

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
18 octobre 2012 (18.10.2012)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/140335 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C10G 45/16 (2006.01) C10G 47/26 (2006.01)
C10G 1/08 (2006.01) C10G 49/12 (2006.01)
C10G 45/22 (2006.01) C10G 1/06 (2006.01)
C10G 3/00 (2006.01)

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : QUI-
GNARD, ALain [FR/FR]; 21 rue Vialon, F-38150 Rous-
sillon (FR). WEISS, Wilfried [FR/FR]; 242 rue des
Ecoles, F-38450 Valencin (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2012/000126

(22) Date de dépôt international :

4 avril 2012 (04.04.2012)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

11/01143 14 avril 2011 (14.04.2011) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : IFP
ENERGIES NOUVELLES [FR/FR]; Direction - Proprié-
té Industrielle, 1 & 4 avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil
Malmaison Cedex (FR).

(74) Mandataire : NGUYEN, Jean-Paul; Chef De Départe-
ment - Propriété Industrielle, IFP Energies Nouvelles, 1 &
4 avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex
(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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : BIOMASS HYDROCONVERSION METHOD COMPRISING BUBBLING BED TECHNOLOGY AND SLURRY TECHNOLOGY

(54) Titre : PROCEDE D'HYDROCONVERSION DE BIOMASSE INTEGRANT UNE TECHNOLOGIE EN LIT BOUILLON-
NANT ET UNE TECHNOLOGIE EN SLURRY

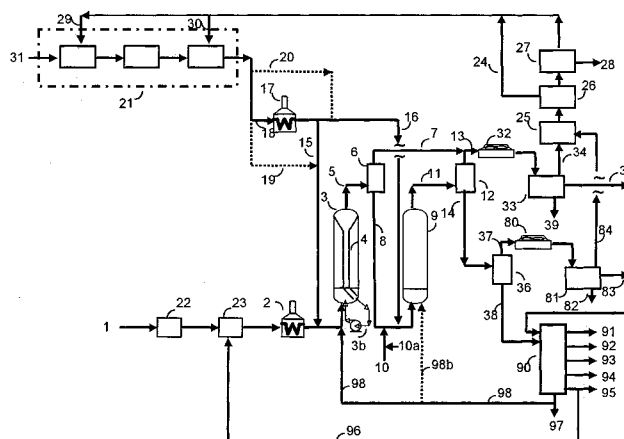


Figure 1

(57) Abstract : The invention relates to a biomass hydroconversion method including a step comprising the hydroconversion of the feedstock in at least one reactor containing a bubbling-bed supported catalyst and a hydroconversion step in at least one reactor containing a dispersed catalyst.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé d'hydroconversion de biomasse comportant une étape d'hydroconversion de la charge dans au moins un réacteur contenant un catalyseur supporté en lit bouillonnant et une étape d'hydroconversion dans au moins un réacteur contenant un catalyseur dispersé.



WO 2012/140335 A1



GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))

PROCEDE D'HYDROCONVERSION DE BIOMASSE INTEGRANT UNE TECHNOLOGIE EN LIT BOUILLONNANT ET UNE TECHNOLOGIE EN SLURRY

L'invention concerne un procédé d'hydroconversion de biomasse pour produire des bases carburants et/ou des produits chimiques. Plus particulièrement, l'invention concerne un procédé d'hydroconversion avec une technologie en lit bouillonnant et une technologie en slurry.

Depuis quelques d'années, il existe un vif regain d'intérêt pour l'incorporation de produits d'origines renouvelables au sein des filières carburant et chimie, en complément ou en substitution des produits d'origine fossile. Une voie possible est la conversion de la biomasse lignocellulosique ou d'algues en bases carburants.

La biomasse possède une composition élémentaire riche en carbone et en oxygène mais relativement pauvre en hydrogène. Pour produire des bases carburants à partir de biomasse, il faut donc d'une manière générale, abaisser la teneur en oxygène et augmenter la teneur en hydrogène et/ou réduire la teneur en carbone. La biomasse contient également d'autres hétéroatomes (soufre, azote...) et des composés inorganiques de natures variées (alcalin, métaux de transition, halogène...).

Il existe différentes méthodes de conversion de biomasse. Une méthode de transformation de la biomasse est la gazéification suivie de la fabrication d'un carburant à partir du gaz de synthèse. Une autre méthode de transformation est la liquéfaction telles que, par exemple, la pyrolyse rapide ou la conversion hydrothermale, avec ou sans catalyseur, mais sans ajout d'hydrogène. Toutefois, ces procédés conduisent à des bio-huiles encore très riches en oxygène, qui sont thermiquement peu ou pas stables et qui présentent des propriétés physico-chimiques encore très éloignées de celles requises pour les produits finaux et nécessitent donc des traitements ultérieurs. De plus, ces procédés purement thermiques, ont par essence une très mauvaise sélectivité et ces réactions peuvent s'accompagner d'une production importante de gaz et de solides.

