



(43) Date de la publication internationale
26 janvier 2017 (26.01.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/013093 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C10G 1/00 (2006.01) C10G 3/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2016/067128

(22) Date de dépôt international :
19 juillet 2016 (19.07.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1556940 22 juillet 2015 (22.07.2015) FR
1650384 18 janvier 2016 (18.01.2016) FR

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

(72) Inventeurs : DARTIGUELONGUE, Cyril; 0034 Lot les
Magnolias, 69360 St Symphorien d'Ozon (FR). BERTI-
NO-GHERA, Celine; 2 Rue des Pinsons, 69960 Corbas
(FR). THINON, Olivier; 50 Bd Baron du Marais, 42300
Roanne (FR). VALLEE, Christophe; 14 Rue Jean Mou-
lin, 38360 Sassenage (FR). DIGNE, Romina; 19 Rue des
trois Pierres, 69007 Lyon (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : PROCESS FOR CONVERTING BIOMASS INTO WEAKLY OXYGENATED OIL

(54) Titre : PROCEDE DE CONVERSION DE BIOMASSE EN HUILE FAIBLEMENT OXYGENEE

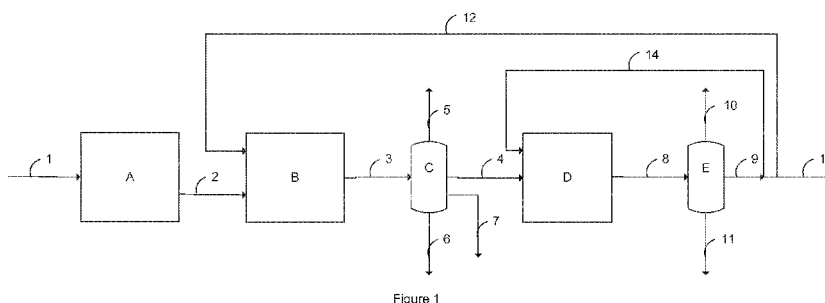


Figure 1

(57) Abstract : The present invention relates to a process for converting solid biomass into oil comprising a step of liquefaction of said feedstock using a solvent, in order to obtain an effluent comprising at least one liquid organic phase, referred to as solvolysis oil, and one gaseous phase, a step of hydroconversion of at least one portion of the effluent derived from the liquefaction step a) in the presence of hydrogen and of at least one hydroconversion catalyst in order to obtain at least one liquid effluent comprising at least one aqueous phase and at least one organic phase, referred to as weakly oxygenated oil, said organic phase having an oxygen content of less than 25% by weight, in which the solvent used in the liquefaction step a) consists solely of a portion of the organic phase of the effluent derived from the hydroconversion step b).

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de conversion de biomasse solide en huile comprenant une étape de liquéfaction de ladite charge à l'aide d'un solvant, pour obtenir un effluent comprenant au moins une phase organique liquide, dite huile de solvolysé, et une phase gazeuse, une étape d'hydroconversion d'au moins une partie de l'effluent issu de l'étape a) de liquéfaction en présence d'hydrogène et d'au moins un catalyseur d'hydroconversion pour obtenir

[Suite sur la page suivante]



au moins un effluent liquide comprenant au moins une phase aqueuse et au moins une phase organique, dite huile faiblement oxygénée, ladite phase organique ayant une teneur en oxygène inférieure à 25 % poids, dans lequel le solvant utilisé dans l'étape a) de liquéfaction est uniquement constitué d'une partie de la phase organique de l'effluent issu de l'étape b) d'hydroconversion.

PROCEDE DE CONVERSION DE BIOMASSE EN HUILE FAIBLEMENT OXYGENEE

Domaine de l'invention

La présente invention concerne un procédé de conversion en deux étapes de biomasse solide en huile dont la teneur en oxygène est inférieure à 25% poids, de préférence comprise entre 5% et 20% poids et de manière préférée comprise entre 5 et 15% poids. En particulier, l'invention concerne un
5 procédé de conversion de la biomasse lignocellulosique en huile dont la teneur en oxygène est de préférence comprise entre 5% et 15% poids, au moyen d'un procédé en deux étapes, ledit procédé comprenant une première étape de liquéfaction non catalytique, dite étape de solvolysé, et une deuxième étape d'hydroconversion catalytique, correspondant à l'étape de transformation en
10 présence d'hydrogène et d'un catalyseur solide.

État de la technique

De nombreux brevets traitent de la liquéfaction de la biomasse solide, ladite étape de liquéfaction opérant en présence ou en l'absence de catalyseur.

Par exemple, le brevet US4935567 décrit un procédé de liquéfaction de la biomasse en présence
15 d'eau et d'un liquide organique contenant de l'oxygène qui peut être un alcool tel que le méthanol, l'éthanol, le propanol, le butanol et l'éthylène glycol ou des cétones, des éthers ou des esters, à une température comprise entre 200 et 400°C et à une pression comprise entre 3 et 100 atm. Le liquide organique contenant de l'oxygène permet d'accélérer les réactions de liquéfaction et permet une meilleure séparation des produits liquéfiés du milieu réactionnel. Le procédé opère de préférence en
20 présence d'un catalyseur alcalin tel que l'hydroxyde de sodium. Le brevet US4935567 ne décrit pas de traitement ultérieur des produits liquéfiés obtenus.

D'autres documents divulguent le traitement du liquéfiat obtenu.

La demande de brevet US2011/0302824 décrit un procédé de liquéfaction d'un matériau cellulosique en présence d'un catalyseur acide tels que par exemple les acides de Bronsted ou de Lewis et d'un
25 mélange de solvant comprenant de l'eau et un co-solvant comprenant au moins un solvant polaire. Le ou les solvants polaires peuvent être issus source pétrolière ou de matériaux cellulosiques ou lignocellulosiques tels que par exemple de l'hydrolyse acide de matériau cellulosique comme l'acide acétique, l'acide formique ou l'acide lévulinique ou la gamma valérolactone seul ou en mélange. Le ou lesdits solvants polaires peuvent également être générés au moins en partie dans le procédé de
30 liquéfaction et recyclé en tant que solvant d'appoint dans ledit procédé de liquéfaction. Le liquéfiat obtenu peut ensuite être stabilisé par hydrogénation en présence d'un catalyseur d'hydrogénation comprenant par exemple un métal noble seul ou en mélange et un support tel que le charbon, les

oxydes de titane, de zirconium ou de silicium dans les conditions classiques de l'hydrogénation pour produire des composés tel que la gamma valérolactone qui peut être utilisée comme solvant d'appoint dans le procédé de liquéfaction.

La demande de brevet US2013/0118059 décrit un procédé de conversion de matériau cellulosique par liquéfaction pour obtenir un produit liquéfié final, ledit produit liquéfié final étant ensuite soumis à une étape de craquage catalytique à une température supérieure ou égale à 400°C. L'étape de liquéfaction du matériau cellulosique peut être réalisée selon 3 modes de réalisation différents :

- un premier mode de réalisation dudit procédé comprend une étape de liquéfaction en présence d'un solvant liquide comprenant de l'eau et un solvant organique à une température supérieure ou égale à 200°C,
- un deuxième mode de réalisation dudit procédé comprend une étape de liquéfaction en présence d'un solvant liquide comprenant de l'eau et un solvant organique à une température supérieure à 100°C, en présence d'hydrogène, d'un catalyseur acide et d'un catalyseur d'hydrogénation,
- un troisième mode de réalisation dudit procédé comprend une étape de liquéfaction en présence d'un solvant liquide comprenant de l'eau et un solvant organique à une température supérieure à 150°C, pour produire un produit liquéfié intermédiaire, ledit produit intermédiaire étant ensuite hydrotraité en présence d'hydrogène et d'un catalyseur pour produire le produit liquéfié final.

Le solvant organique utilisé dans les trois modes de réalisation peut être l'acide acétique, l'acide formique ou l'acide lévulinique ou la gamma valérolactone seul ou en mélange, ces composés pouvant être générés in-situ. Ledit solvant peut également comprendre des paraffines, des composés naphéniques, oléfiniques et/ou aromatiques, ces composés étant présents dans les carburants. Ledit solvant polaire peut également être une partie du produit final ou intermédiaire liquéfié recyclé dans l'étape de liquéfaction.

La demande US2012/0005949 décrit un procédé de liquéfaction de biomasse pour produire des carburants à une température supérieure à 250°C en présence d'une combinaison de solvants, ladite combinaison de solvants comprenant au moins un solvant de liquéfaction et au moins un solvant d'appoint. Le solvant d'appoint peut être un effluent de raffinerie et en particulier un effluent pétrolier.

Une partie du produit de liquéfaction peut être recyclé dans l'étape de liquéfaction. L'autre partie du produit liquéfié peut être envoyé soit dans une étape de craquage catalytique soit dans une étape de post traitement et une partie du produit issu du post traitement peut être recyclé en tant que solvant d'appoint.

La présente invention propose une amélioration des procédés existants.

