur de chaleur qui est utilisé pour produire de la vapeur à haute pression.
- [0103] Avantageusement, le refroidissement de l'effluent de l'étape (c) peut être réalisé via un échangeur de chaleur qui est utilisé pour préchauffer la suspension lors de l'étape (b).
- [0104] Avantageusement, les phases liquides de l'étape (d), après séparation des gaz et des solides, notamment la phase aqueuse et la phase l'huileuse, peuvent être refroidies via un échangeur de chaleur situé en aval de l'étape de récupération (d) qui est utilisé pour produire de la vapeur à haute pression.
- [0105] Avantageusement, les phases liquides de l'étape (d), après séparation des gaz et des solides, notamment la phase aqueuse et la phase l'huileuse, peuvent être refroidies via un échangeur de chaleur situé en aval de l'étape de récupération (d) qui est utilisé pour le préchauffage de la suspension lors de l'étape (b).
- [0106] Optionnellement, les échangeurs pour refroidir produisant de la vapeur à haute pression et les échangeurs pour préchauffage de la suspension lors de l'étape (b) peuvent être utilisés seuls ou en combinaison.
- [0107] Etape optionnelle (e) de séparation des phases liquides récupérées à l'étape (d)
- [0108] Au cours de cette étape, la phase aqueuse présente dans les phases liquides récupérées à l'étape (d) est avantageusement séparée de l'huile.
- [0109] Avantageusement, la phase aqueuse de l'étape (e) est refroidie pour produire de la vapeur à haute pression via un échangeur de chaleur situé en aval de l'étape (e).
- [0110] Avantageusement, la phase aqueuse de l'étape (e) est utilisée pour préchauffer la suspension lors de l'étape (b) via un échangeur de chaleur situé en aval de l'étape (e).
- [0111] Avantageusement, la phase huileuse de l'étape (e) est refroidie pour produire de la vapeur à haute pression via un échangeur de chaleur situé en aval de l'étape (e).
- [0112] Avantageusement, la phase huileuse de l'étape (e) est utilisée pour préchauffer la suspension lors de l'étape (b) via un échangeur de chaleur situé en aval de l'étape (e).
- [0113] Optionnellement, les échangeurs pour refroidir produisant de la vapeur à haute pression et les échangeurs pour préchauffage de la suspension lors de l'étape (b) peuvent être utilisés seuls ou en combinaison.
- [0114] L'huile ainsi récupérée peut ensuite subir d'autres traitements pour fabriquer des carburants, combustibles, lubrifiants ou huiles de base.
- [0115] La phase aqueuse séparée à l'étape (e) peut alors être au moins en partie renvoyée à l'étape (a) de préparation de la suspension.
- [0116] La phase aqueuse présente dans l'effluent de l'étape (c) et récupérée dans l'étape (e) peut en effet être enrichie en espèces solubles et conductrices, provenant notamment de la matière organique et/ou ajoutées à la suspension pour ajuster la conductivité de cette dernière, et peut ainsi être avantageusement utilisée lors de l'étape (a) pour produire une suspension de matière organique présentant une conductivité suffisante pour la

mise en œuvre de l'étape (c).

- [0117] Cette étape (e) de séparation liquide/liquide peut être effectuée par (i) centrifugation, (ii) décantation, (iii) hydrocyclone ou (iv) par la combinaison de deux ou trois de ces étapes.