Une autre solution potentiellement attractive consiste dans l'hydroconversion de la biomasse à l'aide d'un procédé catalytique en présence d'hydrogène et d'un solvant, de préférence un solvant donneur d'hydrogène. Cette voie permet une incorporation directe notable d'hydrogène et produit un liquide organique présentant une teneur en oxygène réduite et un ratio molaire H/C proche de celui des hydrocarbures. L'hydroconversion est d'autant plus aisée que la teneur en eau de la

biomasse est faible et à l'état de particules divisées d'où l'intérêt des opérations de prétraitement.

Lors de l'hydroconversion de la biomasse, les réactions dans le ou les réacteurs sont des réactions de déoxygenation qui se décomposent en réaction de
5 décarbonylation (-CO), de décarboxylation (-CO₂) et d'hydrodéoxygenation (-H₂O),
des réactions d'hydrodésulfuration (HDS), des réactions d'hydrodéazotation (HDN),
des réactions d'hydrogénation des insaturations et/ou des noyaux aromatiques
(HDol, HDA), plus généralement toutes les réactions d'hydrotraitement (HDT), des
10 réactions d'hydrocraquage (HCK) qui conduisent à l'ouverture de cycle naphénique
ou le fractionnement de paraffines en plusieurs fragments de plus faible poids
moléculaire, des réactions de craquage thermique et de polycondensation (formation
de coke) bien que ces dernières ne soient pas désirées, des réactions du gaz à l'eau
("water gas shift" selon la terminologie anglaise) : $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$, et des
réactions de méthanation : $\text{CO} + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

15 Toutes les réactions utilisant l'hydrogène peuvent être basées sur l'hydrogène
moléculaire comme sur des réactions de transfert d'atome d'hydrogène entre le
solvant donneur d'hydrogène ou les produits de conversion (puisque le solvant
donneur peut provenir de certaines familles de produits de conversion recyclés) et
les réactifs.

20 L'hydroconversion de la biomasse peut être effectuée selon une technologie
en lit bouillonnant ou selon une technologie en lit entraîné (aussi appelé technologie
"slurry" selon la terminologie anglaise).

Les technologies à lits bouillonnants utilisent des catalyseurs supportés sous
25 forme d'extrudés dont le diamètre est généralement de l'ordre de 1mm ou inférieur à
1mm. Les catalyseurs restent à l'intérieur des réacteurs et ne sont pas évacués avec
les produits. Les niveaux de température sont élevés afin d'obtenir des conversions
élevées tout en minimisant les quantités de catalyseurs mises en œuvre. Le procédé
requiert un taux de couverture d'hydrogène (ratio hydrogène/charge) faible. L'activité
30 catalytique peut être maintenue constante grâce au remplacement en ligne du
catalyseur. Il n'est donc pas nécessaire d'arrêter l'unité pour changer le catalyseur
usagé, ni d'augmenter les températures de réaction le long du cycle pour compenser

la désactivation. De plus, le fait de travailler à des conditions opératoires constantes permet d'obtenir des rendements et des qualités de produits constants le long du cycle. Aussi, du fait que le catalyseur est maintenu en agitation par un recyclage important de liquide, la perte de charge sur le réacteur reste faible et constante. Le lit
5 bouillonnant permet également une opération quasi isotherme ce qui représente un avantage pour des réactions fortement exothermiques telle que l'hydrodéoxygénation.

Les technologies d'hydroconversion en slurry utilisent un catalyseur dispersé (aussi appelé catalyseur slurry par la suite) sous forme de très petites particules,
10 dont la taille est de quelques dizaines de microns ou moins (généralement 0.001 à 100 μm). Les catalyseurs, ou leur précurseurs, sont injectés avec la charge à convertir à l'entrée des réacteurs. Les catalyseurs traversent les réacteurs avec les charges et les produits en cours de conversion, puis ils sont entraînés avec les produits de réaction hors des réacteurs. On les retrouve après séparation dans la
15 fraction résiduelle lourde. Les catalyseurs dispersés sont moins sujet de cokage par rapport aux catalyseurs supportés ce qui permet d'avoir des niveaux thermiques plus élevés et l'obtention de niveaux de conversion plus élevés. Les procédés requièrent un taux de couverture d'hydrogène élevé. Les procédés en slurry souffrent d'une opérabilité difficile et le niveau de conversion n'est cependant pas aussi élevé
20 que souhaité.

Les procédés d'hydroconversion de biomasse, que ce soit par une technologie en lit bouillonnant ou en slurry, sont connus dans l'art antérieur. Ainsi, la demande
US2008/0076945 décrit un procédé d'hydroconversion de lignine et de déchets
cellulosiques en produits carburants dans un réacteur à lit bouillonnant. La demande
25 non publiée FR10/00097 de la demanderesse décrit un procédé d'hydroconversion de biomasse comprenant au moins deux étapes d'hydroconversion en lit bouillonnant. La demande US2009/0326285 décrit un procédé d'hydroconversion d'une charge renouvelable dans un ou plusieurs réacteurs slurry.

L'enjeu pour le développement industriel de l'hydroconversion de la biomasse
30 est d'obtenir des biocarburants avec un rendement élevé et des qualités acceptables vis-à-vis des spécifications finales et/ou des contraintes liées aux étapes postérieures de transformation.