Résumé de l'invention

La présente invention concerne un procédé de conversion de biomasse solide en huile comprenant au moins les étapes suivantes :

- 5 a) une étape de liquéfaction ou de solvolysé de ladite charge à l'aide d'un solvant, pour obtenir un effluent comprenant au moins une phase organique liquide, dite huile de solvolysé, et une phase gazeuse, ladite étape de liquéfaction opérant à une température comprise entre 200 et 400°C, à une pression absolue comprise entre 2 et 20 MPa, avec un ratio débit massique de solvant sur débit massique de biomasse compris entre 0,1 et 10, ladite étape de liquéfaction opérant en l'absence de catalyseur,
- 10 b) une étape d'hydroconversion d'au moins une partie de l'effluent issu de l'étape a) de liquéfaction en présence d'hydrogène et d'au moins un catalyseur d'hydroconversion 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 alumine, les zéolithes,
- 15 l'oxyde de zirconium, l'oxyde de cérium, l'oxyde de titane, l'oxyde de chrome, l'oxyde de vanadium, l'oxyde de lanthane et les aluminates de métaux de transition, pris seul ou en mélange, pour obtenir au moins un effluent liquide comprenant au moins une phase aqueuse et au moins une huile comprenant une phase organique, ladite phase organique ayant une teneur en oxygène inférieure à 25% poids, de préférence comprise entre 5% et 20% poids et
- 20 de manière préférée comprise entre 5 et 15% poids, ladite étape d'hydroconversion opérant à une température comprise entre 250 et 450°C, à une pression absolue comprise entre 3 et 30 MPa, à une vitesse spatiale horaire massique par rapport à ladite huile de solvolysé supérieure à $0,2 \text{ h}^{-1}$, et avec une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique hydrogène sur huile de solvolysé est compris entre 50 et $2000 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$,
- 25 dans lequel le solvant utilisé dans l'étape a) de liquéfaction est uniquement constitué d'une partie de la phase organique de l'effluent issu de l'étape b) d'hydroconversion.

Un avantage de la présente invention est de fournir un procédé comprenant une étape de liquéfaction, dite de solvolysé, permettant de liquéfier la biomasse solide sans apport de catalyseur et d'hydrogène, avec des rendements en liquides supérieurs à la pyrolyse thermochimique conventionnelle, dite

30 pyrolyse rapide, grâce au recycle d'au moins une partie de la phase organique issue de l'étape b) d'hydroconversion.

Un autre avantage de la présente invention est de fournir un procédé de conversion de biomasse solide dans lequel l'étape de solvolysé produit une huile de solvolysé contenant moins d'oxygène qu'une huile issue de la pyrolyse rapide, l'huile de solvolysé contenant généralement moins de 35%

35 poids d'oxygène alors que l'huile issue de pyrolyse rapide contient généralement plus de 35% poids

d'oxygène, et de préférence une teneur en oxygène comprise entre 40% et 60% poids par rapport à la masse totale de l'huile de pyrolyse. Une teneur plus faible en oxygène permet de réduire les besoins en catalyseurs et en hydrogène des étapes d'hydroconversion nécessaires pour désoxygéner l'huile afin de la convertir en carburants.

- 5 Un autre avantage de la présente invention, résultant des deux précédents avantages, est de fournir un procédé de conversion de biomasse solide permettant l'obtention d'une huile faiblement oxygénée ayant un rendement en carbone par rapport à la biomasse solide plus élevé que l'état de l'art.

Le procédé inventif divulgué ici satisfait l'ensemble de ces critères.

Description détaillée de l'invention

10 Charge du procédé

Conformément à l'invention, la charge traitée dans le procédé selon l'invention est une biomasse solide.

- De préférence, ladite charge est choisie parmi la biomasse de type lignocellulosique et les algues, prises seules ou en mélange. De préférence la biomasse solide utilisée dans le procédé selon la présente invention est de type lignocellulosique.

La charge biomasse solide est avantageusement choisie parmi, la biomasse lignocellulosique et un ou plusieurs constituants de biomasse lignocellulosique choisis dans le groupe formé par la cellulose, l'hémicellulose et/ou la lignine.

- Par biomasse lignocellulosique, on entend des charges riches en cellulose et/ou hémi-cellulose et/ou lignine. Un seul des constituants de cette biomasse lignocellulosique peut être extrait pour la solvolysé. Cet extrait ou l'autre fraction restante peut également constituer une charge utilisable dans l'invention, en particulier la lignine.

- La matière première lignocellulosique peut être constituée de bois ou de déchets végétaux. D'autres exemples non limitatifs de matière biomasse lignocellulosique sont les résidus d'exploitation agricole (paille...), les résidus d'exploitation forestière (produits de première éclaircie), les produits d'exploitation forestière, les cultures dédiées (taillis à courte rotation), les résidus de l'industrie agro-alimentaire, les déchets organiques ménagers, les déchets des installations de transformation du bois, les bois usagés de construction, du papier, recyclé ou non.

- La biomasse lignocellulosique peut aussi provenir de sous-produits de l'industrie papetière comme la lignine Kraft, ou les liqueurs noires issues de la fabrication de pâte à papier.

Généralement, la biomasse lignocellulosique solide comprend une teneur en oxygène supérieure à 30% poids par rapport à la biomasse sèche.

Les algues utilisables dans le procédé selon l'invention sont des macroalgues et/ou microalgues. Ainsi, la charge peut être constituée d'organismes procaryotes tels que les algues bleues ou cyanobactéries, ou d'organismes eucaryotes comme des groupes à espèces unicellulaires (Euglénophytes, Cryptophytes, Haptophytes, Glaucophytes, etc...), des groupes à espèces unicellulaires ou pluricellulaires comme les algues rouges ou Rhodophyta, et Stramenopiles regroupant notamment les Diatomées et les algues brunes ou Phéophycées. Enfin la charge peut également être constituée de macroalgues comme les algues vertes (provoquant les marées vertes), les laminaires ou le goémon (aussi appelé le varech). D'une manière générale, les algues peuvent contenir de l'eau, des protéines, des acides aminées, des saccharides, des lipides, des tanins, des polyphénols, des polyphloroglucinols, des antioxydants et des composés inorganiques.

Avantageusement, ladite charge peut être un mélange de l'une des quelconques charges citées ci-avant, lesdites charges pouvant être prétraitées ou non.

15 Prétraitement

Préalablement à l'étape de solvolysé, ladite charge biomasse solide est avantageusement envoyée dans une ou plusieurs étapes de prétraitement. Lesdites étapes de prétraitement permettent avantageusement de réduire la teneur en eau de ladite biomasse solide, la taille des éléments solides à traiter et/ou la quantité d'impuretés solides, inorganiques ou organiques pouvant nuire aux performances du procédé.

La présente invention comprend de préférence un prétraitement de la biomasse en vue de son traitement ultérieur dans le réacteur de solvolysé.

Sans que cela soit exhaustif et sans ordre défini, lesdites étapes de prétraitement sont avantageusement choisies parmi les étapes de lavage physique ou chimique, de broyage, de séchage, un traitement thermique de type torréfaction et une étape de mise en forme, seule ou en combinaison.

Dans un mode de réalisation préféré, le prétraitement de la biomasse lignocellulosique ou d'un ou plusieurs constituants de biomasse lignocellulosique choisis dans le groupe formé par la cellulose, l'hémicellulose et/ou la lignine comprend avantageusement au moins une des étapes suivantes :

- 30 a) une étape de séchage et/ou une étape de torréfaction,
- b) une étape de broyage.

La biomasse lignocellulosique peut avantageusement être soumise à une étape de séchage suivie d'une étape de broyage. La biomasse peut également avantageusement être soumise à une étape de séchage, puis à une étape de torréfaction, puis à une étape de broyage. Les étapes de séchage et de torréfaction peuvent avantageusement se faire en une seule étape dans le même équipement, suivi d'une étape de broyage. L'étape de broyage peut également intervenir entre le séchage et la torréfaction et être éventuellement complétée par un broyage complémentaire après la torréfaction. Le prétraitement de la biomasse peut également se limiter à l'étape de broyage.

Les étapes de séchage et de torréfaction sont des traitements thermiques différents. Ils sont avantageusement réalisés selon les techniques classiques connues de l'Homme du métier telles que par exemple le four tournant, le lit mobile, le lit fluidisé, la vis sans fin chauffée, le contact avec de billes métalliques apportant la chaleur. Ces technologies peuvent éventuellement utiliser un gaz circulant à co ou contre-courant comme de l'azote ou tout autre gaz inerte dans les conditions de la réaction. Le séchage élimine essentiellement l'eau contenu dans la biomasse tandis que la torréfaction provoque des modifications de la structure chimique des constituants. La torréfaction peut se définir comme une pyrolyse à température modérée et temps de séjour contrôlé car elle s'accompagne non seulement d'un séchage, mais aussi d'une destruction partielle de la matière lignocellulosique. Les particules de biomasse après torréfaction sont de forme plus sphérique et moins rugueuse créant ainsi moins d'agglomérats lors de la constitution de la suspension. La torréfaction permet ainsi une fluidisation plus homogène.

Les étapes de séchage et/ou torréfaction et/ou broyage peuvent être opérées en mode décentralisé près de la production de la biomasse ou en mode centralisé alimentant directement l'étape a) de liquéfaction.

