

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2016/169927 A1**

(43) Date de la publication internationale  
27 octobre 2016 (27.10.2016)

WIPO | PCT

- (51) Classification internationale des brevets :  
C10G 1/06 (2006.01) C10G 3/00 (2006.01)  
C02F 1/461 (2006.01) C25B 3/10 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2016/058650
- (22) Date de dépôt international :  
19 avril 2016 (19.04.2016)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
1553601 22 avril 2015 (22.04.2015) FR
- (71) Déposant : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES [FR/FR]; 25 Rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D", 75015 Paris (FR).
- (72) Inventeurs : DENIEL, Maxime; 28 Rue Colonel Bougault, 38100 Grenoble (FR). HAARLEMMER, Geert; 120 Allée de la Dent de Crolles, 38330 Montbonnot Saint-Martin (FR).
- (74) Mandataires : VUILLERMOZ, Bruno et al.; Cabinet Laurent & Charras, Le Contemporain, 50 Chemin de la Bruyère, 69574 Dardilly Cédex (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), eurasiatique (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 : DEVICE AND METHOD FOR TREATING BIOMASS

(54) Titre : DISPOSITIF ET PROCÉDE DE TRAITEMENT DE LA BIOMASSE

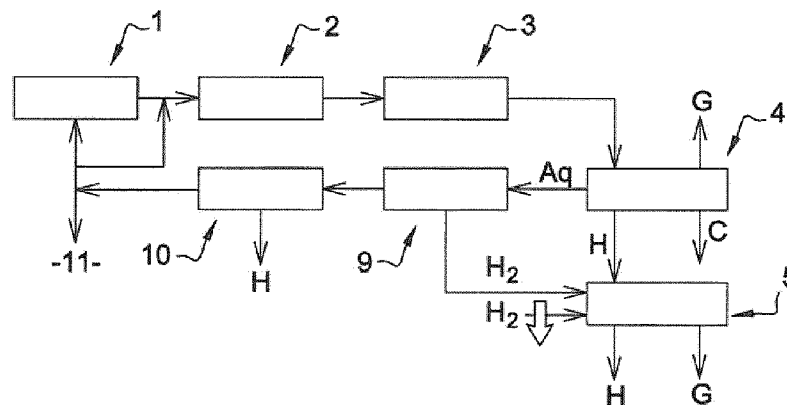


Fig. 2

(57) Abstract : The present invention relates to a device for treating biomass by hydrothermal liquefaction, which includes: a pump (2) for injecting a biomass fluid and water; a reactor (3) for hydrothermal liquefaction of the fluid, downstream from the injection pump (2); a separation unit (4), downstream from the hydrothermal liquefaction reactor (3), the separation unit (4) including an aqueous phase outlet and an organic phase outlet; an electrolyser (9), downstream from the aqueous phase outlet of the separation unit (4); and a connection linking the electrolyser (9) to the injection pump (2). The present invention also relates to the method for transforming biomass which implements said device.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]



WO 2016/169927 A1

---

La présente invention concerne un dispositif de traitement de la biomasse par liquéfaction hydrothermale comprenant : - une pompe d'injection (2) d'un fluide de biomasse et d'eau; - un réacteur de liquéfaction hydrothermale (3) du fluide, en aval de la pompe d'injection (2); - une unité de séparation (4), en aval du réacteur de liquéfaction hydrothermale (3), l'unité de séparation (4) comprenant une sortie de phase aqueuse et une sortie de phase organique; - un électrolyseur (9), en aval de la sortie de phase aqueuse de l'unité de séparation (4); - une connexion reliant l'électrolyseur (9) à la pompe d'injection (2). La présente invention concerne également le procédé de transformation de la biomasse mettant en œuvre ce dispositif.

**DISPOSITIF ET PROCEDE DE TRAITEMENT DE LA BIOMASSE****DOMAINE DE L'INVENTION**

- 5 La présente invention concerne un dispositif et un procédé permettant de transformer la biomasse. Cette transformation est réalisée par liquéfaction hydrothermale et par électrolyse. Elle permet de générer, à partir de la biomasse, du biocarburant constitué d'hydrocarbures.

**10 ETAT ANTERIEUR DE LA TECHNIQUE**

La génération de biocarburant a fait l'objet de nombreux travaux concernant notamment la transformation de matière organique, telle que la biomasse, en alcanes.

- 15 Les procédés conventionnels peuvent consister à traiter la biomasse par liquéfaction hydrothermale pour obtenir un mélange contenant :
- de l'huile ;
  - du char ;
  - une phase aqueuse contenant des produits organiques et inorganiques ; et
- 20 - des gaz.

Des étapes ultérieures permettent de séparer ces différents composés issus de la transformation de la biomasse par liquéfaction hydrothermale.

- 25 L'huile obtenue correspond à un mélange essentiellement constitué d'hydrocarbures (composés de carbone et d'hydrogène) et de composés organiques oxygénés de type cétones, phénoliques, ester d'acides gras ou acides gras.

- 30 Le char correspond à un résidu organique solide. Il comprend des polymères organiques insolubles et des composés inorganiques initialement présents dans la biomasse.

- 35 Le procédé de liquéfaction hydrothermale est généralement réalisé dans l'eau, sous pression et à une température de l'ordre de 280 à 350°C. La présence d'hydrogène favorise sa mise en œuvre. Il peut être réalisé en milieu acide, neutre ou plus généralement basique.