La présente invention concerne un procédé d'hydroconversion de biomasse choisie parmi les algues, la biomasse lignocellulosique et/ou un ou plusieurs constituants de biomasse lignocellulosique choisis dans le groupe formé par la cellulose, l'hémicellulose et la lignine pour produire des bases carburants comportant
5 les étapes suivantes:

a) une étape de préparation d'une suspension des particules de biomasse dans un solvant,

b) puis une étape d'hydroconversion en présence d'hydrogène dans au moins un réacteur contenant un catalyseur supporté en lit bouillonnant et une étape
10 d'hydroconversion en présence d'hydrogène dans au moins un réacteur contenant un catalyseur dispersé, et éventuellement un additif solide, dans laquelle ledit catalyseur dispersé est maintenu en suspension dans le réacteur, circule du bas vers le haut du réacteur avec la charge, et est évacué avec l'effluent,

c) puis au moins une étape de séparation de l'effluent issu des deux étapes
15 d'hydroconversion permettant de séparer les gaz, une fraction résiduelle contenant au moins une partie des particules solides du catalyseur dispersé, et une ou des fractions liquides dépourvues de solides de type naphta, kérosène, gazole et gazole sous vide.

Il a maintenant été trouvé que le procédé intégrant une technologie en lit
20 bouillonnant et une technologie en slurry permet d'augmenter la conversion par rapport à l'utilisation des deux technologies séparément, tout en maintenant un excellent taux de désoxygénation. L'opérabilité, notamment la durée du cycle, est significativement améliorée.

L'opérabilité est améliorée grâce à la combinaison de ces deux technologies,
25 qui permet une flexibilité des conditions opératoires et du système catalytique sur chacune des technologies (donc de l'hydroconversion sur chaque technologie) en fonction notamment de la charge à traiter. En effet, les catalyseurs utilisés dans les deux technologies sont différents et ne présentent donc pas la même aptitude au cokage (qui provoque la désactivation du catalyseur), ni ne favorisent tout à fait les

mêmes réactions d'hydrotraitement, d'hydrocraquage et d'hydroconversion, à l'inverse de chacun de ces deux procédés cités utilisés seuls.

Dans l'étape b) du procédé selon la présente invention, l'étape d'hydroconversion en présence d'hydrogène dans au moins un réacteur contenant un catalyseur supporté en lit bouillonnant et l'étape d'hydroconversion en présence d'hydrogène dans au moins un réacteur contenant un catalyseur dispersé, et éventuellement un additif solide, dans laquelle ledit catalyseur dispersé est maintenu en suspension dans le réacteur, circule du bas vers le haut du réacteur avec la charge, et est évacué avec l'effluent, ne sont pas réalisées en parallèle.

- 10 Lesdites étapes sont consécutives, l'ordre des étapes l'une par rapport à l'autre étant indifférent.

Selon un premier mode de réalisation, l'étape d'hydroconversion en lit bouillonnant précède celle en slurry.

- 15 Selon un deuxième mode de réalisation, l'étape d'hydroconversion en slurry précède celle en lit bouillonnant.

- Selon le premier mode de réalisation avec la séquence hydroconversion en lit bouillonnant puis en slurry on a pu constater que dans l'étape d'hydroconversion en lit bouillonnant, la formation du coke et les réactions de polymérisation sont limitées tout en favorisant l'hydrogénation du solvant. L'hydrogénation du solvant facilite le transfert d'hydrogène entre le solvant et la biomasse et/ou les produits de conversion tout au long de l'hydroconversion. L'effluent ainsi traité dans l'étape en lit bouillonnant se révèle d'une réactivité beaucoup plus élevée que la charge vis à vis des réactions d'hydroconversion en slurry. Il en résulte que la perte de matière sous forme de gaz ou de petits hydrocarbures par sur-craquage est minimisée, que le niveau d'hydrotraitement est maximisé, que l'opérabilité de l'hydroconversion en slurry est largement améliorée (par rapport à une hydroconversion en slurry recevant la charge de départ) et que globalement la conversion de la charge en produits valorisables est maximale. La première étape en lit bouillonnant favorise ainsi les réactions
- 20
- 25
- 30

d'hydrotraitement tandis que la deuxième étape en réacteur slurry favorise la conversion. De ce fait, il en résulte un gain notable dans l'économie du procédé et des performances globales accrues en conversion et en hydrotraitement.

5 Selon le deuxième mode de réalisation avec la séquence hydroconversion en slurry puis en lit bouillonnant on a pu constater que la première étape en slurry favorise la conversion, puis la deuxième étape favorise l'hydrotraitement. Le fait d'utiliser la technologie slurry en première étape permet de travailler à haute température car il y a moins de limite diffusionnelle au transfert pour un catalyseur
10 dispersé et moins de cokage. Ceci permet d'obtenir une forte conversion dès la première étape. De plus, le fait de commencer à traiter la charge en réacteur slurry puis en lit bouillonnant permet de faire passer du slurry de catalyseur dispersé dans le lit bouillonnant. On peut ainsi travailler avec deux types de catalyseurs dans le lit bouillonnant ce qui augmente la conversion et modifie la sélectivité envers plus de
15 gaz et de liquides légers.