De préférence, le prétraitement peut également comprendre une étape de réduction partielle de la teneur en eau (ou séchage) de biomasse lignocellulosique, suivie d'une étape de réduction de taille des particules jusqu'à atteindre la gamme de taille convenant à l'introduction de la charge dans le réacteur de solvolyse

Dans le cas d'utilisation de bois comme matière première lignocellulosique, le taux d'humidité est d'environ 50% au moment de la coupe de l'arbre dans la forêt. Un séchage naturel à l'air des troncs d'arbre permet de descendre à 30 - 35% d'humidité environ. Ensuite, les troncs sont broyés grossièrement en plaquettes forestières sous la forme de particules de quelques centimètres (déchiquetage).

Les particules de biomasse issues des étapes de séchage et/ou torréfaction sont ensuite avantageusement envoyées dans un broyeur qui permet d'atteindre la granulométrie souhaitée en vue

de l'étape de liquéfaction. Le broyage préalable à la liquéfaction facilite le transport vers la zone réactionnelle et favorise les contacts gaz/liquide/solide.

L'intérêt de ces étapes de prétraitement est de permettre une introduction et un transport de la biomasse solide dans l'étape a) de liquéfaction plus simple et une amélioration des performances de ladite étape a) par une optimisation du contact solide / solvant de solvolysse.

Etape a) de liquéfaction

Conformément à l'invention, la charge du procédé, c'est-à-dire la biomasse solide, ayant éventuellement subie une ou plusieurs étapes de prétraitement, est introduite dans une étape a) de liquéfaction également appelé étape de solvolysse dans laquelle ladite charge est mise en contact avec un solvant, pour obtenir un effluent comprenant au moins une phase organique liquide, dite huile de solvolysse, et une phase gazeuse.

Conformément à l'invention, le solvant utilisé dans l'étape a) de liquéfaction est uniquement constitué d'au moins une partie ou la totalité de la phase organique de l'effluent issu de l'étape b) d'hydroconversion.

Le solvant constitué d'au moins une partie ou la totalité de la phase organique de l'effluent issu de l'étape b) d'hydroconversion est de préférence issu d'une étape de séparation des effluents réalisée après l'étape b) d'hydroconversion du procédé. Ledit solvant est ensuite avantageusement recyclé en amont de l'étape a) de liquéfaction.

De préférence, aucun solvant d'appoint n'est ajouté dans l'étape a) de liquéfaction du procédé selon l'invention.

L'étape a) de liquéfaction du procédé selon l'invention permet donc uniquement grâce au recycle d'un effluent du procédé et en particulier du recycle d'au moins une partie ou la totalité de la phase organique de l'effluent issue de l'étape b) d'hydroconversion, sans apport de solvant d'appoint extérieur au procédé, de liquéfier la biomasse solide avec des rendements en liquides supérieurs à la pyrolyse thermochimique conventionnelle, dite pyrolyse rapide.

Le solvant de la présente invention permet donc de transformer la charge biomasse solide en produits liquides avec un rendement massique supérieur à 75%, de préférence supérieur à 85% et de manière encore préférée supérieur à 90%. Il permet également la formation d'une suspension (slurry) injectable ou pompable pour l'introduction du mélange biomasse / solvant dans le réacteur de l'étape a) de solvolysse.

Ainsi, la charge biomasse solide et au moins une fraction et de préférence la totalité de la phase organique de l'effluent de l'étape b) d'hydroconversion, sont introduits dans ladite étape de liquéfaction.

De préférence ladite charge est mélangée avec ledit solvant.

- 5 Le mélange charge / solvant est avantageusement une suspension de particules de charge biomasse solide et de préférence de biomasse lignocellulosique dispersée dans ledit solvant, ladite suspension de fines particules solides dans un liquide est également parfois appelée "slurry" selon la terminologie anglo-saxonne. Par souci de simplification on utilisera le terme de suspension par la suite.

- 10 Dans un premier mode de réalisation, la biomasse solide et le solvant sont mélangés préalablement à leur introduction dans le réacteur de l'étape a) de liquéfaction. La suspension biomasse / solvant se forme donc dans un mélangeur et la suspension est ensuite introduite dans le réacteur qui est maintenu à une pression et température désirée. Le réacteur de l'étape a) de liquéfaction ou de solvolysé peut avantageusement être un réacteur de type batch ou continu, parfaitement agité.

- 15 Selon un autre mode de réalisation, le solvant et la biomasse peuvent être introduits séparément dans le réacteur de l'étape a) de liquéfaction ou solvolysé. Les deux flux sont de préférence injectés dans ledit réacteur par deux lignes distinctes, l'une permettant d'injecter le solvant liquide et l'autre la charge solide. Dans ce cas, la suspension biomasse / solvant se forme directement dans ledit réacteur.

- 20 Conformément à l'invention, ladite étape a) de liquéfaction opère à une température comprise entre 200 et 400°C, de préférence entre 250°C à 350°C à une pression absolue comprise entre 2 et 20 MPa, et de préférence comprise entre 5 et 10 MPa, avec un ratio débit massique de solvant sur débit massique de biomasse compris entre 0,1 et 10 et de préférence entre 0,5 et 3 et de manière très préférée entre 0,5 et 2 et de manière encore plus préférée entre 0,5 et 1,8.

- 25 De préférence, le temps de séjour de la biomasse solide dans ledit réacteur de ladite étape a) est compris entre 1 minute et 5 heures et de préférence entre 5 minutes et 2 heure.

Conformément à l'invention, ladite étape a) de liquéfaction est réalisée en l'absence de catalyseur.

Ladite étape a) de liquéfaction est avantageusement réalisée en l'absence d'apport d'hydrogène.

Au cours de ladite étape a) de liquéfaction, la biomasse solide est liquéfiée et à l'issue de ladite étape, la biomasse solide est convertie à plus de 90% en produits liquides et gazeux.

- 30 Conformément à l'invention, ladite étape a) de liquéfaction permet l'obtention d'au moins un effluent comprenant au moins une phase organique liquide, dite huile de solvolysé, et une phase gazeuse.

L'effluent issu de l'étape a) de liquéfaction peut également éventuellement comprendre une phase aqueuse liquide et éventuellement des résidus solides.

Séparation de l'effluent issu de l'étape de liquéfaction

5 Au moins une étape de séparation de l'effluent issu de l'étape a) de liquéfaction peut avantageusement être mise en œuvre, de préférence choisies parmi les séparations gaz - liquide et liquide – solide, prise seule ou en combinaison.

L'effluent issu de l'étape a) de liquéfaction peut comprendre une ou plusieurs phases liquides. Selon l'invention il comprend au moins une phase organique liquide, appelée huile de solvolysé. Il peut également avantageusement comprendre au moins une phase aqueuse liquide.

10 Ledit effluent issu de l'étape a) de liquéfaction peut avantageusement subir au moins une étape de séparation gaz - liquide. Ladite étape de séparation gaz - liquide est avantageusement mise en œuvre dans tout séparateur connu de l'Homme du métier.

15 Ledit effluent gazeux contient majoritairement du CO₂, du CO, des composés contenant de 1 à 4 atomes de carbone et de l'hydrogène. Ledit effluent gazeux peut avantageusement être séparé dudit effluent liquide, ou desdits effluents liquides, dans tout séparateur gaz/liquide connu de l'homme du métier.

L'effluent liquide éventuellement séparé de l'effluent gazeux peut ensuite éventuellement être envoyé dans une étape de séparation liquide – solide.

20 La séparation physique des effluents liquides et des résidus solides peut avantageusement être mise en œuvre selon les techniques connues de l'Homme du métier telles que par exemple la filtration, la centrifugation, la précipitation électrostatique, ou la décantation, lesdites techniques étant utilisées seules ou en combinaison, dans un ordre indifférent. Les résidus solides contiennent la biomasse solide n'ayant pas été convertie lors de l'étape a) de liquéfaction. Elle peut également contenir des composés solides formés au cours de ladite étape a). Une fraction des résidus solides éventuellement
25 séparés peut éventuellement être avantageusement recyclée dans l'étape a) de liquéfaction.

Lorsque l'effluent liquide issu de l'étape a) de liquéfaction ne contient pas de phase aqueuse liquide, c'est-à-dire une phase constituée principalement d'eau, la phase organique liquide ou huile de solvolysé correspond à la totalité de l'effluent liquide issu de l'étape a) de liquéfaction.

30 Lorsque l'effluent liquide issu de l'étape a) de liquéfaction contient plusieurs phases liquides dont une phase aqueuse, ladite phase aqueuse liquide peut être avantageusement séparée de l'autre phase liquide ou des autres phases liquides, dite(s) phase liquide organique(s), selon toute méthode connue de l'Homme du métier telle que par exemple par séchage, par passage sur un dessicant

ou un tamis moléculaire, par flash, par extraction par solvant, par distillation, par décantation et filtration sur membrane ou par association d'au moins deux de ces méthodes. Dans ce cas, la phase organique liquide ou huile de solvolysé correspond à l'effluent liquide issu de l'étape a) de liquéfaction après séparation de ladite phase aqueuse liquide.