A l'issue de la liquéfaction hydrothermale, la phase aqueuse peut être partiellement recyclée pour initier un nouveau cycle de liquéfaction hydrothermale.

5 La phase aqueuse est riche en molécules organiques présentant des affinités avec l'eau en raison de leur importante teneur en oxygène et de leur polarité. Il s'agit notamment d'acides carboxyliques, de composés phénoliques, d'alcools et de cétones.

10 Cependant, des espèces organiques et inorganiques s'accumulent dans la phase aqueuse. Il est généralement nécessaire d'éliminer une partie de la phase aqueuse pour éliminer ces composés solubles dans l'eau qui ne peuvent pas être transformés par liquéfaction hydrothermale.

15 Cette contrainte représente l'un des principaux inconvénients liés à la liquéfaction hydrothermale. Elle correspond à l'augmentation, lors du recyclage de la phase aqueuse, du taux d'inorganiques dans le mélange biomasse/eau recyclée.

20 L'huile produite par le procédé de liquéfaction hydrothermale est visqueuse et contient généralement de 10 à 20 % en poids d'oxygène sous la forme de composés oxygénés. Au contraire, les huiles fossiles ne comprennent pratiquement pas d'oxygène. Elles sont essentiellement constituées d'hydrocarbures.

25 La présence de composés oxygénés peut s'avérer problématique car ils réduisent le pouvoir calorifique et peuvent contribuer au vieillissement de l'huile. Leur élimination est généralement réalisée par des techniques conventionnelles d'hydrotraitement en présence d'un catalyseur et d'hydrogène sous forte pression. Cependant, ce type de purification nécessite des équipements spécifiques. En outre, la présence de ces composés oxygénés diminue le rendement global de génération de biocarburant, au même titre que les composés organiques présents dans la phase aqueuse.

30 La présente invention permet de résoudre les problèmes liés à la présence de composés organiques dans la phase aqueuse, tout en améliorant le rendement de production d'huile à partir de la transformation de la biomasse. Pour cela, le Demandeur a mis au point un dispositif et un procédé combinant d'une part la liquéfaction hydrothermale de la biomasse et d'autre part l'électrolyse de la phase aqueuse résultant de la  
35 liquéfaction hydrothermale.

**EXPOSE DE L'INVENTION**

Le Demandeur a mis au point un dispositif et un procédé permettant d'améliorer la transformation de la biomasse par liquéfaction hydrothermale et par électrolyse.

5

La combinaison de la liquéfaction hydrothermale et de l'électrolyse permet d'améliorer le traitement des effluents aqueux en les utilisant pour augmenter le rendement global du procédé de traitement de la biomasse.

10 La biomasse désigne de la matière d'origine animale, végétale, fongique ou provenant de micro-organismes.

Plus précisément, la présente invention concerne un dispositif de traitement de la biomasse par liquéfaction hydrothermale, comprenant :

- 15 - une pompe d'injection d'un fluide de biomasse et d'eau, le cas échéant en aval de l'unité de mélange ;
- un réacteur de liquéfaction hydrothermale du fluide, en aval de la pompe d'injection ;
- une unité de séparation, en aval du réacteur de liquéfaction hydrothermale, l'unité
- 20 de séparation comprenant une sortie de phase aqueuse et une sortie de phase organique ;
- un électrolyseur, en aval de la sortie de phase aqueuse de l'unité de séparation.

Ce dispositif comprend en outre une connexion reliant l'électrolyseur à la pompe

25 d'injection. Cette connexion permet de recycler de l'eau en la réinjectant dans le dispositif.

Selon un mode de réalisation préféré, ce dispositif comprend, en amont de la pompe

d'injection, une unité de mélange de la biomasse et d'eau pour former le fluide à

30 traiter.

Le réacteur de liquéfaction hydrothermale permet de transformer la biomasse en un mélange d'huile, de char, de gaz, et de phase aqueuse comprenant des composés organiques oxygénés.

35

Comme déjà indiqué, l'huile correspond à un mélange essentiellement constitué d'hydrocarbures (composés de carbone et d'hydrogène) et de composés organiques oxygénés de type cétones, phénoliques, ester d'acides gras ou acides gras. Le char correspond à un résidu organique solide. Il comprend des polymères organiques insolubles et des composés inorganiques initialement présents dans la biomasse.

L'électrolyseur permet de désoxygéner les molécules organiques présentes dans la phase aqueuse pour former des composés hydrocarbonés (hydrocarbures), avantageusement des alcanes.

10

De manière avantageuse, le dispositif selon l'invention comprend en aval de l'électrolyseur une connexion à l'unité de mélange ou entre l'unité de mélange et la pompe d'injection.

Selon un autre mode de réalisation, le dispositif comprend en aval de l'électrolyseur une connexion au réacteur de liquéfaction hydrothermale. Dans ce cas, la phase aqueuse issue de l'électrolyseur est avantageusement pressurisée avant introduction dans le réacteur de liquéfaction hydrothermale. Elle subit alors une étape de pressurisation.

20

Cette connexion en aval de l'électrolyseur permet de recycler la phase aqueuse électrolysée dans un nouveau cycle de transformation de la biomasse.