Ainsi selon le premier ou deuxième mode de réalisation, une large gamme de biomasse peut être traitée avec des niveaux de conversion très élevés. Les liquéfiats obtenus sont de bonne qualité avec une teneur en oxygène généralement comprise
20 entre 0,1 et 5% pds en fonction de la sévérité du traitement. Ceci autorise des traitements ultérieurs dans des conditions moins sévères (par rapport à chacune des étapes prises séparément) avec de bons rendements pour obtenir les qualités de produits requises par les spécifications commerciales à un coût de traitement et de production moins élevé.

25 L'association lit bouillonnant/slurry ou slurry/lit bouillonnant permet une augmentation de la vie du catalyseur supporté et du catalyseur slurry, et donc une augmentation de la durée de cycle de l'ensemble du procédé.

30 Dans les procédés d'hydroconversion en slurry ou en lit bouillonnant, la production de solides pouvant venir de la charge non convertie ou partiellement convertie, ou pouvant venir de réactions de cokage, peut conduire à une augmentation des pertes de charges et donc à un arrêt de l'unité. Si la durée de

cycle des unités opérant avec un lit de catalyseur en lit bouillonnant s'établit en général autour de 2-4 ans, celle des unités opérant avec un lit de catalyseur en slurry autour de 2 ans, dans le procédé selon l'invention, les durées de vies sont de 3-5 ans. Ceci signifie que la présence de la technologie slurry n'a pas impacté l'opérabilité du lit bouillonnant et/ou que l'unité opérant avec le catalyseur en slurry a vu sa durée de cycle nettement rehaussée, notamment du fait d'une diminution de la production de coke.

Lorsque le lit bouillonnant est devant le lit en slurry, la température du lit bouillonnant pourra être abaissée du fait du surcroît d'activité du catalyseur dispersé dans le lit en slurry, allongeant ainsi la durée de vie du catalyseur supporté. Lorsque le lit en slurry est situé avant le lit bouillonnant, le catalyseur dispersé est encore partiellement actif quand il entre dans le lit bouillonnant au côté du catalyseur supporté, ce dernier étant moins sollicité, il voit sa durée de vie allongée.

Du fait de l'optimisation des réactions d'hydrotraitement et d'hydroconversion dans les deux types de procédés opérés en série et ceci selon le premier ou le deuxième mode de réalisation, il en résulte que la consommation totale du catalyseur en lit bouillonnant peut être réduite et que la concentration en catalyseur en slurry peut-être diminuée, réduisant ainsi la consommation de ce catalyseur en slurry. On estime que, pour le lit bouillonnant, cette réduction est d'au moins 10 % pds et pourrait même aller jusqu'à 50 % ou plus.

Selon les conditions opératoires et la charge traitée, la consommation totale de catalyseur du lit bouillonnant peut être réduite à un niveau tel que l'étape de séparation et de recyclage du catalyseur slurry à partir de la fraction non convertie devient inutile.

Dans tous les cas, l'association lit bouillonnant/slurry ou slurry /lit bouillonnant permet une réduction notable de la consommation de catalyseur en slurry, ce qui permet de réduire la taille de l'unité de récupération/recyclage du catalyseur en slurry (si celle-ci est nécessaire), réduisant ainsi le coût opératoire de façon notable. L'ajout de catalyseur neuf s'en trouve encore réduit.

Un autre avantage du procédé selon l'invention est que la consommation d'hydrogène peut être adaptée, rendant ainsi le procédé très intéressant au plan

économique, notamment par rapport à une technologie slurry prise seule. Par exemple, la présente technologie permet d'augmenter la teneur en hydrogène dans les produits liquides valorisables issus du procédé selon l'invention, au détriment de la production de gaz incondensables C1-C2 et de biomasse non convertie.

5 De plus, si une technologie en lit bouillonnant opère avec un rapport volumique hydrogène sur charge (ratio H_2 /charge) faible (0.1 à 2 normaux mètres cubes (Nm^3) par kg de charge), il n'en est pas de même avec une technologie slurry (ratio H_2/HC de 0.2 à 4 Nm^3/kg de charge) en général, et en particulier en l'absence de pompe de recyclage. Par contre, le procédé selon l'invention peut opérer
10 généralement avec un ratio H_2 /charge établi entre (0.1 à 2 Nm^3/kg de charge) pour la technologie en lit bouillonnant et entre 0.1 et 2 (Nm^3)/kg de charge pour la technologie slurry, pour des niveaux de conversion et d'hydrotraitement au moins égaux, et le plus souvent supérieurs à chacune des technologies prise seule.

De même, il est possible de traiter la biomasse en co-traitement avec d'autres
15 charges, permettant la valorisation de charges souvent considérées comme déchets.

Un autre avantage de la présente invention se situe dans le prétraitement optionnel de la biomasse qui permet la préparation optimale de la biomasse en termes de taux d'humidité et de taille de particules pour son hydroconversion.

20 **Description détaillée**

La charge biomasse

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

25 Par biomasse lignocellulosique, on entend des charges riches en cellulose et/ou hémicellulose et/ou lignine. La cellulose et l'hémicellulose sont essentiellement composées de polymères de sucres (hexoses et pentoses). La lignine est essentiellement composée de polymères réticulés comportant des motifs élémentaires de type propyl-méthoxy-phénols. Un seul des constituants de cette
30 biomasse lignocellulosique peut être extrait pour l'hydroconversion. 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.