- 5 Ladite phase aqueuse est essentiellement constituée d'eau présente initialement dans la biomasse et d'eau produite lors des réactions de déshydratation et/ou désoxygénation ayant lieu au cours de l'étape a) de liquéfaction. Ladite phase aqueuse liquide peut ensuite après séparation être avantageusement envoyée vers une station de traitement des eaux usées comportant des étapes physico-chimiques et/ou biologiques et/ou des étapes de filtration et/ou d'incinération.
- 10 La phase organique liquide ou huile de solvolysé ainsi obtenue est majoritairement constituée de composés organiques. Elle contient de préférence moins de 30% poids d'eau par rapport à la masse totale de ladite huile de solvolysé. On entend par huile de solvolysé, une huile contenant avantageusement moins de 35% poids d'oxygène par rapport à la masse totale de ladite huile de solvolysé.
- 15 Au moins une partie de l'effluent issu de l'étape a) de liquéfaction et de préférence au moins une partie de la phase organique liquide éventuellement séparée ou huile de solvolysé est ensuite avantageusement envoyée dans l'étape b) d'hydroconversion.

Etape b) d'hydroconversion

- Conformément à l'invention, au moins une partie de l'effluent issu de l'étape a) de liquéfaction et de préférence au moins une partie et de préférence la totalité de la phase organique liquide éventuellement séparée ou huile de solvolysé, est introduite dans ladite étape b) d'hydroconversion en présence d'hydrogène et d'au moins un catalyseur d'hydroconversion.
- 20

- Au cours de ladite étape b) d'hydroconversion, les réactions mises en œuvre peuvent par exemple être des réactions d'hydrogénation de liaisons multiples C-C, C-O ou C-N, des réactions d'hydrogénation de cycles aromatiques, et/ou des réactions de rupture de liaisons simples C-C, C-O ou C-N.
- 25

- Ladite étape b) d'hydroconversion permet d'obtenir au moins un effluent liquide comprenant au moins une phase aqueuse et au moins une huile comprenant une phase organique, ladite phase organique ayant une teneur en inférieure à 25% poids, de préférence comprise entre 5% et 20% poids et de manière préférée comprise entre 5 et 15% poids.
- 30

Au moins une partie de ladite phase organique de l'effluent issu de ladite étape b) qui n'est pas recyclé en tant que solvant dans l'étape a) de liquéfaction peut avantageusement, après séparation, être recyclée dans ladite étape b) d'hydroconversion.

5 La charge entrant dans ladite étape b) comprend donc, et est de préférence constituée par avantageusement au moins une partie de l'effluent issu de l'étape a) de liquéfaction et de préférence au moins une partie et de préférence la totalité de la phase organique liquide éventuellement séparée et également appelée huile de solvolysé, et éventuellement au moins une partie de la phase organique de l'effluent issu de ladite étape b).

10 La charge entrant dans ladite étape b) d'hydroconversion est avantageusement transformée en vue de convertir les fractions de hauts poids moléculaires en molécules de plus faibles poids moléculaires et en vue d'abaisser sa teneur en oxygène à une valeur inférieure à 25% poids.

Conditions opératoires

15 Conformément à l'invention, ladite étape b) d'hydroconversion est réalisée à une température comprise entre 250 et 450°C, à une pression absolue comprise entre 3 et 30 MPa, à une vitesse spatiale horaire massique par rapport à ladite huile de solvolysé supérieure à 0,2 h⁻¹, et avec une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique hydrogène sur huile de solvolysé est compris entre 50 et 2000 Nm³/m³.

20 L'hydrogène nécessaire à l'hydroconversion peut avantageusement être fourni à partir de ressources fossiles, par gazéification/oxydation partielle ou par reformage à la vapeur, par reformage à la vapeur du méthane produit et/ou des fractions de gaz légers produits et/ou de fractions comprenant des composés oxygénés légers issues de l'étape de solvolysé et/ou d'hydroconversion. 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). L'hydrogène produit au cours de l'étape de solvolysé peut être également utilisé.

25 Ainsi, le procédé global, depuis la biomasse jusqu'au produit hydrocarboné final, pourrait être auto-suffisant en hydrogène.

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 mode continu.

30 L'étape b) d'hydroconversion peut avantageusement être réalisée dans tout réacteur qui facilite la dispersion efficace de l'huile de solvolysé obtenue dans l'étape a) de liquéfaction. Un simple réacteur continu parfaitement agité (CSTR) est approprié en mode discontinu. Pour des applications continues, des réacteurs à lit garni à co-courant descendant, à lit mobile, à lit bouillonnant ou des réacteurs slurry

seront plus adaptés. Tout en gardant le catalyseur dans le réacteur, les technologies de réacteurs à lit mobile et 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, sauf à utiliser des réacteurs de gardes permutables par exemple. La technologie du réacteur slurry, selon la terminologie anglo-saxonne, présente les mêmes avantages que les technologies de réacteurs à lit mobile et à lit bouillonnant et l'avantage supplémentaire de fonctionner avec un catalyseur frais donc avec une activité maximale, mais l'inconvénient de compliquer beaucoup la récupération du catalyseur qui sort du réacteur avec les effluents. D'autres réacteurs répondant aux principes énoncés ici sont à la portée de l'homme de l'art versé dans la technologie des réacteurs chimiques et se situent dans le cadre de la présente invention.

L'étape b) d'hydroconversion peut avantageusement être réalisée dans un ou plusieurs réacteurs en parallèle et/ou en série. Avantageusement, ladite étape b) d'hydroconversion peut être opérée dans plusieurs réacteurs en série avec un gradient de température, c'est-à-dire que des conditions opératoires différentes peuvent être appliquées dans les différents réacteurs de l'étape b) et de préférence avec une température croissante du premier au dernier réacteur.

Catalyseur

Conformément à l'invention, le ou les catalyseur(s) mis en œuvre dans l'étape d'hydroconversion comprend de préférence 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 alumine, les zéolithes, l'oxyde de zirconium, l'oxyde de cérium, l'oxyde de titane, l'oxyde de chrome, l'oxyde de vanadium, l'oxyde de lantane et les aluminates de métaux de transition, pris seul ou en mélange.

De préférence, le ou les catalyseur(s) comporte(nt) un métal du groupe 8, 10 et 11, seul ou en combinaison avec au moins un métal des groupes 3 à 12 et de manière préférée au moins un métal des groupes 4 à 11. De manière préférée, le ou les catalyseur(s) comporte(nt) du Ni ou/et du Cu, seul ou en combinaison avec au moins un métal des groupes 4 à 11 et de préférence choisi parmi le chrome (Cr), le molybdène (Mo), le manganèse (Mn), le tungstène (W), le fer (Fe), le cobalt (Co), le ruthénium (Ru), le palladium (Pd), et le platine (Pt).

La teneur en métal des groupe 8, 10, et 11 exprimée en pourcentage poids d'oxyde de métal des groupe 8, 10, et 11 est avantageusement comprise entre 0,2 et 80% poids, de préférence entre 0,5

et 70% poids et de manière préférée entre 0,5 et 65% poids par rapport à la masse totale dudit catalyseur.

5 Dans le cas où le Ni est utilisé seul, la teneur en Ni, exprimé en pourcentage poids d'oxyde de Ni est avantageusement comprise entre 1 et 80% poids, de préférence entre 5 et 70% poids et de manière préférée entre 10 et 65% poids par rapport à la masse totale dudit catalyseur.

Dans le cas où le Cu est utilisé seul, la teneur en Cu, exprimé en pourcentage poids d'oxyde de Cu est avantageusement comprise entre 1 et 80% poids, de préférence entre 5 et 70% poids et de manière préférée entre 10 et 65% poids par rapport à la masse totale dudit catalyseur.

10 Dans le cas où le métal du groupe 10 est choisi parmi le Pt et le Pd, ledit métal est utilisé seul et la teneur en ledit métal du groupe 10, exprimé en pourcentage poids d'oxyde de métal de Pt et de Pd est avantageusement comprise entre 0,2 et 10% poids, de préférence entre 0,5 et 5% poids par rapport à la masse totale dudit catalyseur.

15 Dans le cas où le métal du groupe 8 est le Ru, ledit métal est utilisé seul et la teneur en ledit métal du groupe 8, exprimé en pourcentage poids d'oxyde de métal du groupe 8 est avantageusement comprise entre 0,2 et 10% poids, de préférence entre 0,5 et 5% poids par rapport à la masse totale dudit catalyseur.

20 Dans le cas où ledit métal du groupe 8, 10 et 11 est utilisé en combinaison avec au moins un métal des groupes 3 à 12, ledit catalyseur supporté d'hydroconversion 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 totale dudit catalyseur.

Ledit ou lesdits catalyseur(s) d'hydroconversion peu(ven)t également avantageusement comprendre un élément dopant tel que par exemple du phosphore ou du bore à des teneurs comprises entre 0,1 et 1% poids par rapport à la masse totale dudit catalyseur.

25 De préférence, le support est choisi parmi les silices, les alumines de transition, les silices alumines, les zéolithes, l'oxyde de chrome, l'oxyde de vanadium, l'oxyde de lanthane et les aluminates de métaux de transition. Ces supports peuvent être pris seuls ou en mélange. Leur mise en forme peut être réalisée sous forme d'extrudés, tri/quadrilobes, ou de billes.

30 Des catalyseurs d'hydroconversion préférés sont avantageusement choisis parmi les catalyseurs comprenant du nickel (Ni), et/ou du chrome (Cr), et/ou du cuivre (Cu) et/ou du cobalt (Co) et/ou du molybdène (Mo) sur du carbone poreux et les catalyseurs comprenant du nickel et/ou du chrome (Cr), et/ou du cuivre (Cu) et/ou du cobalt (Co) et/ou du molybdène (Mo) sur une alumine ou un aluminat de nickel.