Le dispositif selon l'invention peut également comprendre une unité de séparation en aval de l'électrolyseur. Elle permet de séparer la phase aqueuse des molécules organiques générées dans l'électrolyseur. Cette unité de séparation est avantageusement une unité de décantation. Elle est avantageusement située en amont de la connexion permettant le recyclage de la phase aqueuse dans le procédé de liquéfaction hydrothermale.

30

La présente invention concerne également un procédé de transformation de la biomasse. Ce procédé met en œuvre le dispositif selon l'invention. Il comprend les étapes suivantes :

- préparation d'un fluide en mélangeant de la biomasse avec de l'eau ;
- 35 - injection de ce fluide dans un réacteur de liquéfaction hydrothermale ;
- transformation de la biomasse dans le réacteur de liquéfaction hydrothermale ;

- obtention d'un fluide comprenant de l'huile, du char, des gaz, et une phase aqueuse contenant des composés oxygénés ;
- séparation de l'huile, du char, des gaz, et de la phase aqueuse contenant des composés oxygénés ;
- 5 - formation d'hydrocarbures par électrolyse de la phase aqueuse contenant des composés oxygénés.

Le terme « composé oxygéné » désigne un composé organique comprenant des atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène.

10

De manière générale, les composés oxygénés de la phase aqueuse issus du réacteur de liquéfaction hydrothermale sont, seuls ou en mélanges, des cétones, des composés phénoliques, et des acides carboxyliques. Ces composés peuvent également inclure des traces d'alcools.

15

Le réacteur de liquéfaction hydrothermale comprend généralement un échangeur thermique, une unité de chauffage et un autoclave dans lequel la transformation de la biomasse est réalisée.

20

L'échangeur thermique permet de préchauffer le fluide avant l'unité de chauffage et avant son introduction dans l'autoclave.

La transformation de la biomasse dans le réacteur de liquéfaction hydrothermale est avantageusement réalisée à une température comprise entre 250 et 350°C, plus  
25 avantageusement entre 300 et 310°C. Cette température correspond aux conditions au sein de l'autoclave.

30

De manière générale, l'électrolyse de la phase aqueuse génère également de l'hydrogène.

L'hydrogène ainsi formé peut être éliminé pendant ou après l'étape d'électrolyse. Il peut être utilisé dans une étape de post-traitement de l'huile obtenue lors de l'étape de séparation. Dans ce cas, l'hydrogène est avantageusement utilisé dans un post-traitement de type hydro-désoxygénation.

35

Les hydrocarbures formés par électrolyse peuvent être séparés de la phase aqueuse, avantageusement par décantation.

La phase aqueuse électrolysée, et éventuellement séparée des hydrocarbures générés par l'électrolyse, peut être recyclée dans un nouveau cycle de transformation de la biomasse. La phase aqueuse électrolysée est alors utilisée pour préparer le fluide qui est injecté dans le réacteur de liquéfaction hydrothermale.

5

De manière avantageuse, le fluide injecté dans le réacteur de liquéfaction hydrothermale présente un pH basique, avantageusement compris entre 8 et 10.

En outre, l'étape de préparation du fluide peut comprendre l'addition d'une base, par exemple l'hydroxyde ou le carbonate de sodium ou de potassium. D'autres bases sont également envisageables.

L'invention et les avantages qui en découlent ressortiront mieux des figures et exemples suivants donnés afin d'illustrer l'invention et non de manière limitative.

15

#### DESCRIPTION DES FIGURES

La figure 1 illustre schématiquement un dispositif conventionnel permettant la liquéfaction hydrothermale de la biomasse.

La figure 2 illustre schématiquement un dispositif selon l'invention permettant la liquéfaction hydrothermale de la biomasse et l'électrolyse de la phase aqueuse résultant de cette liquéfaction hydrothermale.

#### DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

25

Dans un procédé conventionnel de liquéfaction hydrothermale, la biomasse est généralement mélangée avec de l'eau et une base de type NaOH ou Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dans une unité de mélange (1) pour former un fluide. Ce fluide est ensuite injecté dans un réacteur de liquéfaction hydrothermale (3) via une pompe (2) (figure 1).

30

Ce fluide comprend avantageusement 5 à 30% massique de matière sèche dans l'eau, plus avantageusement 5 à 15% et encore plus avantageusement 10 à 15%. L'homme du métier saura ajuster le pourcentage massique de matière sèche en fonction de la nature de la biomasse. En effet, les boues issues des stations d'épuration génèrent des fluides dont la viscosité complique le traitement au-delà de 10% massique.

35

Ce fluide peut être préparé dans les conditions de température et de pression ambiantes, par exemple à  $10^5$  Pa et entre 20 et 50°C. La pompe (2) permet d'injecter le fluide dans le réacteur de liquéfaction hydrothermale (3), avantageusement à une pression au-dessus de la pression saturante de l'eau, avantageusement comprise entre 5 150 et 200 bars. L'injection sous pression permet de maintenir une phase liquide dans le réacteur (3).

De manière générale, le réacteur de liquéfaction hydrothermale (3) comprend successivement un échangeur thermique (6), un dispositif de chauffage (7) et un 10 autoclave (8). La figure 1 illustre ce mode de réalisation.