Les algues utilisables dans l'hydroconversion sont des macroalgues et/ou microalgues.

On entend par macroalgues les grandes algues ou algues géantes qui sont fixées sur un substrat rocheux, à l'exception des sargasses de la mer qui flottent sans être accrochées. On peut citer les algues vertes (provoquant les marées vertes), les laminaires ou le goémon (aussi appelé le varech). Les macroalgues sont essentiellement constituées de protéines et de polysaccharides, comme les alginates ou l'acide alginique et de minéraux.

Le terme microalgues est utilisé pour désigner les algues microscopiques au sens strict (diatomées, chlorophycées etc...) et les cyanobactéries. Unicellulaires ou pluricellulaires indifférenciées, ce sont des micro-organismes vivant dans les milieux fortement aqueux et pouvant posséder une mobilité flagellaire. 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. Les microalgues sont essentiellement constituées de protéines, de lipides, de polysaccharides et de fibres.

Par souci de simplification, le terme biomasse utilisé par la suite englobe les algues, la biomasse lignocellulosique ou un ou plusieurs constituants de biomasse lignocellulosique choisi dans le groupe formé par la cellulose, l'hémicellulose et la lignine.

La présente invention permet également d'effectuer la conversion de la biomasse en co-traitement avec d'autres charges difficiles à convertir dans les procédés d'hydrotraitement/hydroconversion en lit fixe. Ces charges peuvent être de nature hydrocarbonée (pétrolière), de nature non pétrolière ou de nature renouvelable.

Les charges hydrocarbonées (pétrolières) concernées sont des charges telles que des résidus pétroliers, des pétroles bruts, des bruts synthétiques, des pétroles bruts étêtés, des huiles désasphaltées, des résines de désasphaltage, des asphaltes de désasphaltage, des dérivés de procédés de conversion du pétrole (comme par exemple : light cycle oil (LCO), heavy cycle oil (HCO), résidu d'un craquage catalytique en lit fluidisé (FCC), gazole lourd/gazole sous vide (vacuum gas oil VGO) de coking, résidu de viscoréduction ou procédé thermique similaires, etc. ...), des sables bitumineux ou leurs dérivés, des schistes bitumineux ou leurs dérivés, ou des mélanges de telles charges.

Les charges non pétrolières concernées sont des charges telles que des charbons ou des liquéfiats de charbon obtenus par hydroliquéfaction, ou des déchets hydrocarbonés et/ou polymères industriels comme par exemple les polymères recyclés des pneus usés, des résidus usagés de polymères provenant par exemple de véhicules automobiles recyclés, les déchets organiques ou plastiques ménagers, ou des mélanges de telles charges.

Les charges constituées d'au moins une partie des effluents issus de synthèse Fischer Tropsch, réalisée à partir de gaz de synthèse produits par gazéification de charges de type pétrolières, non pétrolières (charbon, gaz) ou renouvelables (biomasse), peuvent également subir un co-traitement de conversion avec de la biomasse. Les goudrons et résidus non ou difficilement valorisables issus de ladite gazéification peuvent aussi être utilisés comme charge de co-traitement.

Tous produits ou mélange de produits issus de la conversion thermochimique de la biomasse, comme par exemple le charbon de bois ou l'huile de pyrolyse de biomasse lignocellulosique ou d'algues, de la lignine pyrolytique (obtenue par extraction de l'huile de pyrolyse) ou encore les produits de la conversion hydrothermale de la biomasse lignocellulosique ou des algues en présence de forte concentration d'eau et sous forte pression d'eau en conditions subcritiques ou supercritiques de l'eau et en l'absence ou en présence de catalyseurs présentent également des co-charges utilisables.

On peut également traiter la biomasse lignocellulosique avec des charges issues d'autres sources renouvelables comme par exemple les huiles et graisses d'origine végétale ou animale, ou des mélanges de telles charges, contenant des triglycérides et/ou des acides gras libres et/ou des esters. Les huiles végétales peuvent avantageusement être brutes ou raffinées, totalement ou en partie, et issues des végétaux suivants : colza, tournesol, soja, palme, palmiste, olive, noix de coco, jatropha, cette liste n'étant pas limitative. Les huiles d'algues ou de poisson sont également pertinentes. Les huiles peuvent également être produites à partir d'organisme génétiquement modifiés. Les graisses animales sont avantageusement choisies parmi le lard ou les graisses composées de résidus de l'industrie alimentaire ou issus des industries de la restauration.

On peut également utiliser les boues activées issues de stations de traitement des eaux comme co-charge.

Prétraitement

La présente invention comprend de préférence un prétraitement de la biomasse en vue de son traitement ultérieur dans le procédé selon l'invention.

De préférence, le prétraitement comprend une étape de réduction partielle de la teneur en eau (ou séchage), suivie d'une étape de réduction de taille des particules jusqu'à atteindre la gamme de taille convenant à la constitution de la suspension biomasse/solvant pour le traitement dans les réacteurs d'hydroconversion.