De préférence, lesdits catalyseurs sont préparés selon les méthodes classiques telles que le co-malaxage ou l'imprégnation de précurseurs moléculaires suivis d'un ou plusieurs traitements thermiques.

5 Ledit ou lesdits catalyseur(s) est(sont) avantageusement utilisé(s) dans ladite étape b) d'hydroconversion sous forme réduite ou sulfurée.

Plusieurs catalyseurs identiques ou différents peuvent avantageusement être utilisés dans le ou les réacteurs de ladite étape b) dans des conditions opératoires identiques ou différentes.

Les produits - séparation

10 Conformément à l'invention, ladite étape b) d'hydroconversion permet l'obtention d'au moins un effluent liquide comprenant au moins une phase aqueuse et d'au moins une huile comprenant une phase organique.

L'effluent issu de l'étape b) d'hydroconversion peut également avantageusement comprendre une phase gazeuse.

15 Au moins une étape de séparation de l'effluent issu de l'étape b) d'hydroconversion peut avantageusement être mise en œuvre pour obtenir au moins une phase gazeuse, au moins une phase aqueuse et au moins une phase organique.

20 Ladite phase gazeuse contient avantageusement majoritairement du CO₂, du CO, de l'hydrogène, et des gaz légers en C1-C4 tel que par exemple du méthane. Ladite phase gazeuse peut avantageusement être séparée du reste dudit effluent dans tout séparateur connu de l'homme du métier.

L'hydrogène de la phase gazeuse peut avantageusement être récupéré et séparé des autres composés gazeux par des techniques connues de l'homme du métier, tel que par exemple des techniques membranaires, et est avantageusement recyclé dans l'étape b) d'hydroconversion, éventuellement en mélange avec de l'hydrogène frais en appoint.

25 Eventuellement, tout ou partie de ladite phase gazeuse est recyclée dans l'étape b) d'hydroconversion. Elle peut également être utilisée pour générer tout ou partie des besoins énergétiques du procédé.

30 Ladite phase aqueuse et ladite phase organique de l'huile obtenues à l'issue de ladite étape b) peuvent avantageusement être séparées. Ladite étape de séparation peut avantageusement être réalisée par des méthodes bien connues de l'homme du métier telles que par exemple la décantation, la distillation, le strippage, l'extraction liquide/liquide etc.

Ladite phase aqueuse comprend majoritairement de l'eau et peut également comprendre des matières organiques, comme des acides carboxyliques et des alcools légers dissous dans ladite phase aqueuse, éventuellement des composés inorganiques issus de la biomasse native. La phase aqueuse contient essentiellement de l'eau formée par hydro-désoxygénation de l'huile de solvolysé, et de l'eau contenue dans l'huile de solvolysé, la teneur en eau de l'huile de solvolysé pouvant atteindre jusqu'à 30% poids par rapport à la masse totale de ladite huile de solvolysé.

D'une manière générale, l'élimination de la phase aqueuse et l'élimination ou la récupération des oxygénés et/ou des inorganiques, peuvent être réalisées par toutes les méthodes et techniques connues de l'homme du métier, telles que par exemple par séchage, passage sur un dessicant ou un tamis moléculaire, flash, extraction par solvant, distillation, décantation et filtration sur membrane ou par association d'au moins deux de ces méthodes. La phase aqueuse sera généralement envoyée vers une station de traitement des eaux usées comportant des étapes physico-chimiques et/ou biologiques et/ou des étapes de filtration et/ou d'incinération. Tout ou partie de ladite phase aqueuse peut également avantageusement être purifiée pour générer de la vapeur par échange de chaleur avec un ou plusieurs flux du procédé. Tout ou partie de ladite phase aqueuse peut également avantageusement être utilisée pour produire tout ou partie de l'hydrogène nécessaire au procédé, par exemple dans une étape catalytique dit de vaporeformage ou par électrolyse de l'eau.

La phase organique obtenue à l'issue de l'étape b) d'hydroconversion, également appelée huile faiblement oxygénée, est une huile partiellement désoxygénée et partiellement convertie. On entend par huile partiellement désoxygénée et partiellement convertie, une huile contenant moins de 25% poids d'oxygène, de préférence entre 5% et 20% poids et de manière préférée entre 5 et 15% poids par rapport à la masse totale de ladite huile.

L'huile faiblement oxygénée contient de préférence moins de 10% poids d'eau, de préférence moins de 5% poids d'eau par rapport à la masse totale de ladite phase organique.

Avantageusement, ladite phase organique est désoxygénée et convertie à un degré suffisant pour permettre la génération de composés organiques oxygénés favorisant les réactions de liquéfaction qui seront ainsi recyclés en tout ou partie dans la dite étape a) de liquéfaction.

Avantageusement, la quantité générée desdits composés organiques oxygénés favorisant les réactions de solvolysé est suffisante pour permettre la liquéfaction de la biomasse solide dans les conditions de l'étape a) de liquéfaction décrites précédemment sans besoin d'apport de solvant d'appoint extérieur au procédé.

Ladite étape de séparation de la phase organique et de la phase aqueuse issues de l'étape b) d'hydroconversion peut avantageusement être mise en œuvre afin de n'envoyer qu'au moins une

partie de ladite phase organique dans l'étape a) de liquéfaction dans le but d'améliorer les performances de ladite étape a).

Conformément à l'invention, au moins une partie de la phase organique de l'effluent issu de l'étape d'hydroconversion est recyclée dans l'étape de solvolysé avec un taux de recycle égal au rapport du
5 débit massique de ladite phase organique sur le débit massique de la biomasse solide compris entre 0,1 et 10 et de préférence compris entre 0,5 et 3.

Avantageusement, au moins une partie de la phase organique de l'effluent issu de l'étape b) d'hydroconversion peut également être recyclée dans ladite étape d'hydroconversion, de préférence avec un taux de recycle égal au rapport du débit massique de ladite phase organique sur le débit
10 massique de l'huile de solvolysé, compris entre 0,05 et 3, de préférence compris entre 0,05 et 1.

Utilisation de la phase organique issue de l'étape b) d'hydroconversion

Ladite phase organique peut avantageusement être utilisée comme combustible industriel.

Ladite phase organique de l'effluent issu de l'étape b) d'hydroconversion peut également avantageusement être convertie en hydrocarbures entièrement désoxygénés, compatibles avec les
15 pools carburants au moyen de procédés mis en œuvre de manière conventionnelle en raffinerie.

Ainsi, dans un mode de réalisation préféré, ladite phase organique peut avantageusement être envoyée dans un procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage et/ou de craquage catalytique. Dans ce cas, l'effluent ou une partie de l'effluent desdits procédés de raffinage dans lequel est envoyé ladite phase organique ou huile partiellement désoxygénée issue de l'étape b) peut avantageusement
20 être recyclé dans l'étape b) d'hydroconversion, c'est-à-dire introduit dans l'étape b) d'hydroconversion en mélange avec au moins une partie de l'effluent issu de l'étape a) de liquéfaction et de préférence en mélange avec au moins une partie et de préférence la totalité de la phase organique dite l'huile de solvolysé, de préférence avec un taux de recycle égal au rapport du débit massique de ladite phase organique issue de du procédé de raffinage sur le débit massique de l'huile de solvolysé, compris
25 entre 0,05 et 3, de préférence compris entre 0,05 et 1.

Dans ce cas et selon un autre mode de réalisation, l'effluent ou une partie de l'effluent desdits procédés de raffinage dans lequel est envoyé ladite phase organique ou huile partiellement désoxygénée issue de l'étape b) n'est pas recyclé dans l'étape b) d'hydroconversion.

Dans un mode de réalisation très préféré, le procédé selon l'invention ne comprend pas d'étape de recyclage d'effluent ou d'une partie d'effluent obtenu par toutes étapes de traitement ultérieur de la
30 phase organique issue de l'étape b) d'hydroconversion. En particulier, ledit procédé selon l'invention ne comprend pas d'étape de recyclage de l'effluent ou d'une partie de l'effluent obtenu par

hydrotraitement et/ou hydrocraquage et/ou craquage catalytique de ladite phase organique issue de l'étape b).

L'effluent ou une partie de l'effluent du procédé de raffinage dans lequel est envoyé l'huile de solvolysé partiellement désoxygénée issue de l'étape b) peut également avantageusement être recyclé dans ce même procédé, de préférence avec un taux de recycle égal au rapport du débit massique de ladite phase organique sur le débit massique de l'huile de solvolysé partiellement désoxygénée issue de l'étape b), compris entre 0,05 et 3, de préférence compris entre 0,05 et 1.

Ladite phase organique de l'effluent issu de l'étape b) d'hydroconversion peut également avantageusement être utilisée comme produit hydrocarboné de qualité carburant pour le transport routier, aérien ou maritime. Dans le cas où ladite phase organique est 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 fuels résiduels RMA, RMB, RMD, RME, RMG ou RMK selon la norme ISO 8217) et les spécifications particulières à ce type de carburants font qu'une seconde étape d'hydroconversion 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'hydroconversion opère 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⁻¹.