L'échangeur thermique (6) permet d'assurer le préchauffage du fluide issu du mélangeur (1) jusqu'à atteindre une température de 150 à 250°C. L'échangeur thermique (6) assure le transfert de chaleur entre le fluide provenant de la pompe (2) 15 (et donc du mélangeur (1)) et le fluide sortant de l'autoclave (8). Ainsi, le fluide entrant est chauffé grâce au fluide sortant qui est refroidi.

Le dispositif de chauffage (7) permet de chauffer le fluide préchauffé à la température de fonctionnement de l'autoclave (8), en général entre 250 et 350°C, avantageusement 20 entre 300 et 310°C. Il s'agit généralement d'un chauffage électrique ou par combustion, le combustible pouvant être pour partie le char issu du procédé de liquéfaction hydrothermale.

Grâce à l'échangeur thermique (6), qui a donc une double fonction préchauffage/ 25 refroidissement, la température du fluide sortant de l'autoclave (8) peut passer de plus de 300°C à moins de 100°C, avantageusement entre 50 et 80°C. La température est choisie pour conserver une fluidité suffisante en sortie de l'autoclave (8) et après passage dans l'échangeur thermique (6), typiquement entre 50 et 80°C.

30 Une fois traité par liquéfaction hydrothermale dans le réacteur (3), le fluide comprend une phase aqueuse, une phase organique et des gaz.

Le fluide sortant du réacteur (3) est ensuite traité pour séparer la phase aqueuse (Aq) et la phase organique (H + C) dans le séparateur (4). Cette séparation peut notamment 35 être réalisée par décantation. L'eau récupérée peut alors être réinjectée dans l'unité de mélange (1) et/ou purgée via la purge (11).

La phase organique est généralement un mélange d'huile (H) et de char (C) (résidu organique solide).

5 L'huile (H) et le char (C) sont également séparés dans l'unité (4), par exemple par extraction au moyen d'au moins un solvant qui est avantageusement polaire. Ce solvant peut avantageusement être choisi dans le groupe comprenant le dichlorométhane, le chloroforme, l'acétone, l'éthanol, l'isopropanol, et l'acétate d'éthyle. De manière avantageuse, le solvant utilisé présente une température d'ébullition avantageusement inférieure à 100°C, plus avantageusement inférieure à  
10 90°C.

Les gaz (G) contenus dans le fluide issu du réacteur (3) peuvent également être séparés du fluide dans l'unité (4).

15 Ainsi, l'unité de séparation (4) permet de séparer la phase aqueuse (Aq), le char (C), l'huile (H) et les gaz (G) contenus dans le fluide issu du réacteur (3).

L'huile issue du séparateur (4) contient typiquement 10 à 20% en poids d'oxygène, par exemple sous la forme de dérivés phénoliques, d'esters d'acides gras et/ou d'acides  
20 gras. Par conséquent, la qualité de l'huile, une fois séparée du char, peut être améliorée notamment par hydro-désoxygénation (HDO) dans l'unité (5). L'huile est alors chauffée, avantageusement à une température comprise entre 300 et 400°C, en présence d'un catalyseur et d'hydrogène, avantageusement en présence de 50 à 100 bar d'hydrogène. Le catalyseur est généralement un métal noble supporté sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou  
25 ZrO<sub>2</sub>. Les composés organiques oxygénés de l'huile sont ainsi dégradés et forment de l'eau et des hydrocarbures.

L'hydro-désoxygénation permet d'éliminer au moins une partie des composés oxygénés éventuellement présents dans l'huile issue du séparateur (4). De manière  
30 générale, une molécule de dihydrogène est nécessaire pour éliminer une molécule d'oxygène dans un hydrocarbure.

Au moins une partie de l'eau contenue dans la phase aqueuse peut également être purgée (11) avant éventuelle réinjection dans le mélangeur (1). Cette purge permet  
35 d'éliminer les composés organiques ou inorganiques ne pouvant pas être transformés par liquéfaction hydrothermale dans le réacteur (3).

De manière générale, la liquéfaction hydrothermale peut être réalisée en milieu basique, neutre ou acide.

5 Un pH acide favorise généralement les réactions de polymérisation et ainsi la formation de char. En revanche, un pH neutre ou basique favorise les fragmentations et la formation d'huile.

Par conséquent, le rapport huile (H)/char (C) augmente avec le pH. En outre, le mélange biomasse/eau traité comprend une quantité plus importante de biomasse  
10 lorsque le pH augmente.

En milieu basique, par exemple à pH compris entre 8 et 10, la fragmentation des sucres en C6 permet d'obtenir des composés en C2-C5 qui peuvent dimériser. Différents acides carboxyliques peuvent ainsi être formés, par exemple l'acide acétique (C2),  
15 l'acide propanoïque (C3), l'acide lactique (C3), l'acide butyrique (C4), l'acide lévulinique (C5) et d'autres dérivés. La dégradation des sucres et des constituants de la lignine produit des cétones et des dérivés phénoliques.

Le dispositif selon l'invention (figure 2) permet de récupérer les éventuels composés  
20 organiques présents dans la phase aqueuse (Aq) issue du séparateur (4). Ce dispositif comprend un électrolyseur (9) connecté à la sortie du séparateur (4).

Les unités (1) à (5) du dispositif selon l'invention sont identiques à celles du dispositif illustré par la figure 1 et décrites ci-avant. Leur fonctionnement (température,  
25 pression...) est également identique. En outre, le réacteur (3) du dispositif de la figure 2 comprend avantageusement les unités (6), (7) et (8) du réacteur de la figure 1.