Description des figures

- [0118] [Fig.1] La [Fig.1] représente schématiquement une unité de liquéfaction hydrothermale selon un mode de réalisation de l'invention.
- [0119] La [Fig.1] représente une unité de liquéfaction hydrothermale 1 comprenant une section (A) de préparation d'une suspension, une section (B) de préchauffage optionnelle, une section (C) de liquéfaction hydrothermale comprenant un réacteur 2 comportant au moins deux électrodes 21, 22 ; 21', 22', une section (E) optionnelle de séparation des phases liquide d'un effluent produit par la section de liquéfaction hydrothermale, optionnellement un système d'injection (I) d'au moins une espèce conductrice en amont de la section (C), dans laquelle les différentes sections sont reliées fluidiquement pour mettre en œuvre le procédé selon l'invention.
- [0120] Dans l'exemple représenté, de la matière organique à liquéfier MHs qui est constituée, ou qui comprend, de la matière solide (plastiques, résidus de bois, ...) est amenée par une conduite 3 dans une section optionnelle de broyage (O1) qui peut comprendre une ou plusieurs unités de broyage, par exemple par concassage, par percussion, par cisaillement ou toute autre technique adaptée pour réduire la taille des particules de solide, tel que précédemment décrit en référence à l'étape préalable de broyage. La matière organique broyée MHP qui sort de cette section (O1) par la conduite 4 est ensuite envoyée dans la section (A) de préparation d'une suspension.
- [0121] La matière organique peut également être une matière organique humide MHliq, contenant de la matière solide en suspension qui peut être envoyée directement dans la section (A) de préparation d'une suspension par une conduite 5. Cette section (A) peut ainsi recevoir la matière organique broyée MHP et la matière organique humide MHliq, ou seulement l'un des deux types de matière organique.
- [0122] Dans la section (A) de préparation, qui peut être une enceinte de mélange, une suspension contenant la matière organique S_{MH} est préparée. En fonction de la teneur en solide de la matière organique entrante (MHs et/ou MHliq), une solution aqueuse peut éventuellement être ajoutée via une conduite 6 afin de préparer la suspension et d'obtenir une teneur en matière solide de 5 à 50 % en masse.
- [0123] En fonction de la conductivité électrique de la suspension, on peut prévoir d'ajouter via une conduite 7 du système d'injection (I) au moins une espèce conductrice, tel que décrit en référence au procédé. Ce système d'injection (I) peut ainsi comprendre un réservoir contenant la ou les espèces conductrices relié à la conduite 7, typiquement via

une vanne non représentée. La suspension de matière organique S_{MH} peut ensuite être transférée dans la section (B) de préchauffage via une conduite 8. Dans cette section de préchauffage, la suspension S_{MH} est préchauffée à la température de préchauffage précédemment décrite sous une pression d'au moins 220 barg. La mise sous pression de la suspension peut par exemple être réalisée par l'utilisation d'une pompe appropriée (non représentée). La section (B) peut être un échangeur de chaleur, comme dans l'exemple représenté. Alternativement, la suspension S_{MH} pourrait être envoyée directement dans la section (C) de liquéfaction hydrothermale.

[0124] La suspension préchauffée S_{MH180} est ensuite amenée par une conduite 9 dans la section (C) de liquéfaction hydrothermale pour y être chauffée par chauffage ohmique à une température d'au moins 350 °C à une vitesse de chauffage d'au moins 10 °C par minute, de préférence d'au moins 60 °C par minute, et maintenue à la température d'au moins 350 °C et à la pression d'au moins 220 barg pendant au moins 1 minute. A la sortie de la section (C) de liquéfaction hydrothermale, on récupère un effluent EL via une conduite 10. Les conditions opérationnelles utilisées permettent de récupérer un effluent EL majoritairement liquide.

[0125] La section (C) de liquéfaction hydrothermale comprend ici un réacteur 2 comprenant au moins deux électrodes, ici 4 (21, 22 ; 21', 22'), immergées dans la suspension de matière organique, et reliées à un générateur électrique 11, typiquement un générateur de courant alternatif. Dans l'exemple, le réacteur comprend deux zones 2A et 2B comprenant chacune au moins deux électrodes (ici deux), reliées chacune au générateur 11, ce dernier pouvant appliquer des tensions différentes à chaque groupe d'électrodes : il est ainsi possible de contrôler différemment la température de la suspension dans chaque zone. On pourra notamment prévoir un capteur de température du réacteur relié à un système de contrôle de l'unité de liquéfaction configuré pour contrôler la température de la section (C), optionnellement de chacune des zones de la section (C). On peut ainsi contrôler la température de la zone 2B pour qu'elle soit plus élevée que la température de la zone 2A. Ce contrôle de température peut être réalisé en contrôlant la tension appliquée entre les électrodes.