Avantages

L'étape b) d'hydroconversion présente donc les avantages suivants :

- l'huile obtenue dans l'effluent issu de l'étape b) d'hydroconversion et recyclée au moins en partie en tant que solvant dans ladite étape a) de liquéfaction contient une quantité suffisante de composés organiques favorisant les réactions de l'étape de liquéfaction. Ces composés sont recyclés et permettent ainsi d'opérer ladite étape a) de liquéfaction sans apport extérieur de solvant frais d'appoint.
- la teneur en oxygène dans l'huile obtenue dans l'effluent de l'étape b) d'hydroconversion est réduite, de telle manière que les besoins en hydrogène au cours d'autres hydroconversions en raffinerie soient fortement réduits, à un niveau adapté aux procédés conventionnels d'hydrotraitement/hydrocraquage de produits pétroliers,
- l'huile obtenue dans l'effluent de l'étape d'hydroconversion est essentiellement exempte d'eau, l'eau résiduelle formant une phase séparée
- la corrosivité de l'huile obtenue dans l'effluent de l'étape d'hydroconversion est fortement réduite dans la mesure où la majeure partie des acides organiques sont convertis ou passent dans la phase aqueuse

- seule une quantité modérée d'hydrocarbures gazeux, essentiellement du méthane, se forme
- si nécessaire, cette fraction de méthane peut être reformée au moyen du procédé dit de reformage du méthane à la vapeur (Steam Methane Reforming SMR) en vue de produire du bio-hydrogène pour l'étape d'hydroconversion

5 Pré-hydrogénation optionnelle.

Une étape de pré-hydrogénation peut avantageusement être mise en œuvre en amont de ladite étape b) d'hydroconversion, entre ladite étape a) de liquéfaction et ladite étape b) d'hydroconversion, et de préférence entre ladite étape optionnelle de séparation et ladite étape b) d'hydroconversion.

De préférence, ladite étape de pré-hydrogénation est réalisée à basse température.

- 10 De préférence, ladite étape de pré-hydrogénation est réalisée à une température comprise entre 70 et 250°C, de manière préférée entre 70 et 200°C et de manière très préférée entre 100 et 200°C, à une pression absolue comprise entre 3 et 30 MPa, à une vitesse spatiale horaire par rapport à ladite huile de solvolysé supérieure à 0,2 h⁻¹, et avec une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique hydrogène sur huile de solvolysé est compris entre 50 et 2000 Nm³/m³.

- 15 Ladite étape de pré-hydrogénation est avantageusement réalisée dans le même type de réacteur que l'étape b) d'hydroconversion.

De préférence, ladite étape de pré-hydrogénation est mise en œuvre en présence d'un catalyseur identique ou différent du catalyseur utilisé dans ladite étape b) d'hydroconversion et de préférence différent. Ledit catalyseur utilisé dans ladite étape de pré-hydrogénation répond à la même définition
20 que le catalyseur utilisé dans ladite étape d'hydroconversion.

La figure 1 illustre le procédé selon l'invention.

La figure illustre un mode de réalisation préféré du procédé selon l'invention.

- La biomasse brute (1) subit un prétraitement (séchage et/ou torréfaction et/ou broyage) dans (A) afin de produire des particules de taille adaptée pour former une suspension et être plus réactive dans les
25 conditions de solvolysé. La biomasse prétraitée (2) est ensuite introduite dans le réacteur de solvolysé (B) avec le solvant de recyclage (12) issu du procédé.

- Les conditions opératoires, notamment la température, dans ce réacteur sont choisies pour atteindre le niveau de conversion recherché, tel que cela a été préalablement décrit. L'effluent issu (3) du réacteur de solvolysé (B) est envoyé dans un ou plusieurs séparateur(s) (C) à partir desquels on
30 récupère une phase organique contenant l'huile de solvolysé (4), une phase gazeuse (5) contenant

majoritairement du CO₂, du CO, de l'hydrogène et des gaz légers en C1-C4 tel que par exemple du méthane, une phase solide (6) contenant la biomasse non convertie et une phase aqueuse (7).

5 L'huile de solvolysé est envoyée dans un réacteur d'hydroconversion (D). Les conditions opératoires, notamment la température, dans ce réacteur sont choisies pour atteindre le niveau de conversion recherché, tel que cela a été préalablement décrit. L'effluent (8) issu de l'étape d'hydroconversion est envoyé dans un séparateur (E). Une phase liquide aqueuse (11), une phase gazeuse (10) et une phase liquide organique (9) sont obtenues. La phase organique (9) correspond à la phase organique issue de l'étape d'hydroconversion tel que décrit dans cette invention. Tout ou partie de cette phase organique peut être fractionnée et recyclée à l'étape de solvolysé (12) et de manière optionnelle à 10 l'étape d'hydroconversion (14). Le produit du procédé est une huile faiblement oxygénée (13).

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

Exemples

Exemple 1 selon l'art antérieur : liquéfaction de biomasse avec comme solvant une partie de l'effluent d'hydroconversion et une coupe hydrocarbures LCO suivie d'une hydroconversion (non conforme à l'invention)

Cet exemple illustre la liquéfaction de biomasse lignocellulosique en présence d'un mélange de deux solvants (30% LCO + 70% effluent issu de l'étape d'hydroconversion) avec un ratio biomasse/solvant de 1 :2 simulant un taux de recycle ou ratio débit massique de solvant sur débit massique de biomasse de 2.

20 100g de biomasse contenant 46g de carbone (hêtre broyé < 500µm et séché, avec un taux d'humidité de 8%) et 200g de solvant (mélange de 60g de LCO + 140g d'effluent issu de l'étape d'hydroconversion) contenant 149g de C sont introduits dans le réacteur autoclave. Le réacteur est chauffé à une température de 330°C sous une agitation de 500 tr/min et maintenu à cette température pendant 1h. La pression du système est de 102 bar. Le réacteur est ensuite rapidement refroidi et 25 ramené à la température ambiante.

Quatre phases sont obtenues à l'issu de l'essai : une phase gazeuse, une phase aqueuse, une phase organique et une phase solide. Les deux phases liquides sont séparées de la phase solide par filtration. Le réacteur et l'agitateur sont lavés à l'acétone. L'acétone de lavage est également filtré. Le filtre est ensuite lavé plusieurs fois à l'acétone et séché à l'étuve à 80°C pendant 1 nuit et pesé. 13g 30 de résidu sont obtenus, soit un taux de conversion de la biomasse solide de 87%.

241.8 g de biohuile de solvolysé ainsi obtenu sont envoyées dans le réacteur d'hydroconversion avec un catalyseur réduit tel que décrit ci-dessus.

30 g de catalyseur (NiMo/δ-alumine contenant 8,01%poids d'oxyde de nickel et 7,65% poids d'oxyde de molybdène) sont réduits dans une cellule de réduction à 400°C pendant 3 h sous 30 NL/h d'hydrogène puis introduits, en sac à gant sous inerte, dans un panier lequel est placé dans le réacteur autoclave avec 241,8 g de bio-huile de solvolysé. L'autoclave est fermé de façon étanche, mis sous pression à 6,7 MPa (971 psia) avec 25,43 NL de H₂, puis graduellement chauffé sous agitation à 330°C, maintenu à cette température pendant 3 heures durant lesquelles la pression maximale atteinte était de 17,3 MPa (2509 psia). Le réacteur est ensuite rapidement refroidi et ramené à la température ambiante. La phase gaz de réaction produit est évacuée et analysée.

Le panier contenant le catalyseur est récupéré hors du liquide produit, qui est séparé en 208.17 g d'une phase huile liquide organique homogène. La phase liquide organique contient 78.9 % poids de carbone élémentaire et 5.5 % poids d'eau, déterminée par analyse élémentaire et dosage Karl-Fischer.

A partir des données ci-dessus, le rendement en phase liquide organique est de 13.3% sur la base de la biomasse sèche contenant 0 % d'humidité. Le rendement carbone est de 33.5% par rapport à la biomasse sèche contenant 0% d'humidité.

Exemple 2 selon l'invention : liquéfaction de biomasse en présence de l'effluent issu de l'étape b) d'hydroconversion

Cet exemple illustre la liquéfaction de biomasse lignocellulosique en présence d'un solvant constitué uniquement d'une partie de l'effluent issu de l'étape b) d'hydroconversion suivant l'étape de liquéfaction avec un ratio biomasse/solvant de 1 :2 simulant un taux de recycle ou ratio débit massique de solvant sur débit massique de biomasse de 2.

100g de biomasse contenant 46g de carbone (hêtre broyé < 500µm et séché, avec un taux d'humidité de 8%) et 200g de solvant (effluent issu de l'étape d'hydroconversion) contenant 150g de C sont introduits dans le réacteur autoclave. Le réacteur est chauffé à une température de 330°C sous une agitation de 500 tr/min et maintenu à cette température pendant 1h. La pression du système est de 113 bar. Le réacteur est ensuite rapidement refroidi et ramené à la température ambiante.

Quatre phases sont obtenues à l'issu de l'essai : une phase gazeuse, une phase aqueuse, une phase organique et une phase solide. Les deux phases liquides sont séparées de la phase solide par filtration. Le réacteur et l'agitateur sont lavés à l'acétone. L'acétone de lavage est également filtré. Le filtre est ensuite lavé plusieurs fois à l'acétone et séché à l'étuve à 80°C pendant 1 nuit et pesé. 0.8g de résidu sont obtenus, soit un taux de conversion de la biomasse solide de 99.2%.