Dans le dispositif selon l'invention, la phase aqueuse issue du séparateur (4) est traitée dans l'électrolyseur (9) (figure 2).

30

Ce dispositif de traitement par liquéfaction hydrothermale de la biomasse comprend :

- une unité de mélange (1) de la biomasse et d'eau pour former un fluide ;
- une pompe d'injection (2) du fluide, en aval de l'unité de mélange (1) ;
- un réacteur de liquéfaction hydrothermale (3) du fluide, en aval de la pompe  
35 d'injection (2) ;

- une unité de séparation (4), en aval du réacteur de liquéfaction hydrothermale (3), l'unité de séparation (4) comprenant une sortie de phase aqueuse et une sortie de phase organique ;
- un électrolyseur (9), en aval de la sortie de phase aqueuse de l'unité de séparation.

5

De manière avantageuse, ce dispositif comprend en aval de l'électrolyseur une connexion à l'unité de mélange (1) ou entre l'unité de mélange (1) et la pompe d'injection (2). La figure 2 illustre ces deux modes de réalisation.

- 10 De manière générale, l'électrolyseur (9) fonctionne par passage d'un courant continu ou alternatif entre deux électrodes positionnées dans la phase aqueuse à électrolyser. Les électrodes sont en graphite ou métal, par exemple cuivre, plomb ou plus avantageusement en platine. La température d'électrolyse est avantageusement comprise entre 20 et 60°C, plus avantageusement de l'ordre de 40°C. La tension
- 15 appliquée est avantageusement comprise entre 1 et 10V.

L'électrolyseur (9) peut comprendre un dispositif de chauffage afin d'atteindre la température d'électrolyse souhaitée.

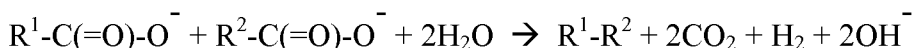
- 20 Selon l'invention, la liquéfaction hydrothermale est avantageusement réalisée en milieu basique. En effet, la conductivité de la phase aqueuse (Aq) issue de la liquéfaction hydrothermale en milieu basique est typiquement plus élevée que celle issue de la liquéfaction en milieu acide ou neutre. La phase aqueuse (Aq) issue de la liquéfaction en milieu basique est donc plus propice à être transformée dans l'étape
- 25 d'électrolyse.

L'électrolyse permet de diminuer la quantité d'oxygène dans les composés organiques de la phase aqueuse (Aq). L'élimination d'oxygène rend ces composés moins solubles dans l'eau et facilite leur séparation de la phase aqueuse, notamment par décantation.

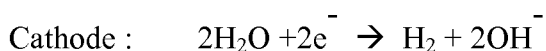
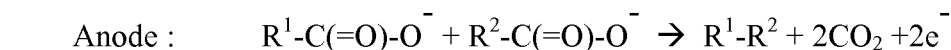
30

L'électrolyse de la phase aqueuse (Aq) permet notamment d'éliminer les anions carboxyliques  $R^i-C(=O)-O^-$  ( $R^i$  étant un groupement hydrocarboné) en formant des hydrocarbures après dimérisation et perte de dioxyde de carbone selon la réaction suivante :

35



Plus précisément, les réactions ayant lieu aux électrodes de l'électrolyseur incluent notamment :



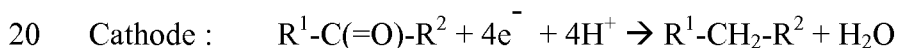
L'électrolyse mise en œuvre dans la présente invention est également connue sous le nom d'électrolyse de Kolbe.

10

La consommation des acides carboxyliques sous forme d'anions produit des anions  $OH^-$  et augmente le pH de la phase aqueuse. La réinjection de la phase aqueuse électrolysée en aval du réacteur (3) permet d'obtenir un fluide ayant un pH basique dans l'unité (1). Il est ainsi possible de réaliser la liquéfaction hydrothermale sans ajout externe de base.

15

La désoxygénation des cétones par électro-réduction produit des alcanes sur la cathode.



Selon un mode de réalisation avantageux, le premier cycle de traitement de la biomasse est initié en présence d'une base. De manière avantageuse, les cycles suivants ne nécessitent pas d'ajout de base étant donné que la réinjection de la phase aqueuse électrolysée permet d'obtenir un pH basique, avantageusement compris entre 8 et 10.

25

La base initialement introduite lors du premier cycle est avantageusement une base d'un métal alcalin ou alcalino-terreux, notamment le sodium. La base utilisée est avantageusement l'hydroxyde ou le carbonate de sodium.

30

Cette base de métal alcalin (sodium par exemple) ou alcalino-terreux permet de générer des sels à partir des acides carboxyliques présents dans la phase aqueuse issue du séparateur (4). Ces sels d'acides carboxyliques sont ultérieurement transformés en alcanes par l'électrolyseur (9) selon la réaction ci-dessus. L'électrolyse génère également des ions hydroxydes et du dioxyde de carbone qui réagissent entre eux pour former des ions carbonates. Ces ions carbonates peuvent ensuite être réinjectés en aval

35

du réacteur (3) pour augmenter le pH du fluide à traiter par liquéfaction hydrothermale. Cette réinjection peut être réalisée dans l'unité (1) ou entre l'unité (1) et la pompe (2).