D'autres prétraitements, adaptés à la nature de la charge, peuvent compléter les étapes de séchage et de broyage, notamment la torréfaction dans le cas de la biomasse lignocellulosique ou la déminéralisation dans le cas des algues.

5 Le prétraitement de la biomasse lignocellulosique et/ou d'un ou plusieurs constituants de biomasse lignocellulosique choisis dans le groupe formé par la cellulose, l'hémicellulose et la lignine comprend avantageusement au moins une des étapes suivantes: a) une étape de séchage et/ou une étape de torréfaction, b) une étape de broyage.

10 La biomasse lignocellulosique peut être soumise à une étape de séchage suivie d'une étape de broyage ou encore 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 se faire en une seule étape dans le même équipement, suivi d'une étape de broyage. L'étape de broyage peut également intervenir après le
15 séchage 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. Une étape de broyage grossier (déchiquetage) peut précéder toutes les étapes de prétraitement.

Dans le cas d'utilisation de bois comme matière première lignocellulosique, le
20 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).

Le séchage et la torréfaction sont des traitements thermiques différents. Le
25 premier élimine essentiellement l'eau contenu dans la biomasse tandis que le deuxième 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
30 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 dans le lit bouillonnant.

L'étape de séchage est réalisée à une température inférieure à 250°C, de préférence inférieure à 200°C, de préférence pendant 15 à 120 minutes, permettant d'arriver à une teneur en eau de la biomasse à traiter d'environ 1 à 10 %.

5 L'étape de torréfaction est réalisée à une température comprise entre 200°C et 300°C, de préférence entre 225°C et 275°C, en l'absence d'air de préférence pendant 15 à 120 minutes, permettant d'arriver à une teneur en eau de la biomasse à traiter d'environ 1 à 10%, de préférence entre 1 et 5 %.

Dans le cas d'une seule étape de séchage/torréfaction dans la même enseigne, la teneur en eau de la biomasse à traiter peut atteindre également 1 à 10%, de préférence entre 1 et 5 %.

10 Les technologies connues pour le séchage ou la torréfaction sont 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. D'autres techniques de séchage sont par exemple la floculation assistée par un adjuvant chimique ou physique ou par un champ électromagnétique, la décantation, la centrifugation ou un séchage doux dans des conditions proches du point de vaporisation de l'eau.

20 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'hydroconversion. Le broyage délivre des particules de biomasse de taille inférieure à 600 µm, de préférence inférieure à 150 µm. Le broyage préalable à l'hydroconversion facilite le transport vers la zone réactionnelle et favorise les contacts gaz/liquide/solide.

25 L'étape de broyage est considérablement facilitée par l'étape de torréfaction qui permet de réduire la consommation énergétique par rapport à un broyage sans torréfaction préalable. Le prétraitement de la biomasse lignocellulosique comprend de préférence un traitement par torréfaction. Dans le cas de l'hydroconversion de la lignine seule, l'étape de torréfaction n'est pas nécessaire.

Le prétraitement des algues comprend avantageusement au moins une des étapes suivantes: a) une étape de déminéralisation, b) une étape de séchage, c) une étape de broyage.

De préférence, les algues subissent d'abord une étape de déminéralisation connue par l'homme du métier afin de réduire les sels inorganiques et métaux nocifs aux catalyseurs d'hydroconversion. En fonction de la charge et des conditions opératoires, la déminéralisation permet également de valoriser les alginates, produits utilisés comme épaississants, gélifiants et émulsifiants. Cette étape de déminéralisation consiste à faire passer les algues dans plusieurs solutions ou bains, éventuellement de pH différents. Entre chaque bain, il y a généralement une séparation liquide/solide (décantation, filtration ou centrifugation) plus ou moins grossière qui permet de récupérer les algues dans le milieu aqueux.

Les algues sont d'abord lavées à l'eau douce pour les débarrasser des chlorures et des autres espèces solubles et éventuellement dilacérées. Elles sont ensuite éventuellement macérées quelques heures dans un acide minéral dilué, de préférence de l'acide sulfurique, puis, éventuellement lavées à l'eau douce, éventuellement neutralisées avec une base, de préférence du carbonate de sodium, et éventuellement dilacérées. Éventuellement, les algues sont macérées et dilacérées dans une solution basique concentrée, de préférence une solution de carbonate de sodium, pour former des alginates de sodium qui sont solubles en phase aqueuse. Cette phase aqueuse est ensuite séparée de la phase solide puis acidifiée avec un acide minéral, de préférence de l'acide sulfurique afin de faire précipiter l'acide alginique qui peut être facilement récupéré par filtration ou centrifugation par exemple. La phase solide contenant les algues ainsi prétraitées subit ensuite éventuellement d'autres étapes de prétraitement tandis que les phases aqueuses issues des différentes étapes subissent éventuellement des traitements complémentaires avant leur rejet dans le milieu naturel ou leur recyclage éventuel dans le procédé.

Le prétraitement comprend ensuite préférentiellement une étape de séchage et/ou une étape de broyage qui se fait dans les mêmes conditions que dans le cas de la biomasse lignocellulosique. Les algues peuvent être soumises à une étape de séchage suivie d'une étape de broyage ou à la séquence inverse (notamment pour

les macroalgues). Le prétraitement des algues peut également se limiter à l'étape de broyage.