262.4 g de biohuile de solvolysé sont obtenus contenant 20% poids d'oxygène sont envoyées dans le réacteur d'hydroconversion avec un catalyseur réduit tel que décrit ci-dessus.

33 g de catalyseur (NiMo/δ-alumine contenant 8,01%poids d'oxyde de nickel et 7,65% poids d'oxyde de molybdène) sont réduits dans une cellule de réduction à 400°C pendant 3 h sous 30 NL/h d'hydrogène puis introduits, en sac à gant sous inerte, dans un panier lequel est placé dans le réacteur autoclave avec 262.4 g de bio-huile de solvolysé. L'autoclave est fermé de façon étanche, mis sous pression à 6,7 MPa (971 psia) avec 25,43 NL de H₂, puis graduellement chauffé sous agitation à 330°C, maintenu à cette température pendant 3 heures durant lesquelles la pression maximale atteinte était de 17,3 MPa (2509 psia). Le réacteur est ensuite rapidement refroidi et ramené à la température ambiante. La phase gaz de réaction produit est évacuée et analysée.

Le panier contenant le catalyseur est récupéré hors du liquide produit, qui est séparé en 225.9 g d'une phase huile liquide organique homogène. La phase liquide organique contient 75.1 % poids de carbone élémentaire et 5.5 % poids d'eau, déterminée par analyse élémentaire et dosage Karl-Fischer.

A partir des données ci-dessus, le rendement en phase liquide organique est de 28.2% sur la base de la biomasse sèche contenant 0 % d'humidité. Le rendement carbone est de 42% par rapport à la biomasse sèche contenant 0% d'humidité.

Exemple 3 : hydroconversion d'une huile de pyrolyse

Cet exemple illustre la liquéfaction de biomasse lignocellulosique par pyrolyse flash pour obtenir une huile de pyrolyse et l'hydroconversion de cette huile de pyrolyse en présence d'un solvant constitué d'une partie de l'effluent issu de l'étape b) d'hydroconversion suivant l'étape de liquéfaction avec un ratio biohuile/solvant de 1 :1 simulant un taux de recycle de 1.

Une bio-huile de pyrolyse est obtenue par pyrolyse de 100g de biomasse contenant 10% d'humidité à 500°C avec un rendement en phase organique de 70% par rapport à la biomasse sèche contenant 0% d'humidité. 63 g de biohuile contenant 23% poids d'eau sont obtenus.

La bio-huile de pyrolyse est introduite en mélange avec la phase liquide organique issue de l'étape d'hydroconversion avec un ratio 1:1 simulant un taux de recycle de 1 et un catalyseur d'hydroconversion tel que décrit ci-dessus.

15 g de catalyseur (NiMo/δ-alumine contenant 8,01%poids d'oxyde de nickel et 7,65% poids d'oxyde de molybdène) sont réduits dans une cellule de réduction à 400°C pendant 3 h sous 30 NL/h d'hydrogène puis introduits, en sac à gant sous inerte, dans un panier lequel est placé dans le réacteur autoclave avec 63 g de bio-huile de pyrolyse et 63 g de la phase liquide organique issue de l'étape d'hydroconversion. L'autoclave est fermé de façon étanche, mis sous pression à 6,7 MPa (971 psia) avec 25,43 NL de H₂, puis graduellement chauffé sous agitation à 330°C, maintenu à cette température pendant 3 heures durant lesquelles la pression maximale atteinte était de 17,3 MPa

(2509 psia). Le réacteur est ensuite rapidement refroidi et ramené à la température ambiante, ce qui ramène la pression à 3,1 MPa (449 psia). La phase gaz de réaction produit, 18,63 L PTN au total, est évacué et analysé.

- 5 Le panier contenant le catalyseur est récupéré hors du liquide produit, qui est séparé en 28.35 g d'une phase huile liquide organique homogène. La phase liquide organique contient 63 % poids de carbone élémentaire et 9,1 % poids d'eau, déterminée par analyse élémentaire et dosage Karl-Fischer.

A partir des données ci-dessus, les rendements en phase liquide organique et phase aqueuse sont déterminés à 31,6 % sur la base de la biomasse sèche contenant 0 % d'humidité. Le rendement carbone est de 39% par rapport à la biomasse sèche contenant 0% d'humidité.

- 10 Les résultats obtenus dans les exemples 1, 2 et 3 sont récapitulés dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1

	exemple 1 solvolysé (effluent + LCO) + hydroconversion	exemple 2 solvolysé (effluent) + hydroconversion	exemple 3 pyrolyse + hydroconversion
Masse de biomasse (g)	100	100	100
Teneur en carbone de la biomasse (%poids)	46	46	46
Teneur en eau de la biomasse (%poids)	8	8	10
Masse de solvant de solvolysé (g)	200	200	
Masse de carbone dans le solvant (g)	149	150	
Conversion de la biomasse sèche (%)	87	99.2	80
Rendement en huile de solvolysé ou pyrolyse par rapport charge (%)	80,6	87,5	70
Masse d'huile faiblement oxygénée (g)	208,17	225,9	28,35
Teneur en carbone dans l'huile faiblement oxygénée (%poids)	78,9	75,1	63
Teneur en eau dans l'huile faiblement oxygénée (% poids)	5,5	5,5	9,1
Rendement en huile faiblement oxygénée / biomasse sèche (%poids)	13,3	28,2	31,6
Rendement carbone / biomasse sèche	33,5	42,3	39

On observe que le procédé selon l'invention permet de liquéfier la biomasse solide sans apport de catalyseur et d'hydrogène, avec des rendements en liquides à l'issue de la première étape de solvolysé supérieurs à ceux obtenus par la pyrolyse thermochimique conventionnelle, dite pyrolyse

rapide, grâce au recycle d'au moins une partie de la phase organique issue de l'étape b) d'hydroconversion.

On observe également que l'exemple selon la présente invention permet l'obtention d'une huile faiblement oxygénée ayant un rendement en carbone par rapport à la biomasse solide plus élevé que

5 les exemples 1 et 3 non conformes à l'invention.

REVENDICATIONS

1. Procédé de conversion de biomasse solide en huile comprenant au moins les étapes suivantes :
 - a) une étape de liquéfaction ou de solvolysé de ladite charge à l'aide d'un solvant, pour obtenir un effluent comprenant au moins une phase organique liquide, dite huile de solvolysé, et une phase gazeuse, ladite étape de liquéfaction opérant à une température comprise entre 200 et 400°C, à une pression absolue comprise entre 2 et 20 MPa, avec un ratio débit massique de solvant sur débit massique de biomasse compris entre 0,1 et 10, ladite étape de liquéfaction opérant en l'absence de catalyseur,
 - b) une étape d'hydroconversion d'au moins une partie de l'effluent issu de l'étape a) de liquéfaction en présence d'hydrogène et d'au moins un catalyseur d'hydroconversion 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 alumine, les zéolithes, l'oxyde de zirconium, l'oxyde de cérium, l'oxyde de titane, l'oxyde de chrome, l'oxyde de vanadium, l'oxyde de lanthane et les aluminates de métaux de transition, pris seul ou en mélange, pour obtenir au moins un effluent liquide comprenant au moins une phase aqueuse et au moins une huile comprenant une phase organique, ladite étape d'hydroconversion opérant à une température comprise entre 250 et 450°C, à une pression absolue comprise entre 3 et 30 MPa, à une vitesse spatiale horaire massique par rapport à ladite huile de solvolysé supérieure à $0,2 \text{ h}^{-1}$, et avec une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique hydrogène sur huile de solvolysé est compris entre 50 et $2000 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$,
dans lequel le solvant utilisé dans l'étape a) de liquéfaction est uniquement constitué d'une partie de la phase organique de l'effluent issu de l'étape b) d'hydroconversion.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel ladite charge est la biomasse lignocellulosique.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel ladite charge biomasse solide est envoyée dans une ou plusieurs étapes de prétraitement choisies parmi les étapes de lavage physique ou chimique, de broyage, de séchage, la torréfaction et une étape de mise en forme, seule ou en combinaison.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel aucun solvant d'appoint n'est ajouté dans l'étape a) de liquéfaction.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel ladite étape a) de liquéfaction est réalisée en l'absence d'apport d'hydrogène.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel ledit ratio débit massique de solvant sur débit massique de biomasse est compris entre 0,5 et 3.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel ladite étape a) de liquéfaction opère à une température comprise entre 250°C à 350°C à une pression absolue comprise entre 5 et 10 MPa.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel au moins une étape de séparation de l'effluent issu de l'étape a) de liquéfaction choisies parmi les séparation gaz - liquide et liquide – solide, prise seule ou en combinaison est mise en œuvre.
9. Procédé selon la revendication 8 dans lequel au moins une partie de la phase organique liquide séparée dite huile de solvolysé est envoyée dans l'étape b) d'hydroconversion.
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel le ou les catalyseur(s) utilisé(s) dans l'étape b) d'hydroconversion comporte(nt) un métal du groupe 8, 10 et 11, seul ou en combinaison avec au moins un métal des groupes 3 à 12
11. Procédé selon la revendication 10 dans lequel le ou les catalyseur(s) comporte(nt) du Ni ou/et du Cu, seul ou en combinaison avec au moins un métal des groupes 4 à 11 choisi parmi le chrome (Cr), le molybdène (Mo), le manganèse (Mn), le tungstène (W), le fer (Fe), le cobalt (Co), le ruthénium (Ru), le palladium (Pd), et le platine (Pt).
12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 dans lequel au moins une étape de séparation de l'effluent issu de l'étape b) d'hydroconversion est mise en œuvre pour obtenir au moins une phase gazeuse, au moins une phase aqueuse et au moins une phase organique.
13. Procédé selon la revendication 12 dans lequel ladite phase organique est envoyée dans un procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage et/ou de craquage catalytique.
14. Procédé selon la revendication 13 dans lequel l'effluent ou une partie de l'effluent desdits procédés d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage et/ou de craquage catalytique dans lequel est envoyé ladite phase organique est recyclé dans l'étape b) d'hydroconversion,
15. Procédé selon la revendication 13 dans lequel l'effluent ou une partie de l'effluent desdits procédés d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage et/ou de craquage catalytique dans lequel est envoyé ladite phase organique n'est pas recyclé dans l'étape b) d'hydroconversion.