[0126] Le réacteur 2 peut être de type autoclave fonctionnant en continu, un réacteur à boucle, un réacteur tubulaire ou des combinaisons des réacteurs susmentionnés.

[0127] Les électrodes peuvent être agencées suivant différentes configurations décrites ci-dessous. On pourra éventuellement prévoir des configurations différentes à l'intérieur du réacteur, notamment lorsque deux zones différentes sont prévues.

[0128] Pour un réacteur fonctionnant en continu, on pourra prévoir de répartir les électrodes sur toute la longueur du réacteur, éventuellement en une ou deux zones.

[0129] On pourra par exemple utiliser les configurations d'électrodes suivantes :

[0130] (i) des électrodes en forme de plaques parallèles s'étendant parallèlement à

l'écoulement du fluide à l'intérieur du réacteur,

[0131] (ii) des électrodes cylindriques coaxiales dont l'axe est parallèle à l'écoulement du fluide à l'intérieur du réacteur,

[0132] (iii) des électrodes en forme de tiges parallèles entre elles et à l'écoulement du fluide à l'intérieur du réacteur,

[0133] (iv) une électrode cylindrique et une électrode en forme de tige s'étendant à l'intérieur de l'électrode cylindrique, le long de son axe,

[0134] (v) des électrodes positionnées de sorte que l'écoulement du fluide à l'intérieur du réacteur soit parallèle au champ électrique. Les électrodes peuvent être positionnées dans le flux de fluide ou comme des colliers autour d'un tuyau qui forme un canal d'écoulement totalement libre,

[0135] (vi) des électrodes en forme de tige disposées en quinconce, avec les tiges perpendiculaires à la direction d'écoulement du fluide.

[0136] Dans les configurations (i) et (ii), le champ électrique s'étend dans une direction perpendiculaire à l'écoulement du fluide, ce qui améliore son homogénéité et améliore le chauffage. Les configurations (i) et (ii) sont particulièrement adaptées pour les fluides présentant une faible conductivité et sont avantageuses en cas de présence de grosses particules solides dans le fluide car les forces de cisaillement restent minimales en raison du canal d'écoulement laissé libre. L'uniformité du champ électrique est également optimisée dans cette géométrie, ce qui permet un chauffage uniforme.

[0137] La configuration (iii) présente l'avantage d'être peu coûteuse à construire mais fournit un chauffage moins uniforme. Ce problème peut être contourné en mélangeant pendant et/ou après le chauffage pour uniformiser la température du fluide.

[0138] Dans la configuration (iv), le fluide s'écoule avantageusement à l'intérieur de l'électrode cylindrique.

[0139] La configuration (v) est particulièrement adaptée à un fluide présentant une conductivité électrique élevée. Pour la plupart des applications, cette configuration nécessite une tension plus élevée que la configuration (i) ou (ii). La distribution du courant peut néanmoins être moins régulière et des zones de forte densité de courant peuvent se trouver sur les bords avant des électrodes.

[0140] La configuration (vi) peut fournir un chauffage plus uniforme que la configuration (iii) à tiges parallèles.

[0141] Quelle que soit la configuration, on réalisera les électrodes en un matériau approprié, par exemple choisi parmi le titane, l'acier inoxydable, le titane plaqué, l'aluminium et le graphite. Les électrodes en carbone sont souvent utilisées pour les milieux corrosifs. Dans le cas des électrodes en acier inoxydable, la fréquence de l'alimentation électrique peut être augmentée pour éviter la corrosion et la dissolution apparente du métal.