Après le prétraitement, on obtient des particules de biomasse ayant une humidité de 1 à 50 %, de préférence de 1 à 35 % et encore préférentiellement de 1 à 10 %, ainsi qu'une taille de particules inférieure à 600 μm , de préférence inférieure à 150 μm .

Formation de la suspension

Avant d'introduire la biomasse dans le réacteur en lit bouillonnant ou dans le réacteur en slurry, la biomasse, après les éventuelles opérations de prétraitement décrites ci-dessus, est mélangée avec un solvant pour préparer une suspension biomasse/solvant. Ce mélange biomasse/solvant est une suspension de particules de biomasse dispersée dans ledit solvant, ladite suspension de fines particules solides dans un liquide est également parfois appelée "slurry" selon la terminologie anglo-saxonne (et ne doit pas être confondu avec terme réacteur "en slurry" ou catalyseur "slurry" qui désigne un réacteur contenant un catalyseur dispersé dans ce texte). Pour constituer la suspension, la taille des particules de biomasse est inférieure à 5 mm, de préférence inférieure à 1 mm, de préférence inférieure à 650 μm et encore préférentiellement inférieure à 150 μm . Le ratio massique solvant/biomasse est généralement de 0,1 à 3, de préférence de 0,5 à 2.

Le solvant joue un triple rôle : mise en suspension de la charge en amont de la zone réactionnelle, permettant ainsi son transport vers cette dernière, puis solubilisation partielle des produits primaires de conversions et transfert d'hydrogène vers ces produits primaires pour permettre une conversion en liquide en minimisant la quantité de solide et de gaz formes dans la dite zone réactionnelle. Ce transfert d'hydrogène présente donc une source d'hydrogène supplémentaire pour l'indispensable besoin d'hydrogène dans la transformation de biomasse en biocarburants.

Le solvant peut être n'importe quel type de solvant connu dans la technique pour la préparation d'une suspension. Le solvant est de préférence un solvant donneur d'hydrogène comprenant par exemple de la tétraline et/ou des molécules naphténo-aromatiques. Avantagusement, le solvant comprend du distillat sous vide,

de préférence du gazole sous vide (ou Vacuum Gas Oil (VGO) selon la terminologie anglaise). Il peut également contenir du distillat atmosphérique tel que du diesel ou être issue d'une étape d'extraction solide/liquide ou liquide/liquide et ainsi être constitués au moins partiellement de composés ayant des points d'ébullition
5 similaires aux composés des distillats atmosphériques ou distillats sous vide. On peut également utiliser du LCO (light cycle oil) ou HCO (heavy cycle oil) provenant d'un craquage catalytique en lit fluidisé (FCC) ou encore de l'huile anthracénique.

Dans le cas d'un co-traitement avec d'autres charges, le solvant peut également être constitué partiellement ou totalement d'une co-charge liquide, comme
10 par exemples les huiles végétales ou les huiles de pyrolyse issues d'une matière carbonée (biomasse, charbon, pétrole).

Selon une variante préférée, le solvant provient d'une fraction recyclée du procédé. De préférence, la ou les fraction(s) liquide(s) dépourvue(s) de solides et ayant une fourchette de distillation dans l'intervalle de 180°C à 550°C, de préférence
15 entre 200°C et 550°C est/sont recyclée(s), en partie ou en totalité, comme solvant vers l'étape de préparation de la suspension. Cette fraction comprend de préférence du distillat sous vide, et de manière encore plus préférée du gazole sous vide. On peut également recyclée une partie des distillats atmosphériques tel que du diesel, seul ou en mélange avec la fraction distillat sous vide.

Selon une variante préférée, la ou les fraction(s) liquide(s) dépourvue(s) de solides issue(s) d'une étape d'hydroconversion en lit bouillonnant puis d'une étape d'hydroconversion dans un réacteur contenant un catalyseur dispersé subit/subissent un hydrotraitement préalablement à son/leur recyclage dans la suspension. L'objectif de l'hydrotraitement est d'augmenter le contenu des naphténo-aromatiques dans le
20 solvant et donc son rôle de solvant donneur d'hydrogène dans l'hydroconversion.

Les conditions opératoires de l'hydrotraitement sont en général une pression de 2 à 35 MPa, de préférence de 10 à 25 MPa, et une température comprise entre 300°C et 400°C, de préférence de 300°C à 380°C. L'hydrotraitement peut être effectué en lit bouillonnant ou en lit fixe.

Les catalyseurs d'hydrotraitement classiques contiennent au moins un support oxyde réfractaire amorphe et au moins un élément hydro-déshydrogénant (généralement au moins un élément des groupes VIB (par exemple du molybdène et/ou du tungstène) et VIII non noble (par exemple du nickel et/ou du cobalt), et le plus souvent au moins un élément du groupe VIB et au moins un élément du groupe VIII non noble). Le support oxyde réfractaire amorphe est choisi dans le groupe formé par l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et les mélanges d'au moins deux de ces minéraux. De préférence, le catalyseur d'hydrotraitement est un catalyseur comprenant éventuellement un élément dopant choisi parmi le phosphore, le bore et le silicium. De préférence, les catalyseurs utilisés sont à base de cobalt-molybdène ou de nickel-molybdène sur alumine.