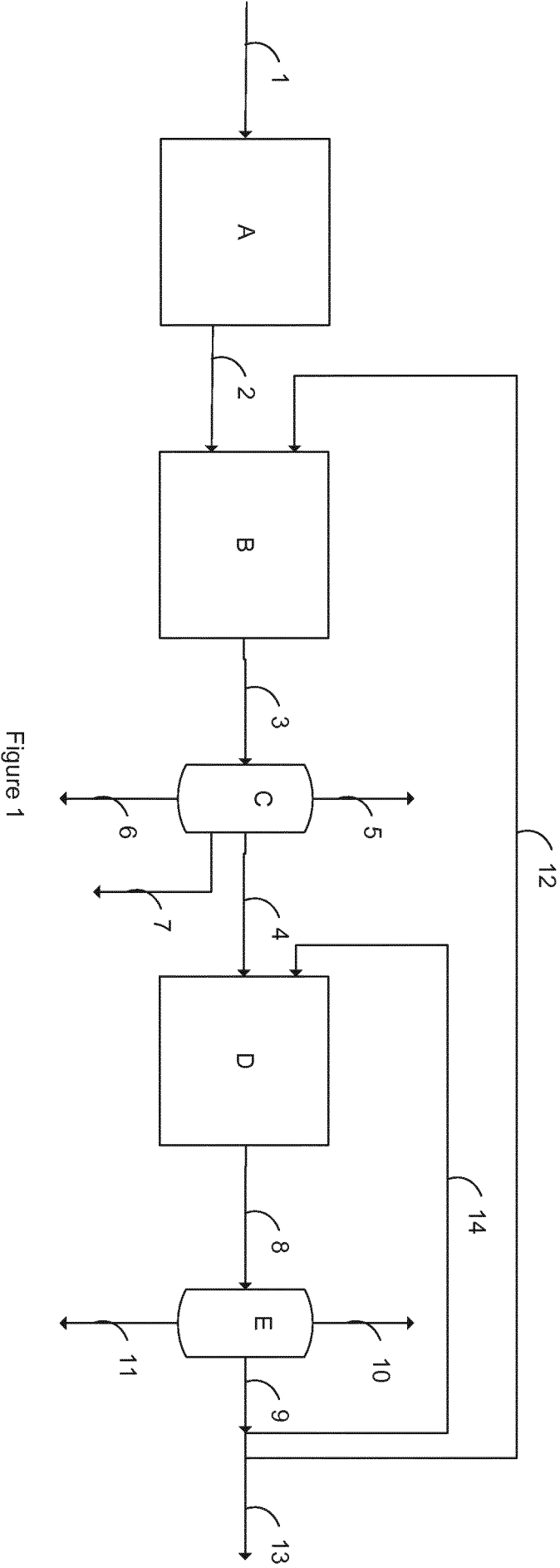


Figure 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/067128

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C10G1/00 C10G3/00
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C10G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2012/317872 A1 (POWELL JOSEPH BROUN [US] ET AL) 20 December 2012 (2012-12-20) paragraphs [0018], [0019], [0025], [0031], [0041] - paragraphs [0059], [0071]; claims 1-5; figure 1 -----	1-15
X	US 2012/157729 A1 (KALNES TOM N [US]) 21 June 2012 (2012-06-21) paragraphs [0027], [0038] - paragraphs [0041], [0050]; claims 1,12-14; figure 1 -----	1-15
X	US 2011/277375 A1 (CHHEDA JUBEN NEMCHAND [US] ET AL) 17 November 2011 (2011-11-17) paragraphs [0025], [0035] - paragraphs [0038], [0053]; claim 1; figure 1 ----- -/-	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 October 2016

Date of mailing of the international search report

21/10/2016

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Deurinck, Patricia

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/067128

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2012/318258 A1 (QIAO MING [US] ET AL) 20 December 2012 (2012-12-20) paragraphs [0052], [0053], [0058], [0060] - [0065], [0069] - paragraphs [0072], [0098] - [0100], [0104]; claims 12,17-20,22; figure 1 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/067128

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2012317872 A1	20-12-2012	AU 2012271752 B2	09-07-2015
		AU 2012271767 B2	02-07-2015
		CA 2839069 A1	20-12-2012
		CA 2839186 A1	20-12-2012
		CN 103608439 A	26-02-2014
		CN 103620002 A	05-03-2014
		EP 2721124 A1	23-04-2014
		EP 2721125 A1	23-04-2014
		NZ 618529 A	29-05-2015
		NZ 618534 A	29-05-2015
		US 2012317872 A1	20-12-2012
		US 2012317873 A1	20-12-2012
		WO 2012174088 A1	20-12-2012
		WO 2012174103 A1	20-12-2012
		ZA 201308626 B	30-07-2014
		ZA 201308853 B	30-07-2014

US 2012157729 A1	21-06-2012	US 2012157729 A1	21-06-2012
		WO 2012082401 A2	21-06-2012

US 2011277375 A1	17-11-2011	AU 2011253084 A1	22-11-2012
		BR 112012028664 A2	16-08-2016
		CA 2798492 A1	17-11-2011
		CN 102933525 A	13-02-2013
		EP 2569264 A1	20-03-2013
		US 2011277375 A1	17-11-2011
		WO 2011143392 A1	17-11-2011
		ZA 201208223 B	31-07-2013

US 2012318258 A1	20-12-2012	US 2012318258 A1	20-12-2012
		US 2016024711 A1	28-01-2016

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2016/067128

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C10G1/00 C10G3/00 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C10G		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2012/317872 A1 (POWELL JOSEPH BROUN [US] ET AL) 20 décembre 2012 (2012-12-20) alinéas [0018], [0019], [0025], [0031], [0041] - alinéas [0059], [0071]; revendications 1-5; figure 1 -----	1-15
X	US 2012/157729 A1 (KALNES TOM N [US]) 21 juin 2012 (2012-06-21) alinéas [0027], [0038] - alinéas [0041], [0050]; revendications 1,12-14; figure 1 -----	1-15
X	US 2011/277375 A1 (CHHEDA JUBEN NEMCHAND [US] ET AL) 17 novembre 2011 (2011-11-17) alinéas [0025], [0035] - alinéas [0038], [0053]; revendication 1; figure 1 ----- -/-	1-15
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 10 octobre 2016		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 21/10/2016
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Deurinck, Patricia

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2012/318258 A1 (QIAO MING [US] ET AL) 20 décembre 2012 (2012-12-20) alinéas [0052], [0053], [0058], [0060] - [0065], [0069] - alinéas [0072], [0098] - [0100], [0104]; revendications 12,17-20,22; figure 1 -----	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2016/067128

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2012317872 A1	20-12-2012	AU 2012271752 B2	09-07-2015
		AU 2012271767 B2	02-07-2015
		CA 2839069 A1	20-12-2012
		CA 2839186 A1	20-12-2012
		CN 103608439 A	26-02-2014
		CN 103620002 A	05-03-2014
		EP 2721124 A1	23-04-2014
		EP 2721125 A1	23-04-2014
		NZ 618529 A	29-05-2015
		NZ 618534 A	29-05-2015
		US 2012317872 A1	20-12-2012
		US 2012317873 A1	20-12-2012
		WO 2012174088 A1	20-12-2012
		WO 2012174103 A1	20-12-2012
		ZA 201308626 B	30-07-2014
		ZA 201308853 B	30-07-2014
US 2012157729 A1	21-06-2012	US 2012157729 A1	21-06-2012
		WO 2012082401 A2	21-06-2012
US 2011277375 A1	17-11-2011	AU 2011253084 A1	22-11-2012
		BR 112012028664 A2	16-08-2016
		CA 2798492 A1	17-11-2011
		CN 102933525 A	13-02-2013
		EP 2569264 A1	20-03-2013
		US 2011277375 A1	17-11-2011
		WO 2011143392 A1	17-11-2011
		ZA 201208223 B	31-07-2013
US 2012318258 A1	20-12-2012	US 2012318258 A1	20-12-2012
		US 2016024711 A1	28-01-2016