5 La génération d'ions carbonate à partir du  $\text{CO}_2$  et des ions hydroxyde  $\text{OH}^-$  est réalisée dans l'électrolyseur (9).

L'électrolyseur permet non seulement de générer des alcanes de type  $\text{R}^1\text{-R}^2$  mais aussi de l'hydrogène à la cathode, et du  $\text{CO}_2$  et des hydrocarbures à l'anode (voir les réactions ci-dessus). Ainsi, au moins une partie de l'hydrogène consommé dans l'unité  
10 (5) optionnelle peut être issue de la réaction d'électrolyse (9). Dans ce cas, l'électrolyseur (9) peut être connecté à l'unité (5) de traitement de l'huile.

Comme déjà indiqué, la phase aqueuse (Aq) issue de l'électrolyseur (9) peut être injectée en aval du réacteur (3).

15

Elle peut également être directement injectée dans le réacteur (3). Dans ce cas, la phase aqueuse recyclée est avantageusement préchauffée et injectée sous pression.

Dans le dispositif selon l'invention et illustré par la figure 2, l'unité (5) de traitement  
20 de l'huile (H) issue du séparateur (4) et l'unité (10) de décantation de la phase aqueuse (Aq) électrolysée sont optionnelles.

L'unité (5) permet de désoxygéner l'huile issue du séparateur (4).

25 L'unité de décantation (10), en aval de l'électrolyseur (9), permet de séparer les composés hydrocarbonés résultant de l'électrolyse de la phase aqueuse (Aq), avant l'éventuelle purge (11) et/ou l'éventuelle réinjection de la phase aqueuse en amont du réacteur (3) ou dans le réacteur (3).

30 La biomasse traitée dans le dispositif selon l'invention peut contenir des cendres. Celles-ci peuvent s'accumuler dans la phase aqueuse lors des étapes de recyclage après passage dans l'électrolyseur. Dans le but d'éliminer ces cendres, la phase aqueuse peut être purgée (11) régulièrement au cours des cycles.

35

Les procédés conventionnels de traitement de la biomasse nécessitent l'apport de composés tels que des sels basiques pour ajuster le pH. Leur présence engendre un flux de déchets aqueux qui nécessite un traitement supplémentaire. En outre, une partie de la biomasse demeure soluble dans ces déchets aqueux, ce qui diminue le rendement de transformation de la biomasse.

La présente invention permet de résoudre ces problèmes grâce à la présence d'un électrolyseur qui traite la phase aqueuse. Cela permet également de recycler au moins partiellement l'eau électrolysée et réduire l'apport en sels basiques.

La présence de l'électrolyseur (9) dans le circuit de recyclage de l'eau permet d'éventuellement produire de l'hydrogène, de transformer les acides en hydrocarbures et de régénérer la basicité du fluide injecté dans le réacteur (3) de liquéfaction hydrothermale.

#### EXEMPLE DE REALISATION DE L'INVENTION

Un réacteur de liquéfaction hydrothermale est alimenté avec une biomasse contenant 50% en poids de biomasse sèche et 50% en poids d'eau. Typiquement, le réacteur de liquéfaction fonctionne avec une teneur de 15-20% de matière sèche. L'eau de recyclage permet de diluer et de créer un mélange pouvant être pompé. La quantité matière humide traitée est de l'ordre de 2 tonnes/heure.

Le pouvoir calorifique de la biomasse sèche est de 5 MW. Le rendement (en pourcentage en poids) du réacteur est le suivant :

- 40% d'huile (3-4 MW) ;
- 30% de char (2-3 MW) ;
- 10% de gaz ; et
- 20% de matière organique contenue dans la phase aqueuse, avec un pH d'environ 8.

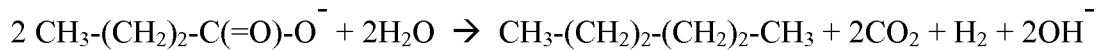
La quantité de char produite (30% en poids) est égale à 300 kg/heure pour une valeur énergétique de 3 MW.

Le gaz est principalement constitué de CO<sub>2</sub>.

La phase aqueuse est traitée dans l'électrolyseur (200 kg/heure). Environ 50% en poids de la matière organique est sous une forme (acide carboxylique) pouvant être transformée en alcanes. Lorsque l'acide carboxylique est l'acide butyrique (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>), cela représente 0.6 kmol/heure.

5

Ainsi, l'électrolyseur permet de générer également 0.6 kmol/heure d'hydrogène selon la réaction suivante :