- [0142] Dans l'exemple représenté, à la sortie de la section (C) de liquéfaction hydrothermale, l'effluent EL majoritairement liquide entre dans une section de récupération (D) via la conduite 10. Cette section de récupération (D) permet de récupérer les phases liquides PL contenues dans l'effluent EL. Typiquement, cette section de récupération comprend un ou plusieurs échangeurs de chaleur, optionnellement un évaporateur flash pour séparer les gaz G éventuellement présents, optionnellement une unité de séparation (par filtration, par hydrocyclone, par sédimentation et/ou par centrifugation), pour séparer les solides S éventuellement présents.
- [0143] Les phases liquides PL récupérées dans la section (D) sont ensuite amenées à la section (E) de séparation via une conduite 12, dans laquelle elles sont séparées en une phase huileuse H récupérée par une conduite 13 et une phase aqueuse Aq récupérée par une conduite 14. Cette section (E) de séparation peut comprendre une ou plusieurs enceintes de centrifugation et/ou de décantation, et/ou un ou plusieurs hydrocyclones.
- [0144] La phase aqueuse Aq peut alors être renvoyée au moins en partie à la section (A) de préparation via la conduite 14. Dans l'exemple représenté, la conduite 14 passe dans l'échangeur de chaleur de la section (B) pour le préchauffage de la suspension, ce qui permet de refroidir la phase aqueuse avant de la renvoyer dans la section (A) de préparation. Alternativement, l'une des conduites 10 ou 12 pourrait passer dans l'échangeur de chaleur de la section (B) pour le préchauffage de la suspension, ou l'un des échangeurs de chaleur de la section (D) pourraient servir au préchauffage de la suspension. Alternativement, le préchauffage peut être réalisé par des échangeurs de chaleurs alimentés en vapeur à haute pression générée par des échangeurs de chaleurs de la section (D) et/ou situés sur les conduites 10, 12 ou 14.

Revendications

- [Revendication 1] Procédé de liquéfaction hydrothermale d'une matière organique, notamment en continu, comprenant :
- (a) une étape de préparation d'une suspension de la matière organique dans une solution aqueuse, la matière organique étant choisie parmi de la biomasse et des plastiques, seuls ou en mélange,
 - (b) une étape optionnelle de préchauffage de la suspension préparée à l'étape (a) à une pression d'au moins 220 barg et à une température de préchauffage inférieure d'au moins 10°C à une température de décomposition de la matière organique à la pression considérée,
 - (c) une étape de liquéfaction hydrothermale dans laquelle la suspension sortant de l'étape (a), optionnellement de l'étape (b), est introduite à l'intérieur d'un réacteur à une pression d'au moins 220 barg, chauffée par chauffage ohmique à une température d'au moins 350°C à une vitesse de chauffage d'au moins 10°C par minute, et maintenue à la température d'au moins 350°C et à la pression d'au moins 220 barg pendant au moins une minute pour produire un effluent majoritairement liquide contenant de l'huile et une phase aqueuse,
 - (d) une étape de récupération des phases liquides de l'effluent produit par l'étape (c),
- et optionnellement, on ajuste la conductivité de la suspension avant la mise en œuvre de l'étape (c) de liquéfaction hydrothermale.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'étape (a) comprend au moins une des caractéristiques suivantes :
- la suspension contient de 5 à 50 % en masse de solide dans la solution aqueuse,
 - au moins une partie de la matière organique est sous forme solide et est préalablement broyée pour former des particules dont la taille est inférieure à 5mm, optionnellement inférieure à 500µm.
- [Revendication 3] Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel l'étape (b) comprend au moins une des caractéristiques suivantes :
- la pression est de 220 barg à 350 barg,
 - température de préchauffage d'au plus 220°C,
 - le préchauffage est mis en œuvre dans un échangeur de chaleur.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel l'étape (c) comprend au moins une des caractéristiques suivantes :
- la pression est de 220 barg à 350 barg,

- la suspension est chauffée et maintenue à une température de 350°C à 450°C, optionnellement de 370°C à 400°C,
- la vitesse de chauffage est d'au moins 60°C par minute,
- la suspension est maintenue à la température d'au moins 350°C et à la pression d'au moins 220 barg pendant 1 à 60 minutes, optionnellement 1 à 30 minutes,
- la suspension présente une conductivité d'au moins 0,01 S/m.

[Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel on ajoute à la suspension au cours de l'étape (c) ou en amont de l'étape (c) au moins une espèce soluble conductrice d'électricité choisie parmi les halogénures de métaux alcalins ou alcalino-terreux, les oxyhalogénures de métaux alcalins ou alcalino-terreux, les bicarbonates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, les carbonates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, les carboxylates organiques de métaux alcalins ou alcalino-terreux, les sulfates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, y compris les sulfates monohydrogénés, les phosphates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, y compris les phosphates monohydrogénés et bihydrogénés.

[Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'étape (d) comprend une étape de refroidissement de l'effluent sortant de l'étape (c).

[Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, comprenant en outre :

(e) une étape de séparation des phases liquides récupérées à l'étape (d) en une phase huileuse et une phase aqueuse.

[Revendication 8] Procédé selon la revendication 7, comprenant en outre :

- la phase aqueuse séparée à l'étape (e), est au moins en partie renvoyée à l'étape (a) de préparation de la suspension.

[Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, comprenant au moins une des caractéristiques suivantes :

- la biomasse est choisie parmi (i) la biomasse produite par le surplus des terres agricoles, (ii) la biomasse produite par le déboisement ou le nettoyage de terres agricoles, (iii) les résidus agricoles issus de cultures, (iv) les résidus forestiers issus de la sylviculture et de la transformation du bois ; (v) les résidus agricoles issus de l'élevage, vi) les déchets organiques des ménages; (vii) les déchets organiques industriels ; (viii) la biomasse algale, seuls ou en mélange,
- les plastiques comprennent les polymères thermoplastiques, les

polymères thermodurcissables, les élastomères, et les déchets contenant ces polymères, seuls ou en mélange.

- [Revendication 10] Unité de liquéfaction hydrothermale comprenant une section (A) de préparation d'une suspension, une section (B) de préchauffage optionnelle, une section (C) de liquéfaction hydrothermale comprenant un réacteur comportant au moins deux électrodes, une section (D) de récupération, une section (E) optionnelle de séparation des phases liquides d'un effluent produit par la section de liquéfaction hydrothermale, optionnellement un système d'injection (I) d'au moins une espèce conductrice en amont de la section (C), dans laquelle les différentes sections sont reliées fluidiquement pour mettre en œuvre le procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes.

[Fig. 1]

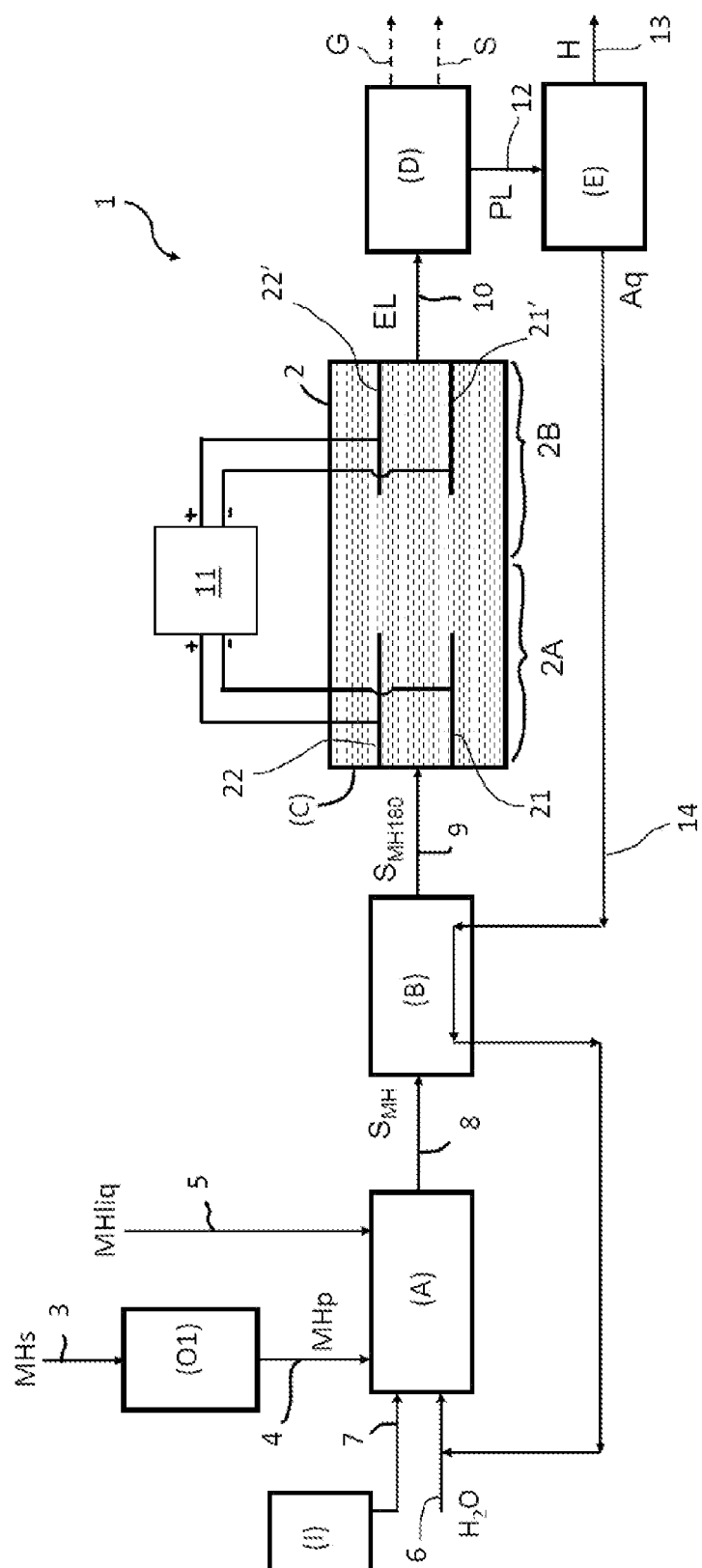


Fig. 1

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 913990
FR 2213723

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, D	Michael John Mohr: "Hydrothermal Processing of Aqueous Biomass: Process Development and Integration of a Novel Heating Technique", , 1 juillet 2013 (2013-07-01), XP055376928, Extrait de l'Internet: URL: http://media.proquest.com/media/pq/classic/doc/3844005181/fmt/ai/rep/NPDF?hl=&cit:auth=Mohr,+Michael+John&cit:title=Hydrothermal+processing+of+aqueous+biomass:+Process+development+and+...&cit:pub=ProQuest+Dissertations+and+Theses&cit:vol=&cit:iss=&cit:pg=&cit:date=2013&ic=true&cit:prod=ProQuest+Diss [extrait le 2017-05-30] * page 44 - page 53 * * page 58 - page 82 * -----	1-10	C10L9/08 C10L5/40
A	WO 2017/178626 A1 (IND CHEMICALS GROUP LTD [GB]) 19 octobre 2017 (2017-10-19) * page 1, ligne 5 - ligne 9 * * page 14, ligne 31 - page 3, ligne 14 * * revendications * -----	1-10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C10G C10L C10B H05B
A	US 2011/233067 A1 (LIND ARTHUR C [US] ET AL) 29 septembre 2011 (2011-09-29) * alinéas [0002], [0030], [0053], [0054], [0073] - [0077] * -----	1-10	
A	WO 80/02740 A1 (SAVOIE ELECTRODES REFRACT; AUBRY M; BERNARD J; PHILIPON P) 11 décembre 1980 (1980-12-11) * page 1, ligne 4 - ligne 8 * * page 2, ligne 21 - ligne 34 * * page 3, ligne 22 - page 6, ligne 2 * * figure 1 * -----	1-10	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
12 juillet 2023		Keipert, Olaf	
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			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2213723 FA 913990**

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 **12-07-2023**
 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 2017178626 A1	19-10-2017	CA	3020469 A1		19-10-2017	
		EP	3231856 A1		18-10-2017	
		EP	3443054 A1		20-02-2019	
		US	2019078032 A1		14-03-2019	
		WO	2017178626 A1		19-10-2017	

US 2011233067 A1	29-09-2011	US	2011233067 A1		29-09-2011	
		WO	2011038307 A1		31-03-2011	

WO 8002740 A1	11-12-1980	BR	7909008 A		14-04-1981	
		DE	2953691 A1		06-05-1982	
		GB	2063030 A		28-05-1981	
		JP	S56500691 A		21-05-1981	
		WO	8002740 A1		11-12-1980	