10 La consommation électrique est de l'ordre de 0.7 MJ/mol H<sub>2</sub>, c'est-à-dire 130 kW.

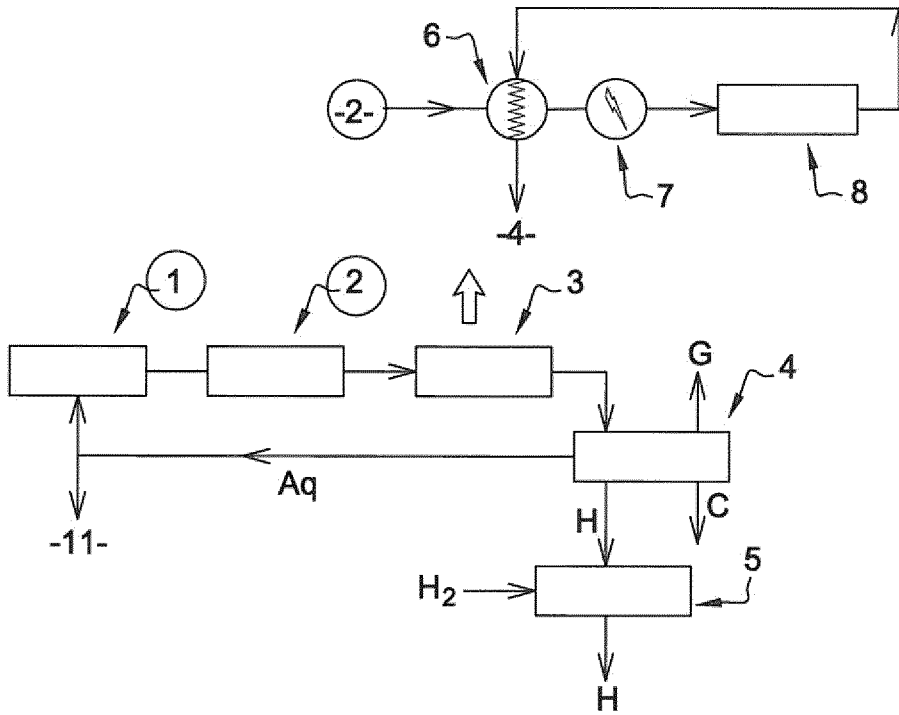
Par conséquent, l'électrolyseur permet de générer une production additionnelle d'alcanes de l'ordre de 50 kg/heure, ou 600 kW.

15

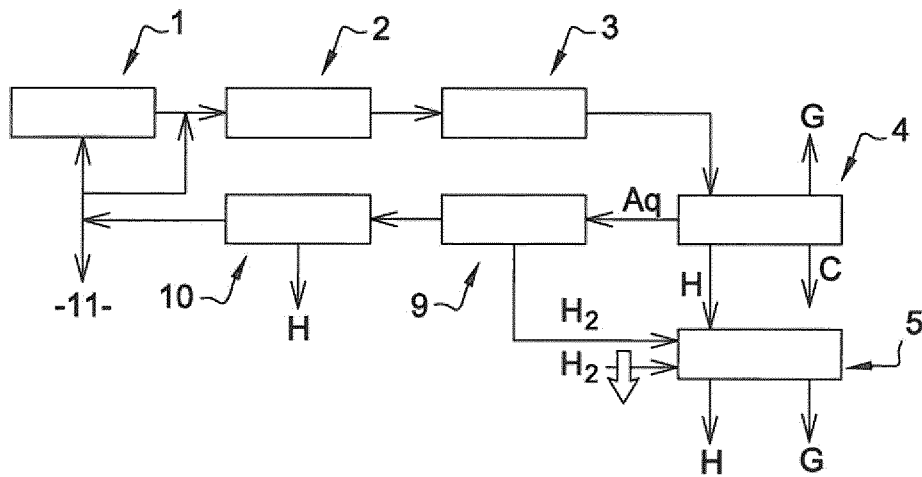
**REVENDICATIONS**

1. Dispositif de traitement de la biomasse par liquéfaction hydrothermale comprenant :
  - 5 - une pompe d'injection (2) d'un fluide de biomasse et d'eau ;
  - un réacteur de liquéfaction hydrothermale (3) du fluide, en aval de la pompe d'injection (2) ;
  - une unité de séparation (4), en aval du réacteur de liquéfaction hydrothermale (3), l'unité de séparation (4) comprenant une sortie de phase aqueuse et une sortie de phase organique ;
  - 10 - un électrolyseur (9), en aval de la sortie de phase aqueuse de l'unité de séparation (4) ;
  - une connexion reliant l'électrolyseur (9) à la pompe d'injection (2).
- 15 2. Dispositif de traitement de la biomasse par liquéfaction hydrothermale selon la revendication 1, *caractérisé* en ce qu'il comprend, en amont de la pompe d'injection (2), une unité de mélange (1) de la biomasse et d'eau pour former le fluide.
- 20 3. Dispositif de traitement de la biomasse par liquéfaction hydrothermale selon la revendication 2, *caractérisé* en ce que la connexion reliant l'électrolyseur (9) à la pompe d'injection (2) est connectée à l'unité de mélange (1) ou entre l'unité de mélange (1) et la pompe d'injection (2).
- 25 4. Dispositif de traitement de la biomasse par liquéfaction hydrothermale selon la revendication 1, *caractérisé* en ce qu'il comprend en aval de l'électrolyseur (9) une connexion au réacteur de liquéfaction hydrothermale (3).
5. Dispositif de traitement de la biomasse par liquéfaction hydrothermale selon l'une des revendications 1 à 4, *caractérisé* en ce que qu'il comprend en outre une
- 30 unité de décantation (10) en aval de l'électrolyseur (9).
6. Procédé de transformation de la biomasse comprenant les étapes suivantes dans le dispositif selon l'une des revendications 1 à 5 :
  - 35 - préparation d'un fluide en mélangeant de la biomasse avec de l'eau ;
  - injection de ce fluide dans un réacteur de liquéfaction hydrothermale ;

- transformation de la biomasse dans le réacteur de liquéfaction hydrothermale ;
  - obtention d'un fluide comprenant de l'huile, du char, des gaz, une phase aqueuse contenant des composés oxygénés ;
  - 5 - séparation de l'huile, du char, des gaz, et de la phase aqueuse contenant des composés oxygénés ;
  - formation d'hydrocarbures par électrolyse de la phase aqueuse contenant des composés oxygénés.
- 10 7. Procédé de transformation de la biomasse selon la revendication 6, *caractérisé* en ce que les composés oxygénés de la phase aqueuse sont des cétones, des composés phénoliques et des acides carboxyliques.
- 15 8. Procédé de transformation de la biomasse selon la revendication 6 ou 7, *caractérisé* en ce que les hydrocarbures formés par électrolyse sont séparés de la phase aqueuse par décantation.
- 20 9. Procédé de transformation de la biomasse selon l'une des revendications 6 à 8, *caractérisé* en ce que la phase aqueuse électrolysée est utilisée pour préparer le fluide injecté dans le réacteur de liquéfaction hydrothermale.
- 25 10. Procédé de transformation de la biomasse selon l'une des revendications 6 à 9, *caractérisé* en ce que le fluide injecté dans le réacteur de liquéfaction hydrothermale présente un pH basique, avantageusement compris entre 8 et 10.
- 30 11. Procédé de transformation de la biomasse selon l'une des revendications 6 à 10, *caractérisé* en ce que l'électrolyse est réalisée à une température comprise entre 20 et 60°C, par application d'une tension comprise entre 1 et 10 V.



Art Antérieur  
**Fig. 1**



**Fig. 2**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2016/058650

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C10G1/06 C02F1/461 C10G3/00 C25B3/10  
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 C02F C25B  
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 2014/273141 A1 (ATWOOD MATTHEW [US]) 18 September 2014 (2014-09-18)	1-5
Y	figure 3 paragraphs [0031] - [0039] -----	6-11
Y	Society for Biological Engineering: "LIGNOCELLULOSIC BIOFUELS", 31 March 2015 (2015-03-31), XP055248791, Retrieved from the Internet: URL:http://www.cert.ucr.edu/research/ses/C hemical%20Engineering%20Progress%20-%20Lig nocellulosic%20Biofuels.pdf [retrieved on 2016-02-09] page 55; figure 6 page 43; figure 3 ----- -/--	6-11

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  14 June 2016	Date of mailing of the international search report  27/06/2016
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  Bernet, Olivier

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2016/058650

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>Davis, H.G: "Chemistry and stoichiometry of wood liquefaction", 17 September 2012 (2012-09-17), XP055248829, Retrieved from the Internet: URL:<a href="http://escholarship.org/uc/item/2tb3v169">http://escholarship.org/uc/item/2tb3v169</a> [retrieved on 2016-02-09] page 15, paragraph E</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-11
A	<p>ELLIOTT DOUGLAS C ET AL: "Hydrothermal liquefaction of biomass: Developments from batch to continuous process", BIORESOURCETECHNOLOGY, vol. 178, 13 October 2014 (2014-10-13), pages 147-156, XP029125337, ISSN: 0960-8524, DOI: 10.1016/J.BIORTECH.2014.09.132 paragraph [0003]</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-11

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/058650

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2014273141 A1	18-09-2014	US 2014273141 A1 WO 2014159246 A1	18-09-2014 02-10-2014
-----			

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2016/058650

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C10G1/06 C02F1/461 C10G3/00 C25B3/10 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 C02F C25B		
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 2014/273141 A1 (ATWOOD MATTHEW [US]) 18 septembre 2014 (2014-09-18)	1-5
Y	figure 3 alinéas [0031] - [0039] -----	6-11
Y	Society for Biological Engineering: "LIGNOCELLULOSIC BIOFUELS", 31 mars 2015 (2015-03-31), XP055248791, Extrait de l'Internet: URL: <a href="http://www.cert.ucr.edu/research/ses/Chemical%20Engineering%20Progress%20-%20Lignocellulosic%20Biofuels.pdf">http://www.cert.ucr.edu/research/ses/Chemical%20Engineering%20Progress%20-%20Lignocellulosic%20Biofuels.pdf</a> [extrait le 2016-02-09] page 55; figure 6 page 43; figure 3 ----- -/--	6-11
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> 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  14 juin 2016		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  27/06/2016
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  Bernet, Olivier

2

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>Davis, H.G: "Chemistry and stoichiometry of wood liquefaction",                      17 septembre 2012 (2012-09-17),                      XP055248829,                      Extrait de l'Internet:                      URL:http://escholarship.org/uc/item/2tb3v169                      [extrait le 2016-02-09]                      page 15, alinéa E</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-11
A	<p>ELLIOTT DOUGLAS C ET AL: "Hydrothermal liquefaction of biomass: Developments from batch to continuous process",                      BIORESOURCE TECHNOLOGY,                      vol. 178, 13 octobre 2014 (2014-10-13),                      pages 147-156, XP029125337,                      ISSN: 0960-8524, DOI:                      10.1016/J.BIORTECH.2014.09.132                      alinéa [0003]</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-11

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2016/058650

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2014273141 A1	18-09-2014	US 2014273141 A1	18-09-2014
		WO 2014159246 A1	02-10-2014
-----			