La suspension biomasse/solvant ainsi formée est par la suite introduite dans le réacteur en lit bouillonnant, selon le premier mode de réalisation, ou dans le réacteur en slurry, selon le deuxième mode de réalisation. Dans ce deuxième cas, le catalyseur, ainsi que l'additif optionnel peuvent être ajoutés dans la suspension avant introduction dans le réacteur slurry.

Hydroconversion en réacteur à lit bouillonnant

L'étape d'hydroconversion en réacteur à lit bouillonnant est réalisée en présence d'hydrogène dans au moins un réacteur opérant avec un catalyseur supporté en lit bouillonnant. La technologie en lit bouillonnant étant largement connue, on ne reprendra ici que les principales conditions opératoires.

La charge ou une partie ou la totalité de l'effluent du réacteur slurry est traitée en présence d'hydrogène dans au moins un réacteur triphasique, contenant au moins un catalyseur supporté d'hydroconversion, en lit bouillonnant, fonctionnant à courant ascendant de liquide et de gaz. Du catalyseur peut être retiré du réacteur, sans arrêter le procédé, pour faire un appoint en catalyseur frais.

Les catalyseurs utilisés sont largement commercialisés. Ce sont des catalyseurs granulaires dont la taille n'atteint jamais celles des catalyseurs utilisés en slurry. Le catalyseur est le plus souvent sous forme d'extrudés ou de billes.

Typiquement, ils contiennent au moins un élément hydro-déshydrogénant déposé sur un support amorphe. Généralement, le catalyseur supporté comprend un métal du groupe VIII choisi dans le groupe formé par le Ni, Pd, Pt, Co, Rh et/ou Ru, optionnellement un métal du groupe VIB choisi dans le groupe Mo et/ou W, sur un support minéral amorphe choisi dans le groupe formé par l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et les mélanges d'au moins deux de ces minéraux. Les catalyseurs CoMo/alumine et NiMo/alumine sont les plus courants.

La teneur totale en oxydes d'éléments des groupes VIII et VIB est souvent de 5-40 % pds et en général de 7-30 % pds. Généralement, le rapport pondéral exprimé en oxyde(s) du groupe VI sur oxyde(s) du groupe VIII est de 1-20 et le plus souvent 2-10. On peut par exemple employer un catalyseur comprenant de 0,5 à 10 % en poids de nickel, de préférence de 1 à 5 % en poids de nickel (exprimé en oxyde de nickel NiO), et de 1 à 30 % en poids de molybdène, de préférence de 5 à 20 % en poids de molybdène (exprimé en oxyde de molybdène MoO₃), sur un support.

Ce catalyseur peut également contenir du phosphore (généralement moins de 20 %pds et le plus souvent moins de 10 %pds, exprimé en oxyde de phosphore P₂O₅).

Préalablement à l'injection de la charge, les catalyseurs utilisés dans le procédé selon la présente invention sont de préférence soumis à un traitement de sulfuration permettant de transformer, au moins en partie, les espèces métalliques en sulfure avant leur mise en contact avec la charge à traiter. Ce traitement d'activation par sulfuration est bien connu de l'Homme du métier et peut être effectué par toute méthode déjà décrite dans la littérature soit in-situ, c'est-à-dire dans le réacteur, soit ex-situ.

Le catalyseur usagé est en partie remplacé par du catalyseur frais par soutirage en bas du réacteur et introduction, soit en haut du réacteur soit en bas du réacteur, de catalyseur frais ou neuf à intervalle de temps régulier, c'est-à-dire par exemple par bouffée ou de façon quasi continue. On peut par exemple introduire du catalyseur frais tous les jours. Le taux de remplacement du catalyseur usé par du catalyseur frais peut être par exemple d'environ 0,01 kilogramme à environ 10 kilogrammes par mètre cube de charge. Ce soutirage et ce remplacement sont

effectués à l'aide de dispositifs permettant le fonctionnement continu de cette étape d'hydroconversion. L'unité comporte habituellement une pompe de recirculation permettant le maintien du catalyseur en lit bouillonnant par recyclage continu d'au moins une partie du liquide soutiré en tête du réacteur et réinjecté en bas du réacteur. Il est également possible d'envoyer le catalyseur usé soutiré du réacteur dans une zone de régénération dans laquelle on élimine le carbone et le soufre qu'il renferme, puis de renvoyer ce catalyseur régénéré dans l'étape d'hydroconversion. Il est également possible d'envoyer le catalyseur usé soutiré du réacteur dans une zone de réjuvénation dans laquelle on élimine au moins une partie des métaux déposés, principalement le vanadium et le nickel, avant de régénérer le catalyseur en éliminant le carbone et le soufre qu'il renferme, puis de renvoyer ce catalyseur réjuvéné et régénéré dans l'étape d'hydroconversion.

On opère habituellement sous une pression absolue 2 à 35 MPa, le plus souvent de 5 à 20 MPa, à une température d'environ 300 à 440°C, souvent d'environ 325 à 400°C, à une vitesse massique horaire comprise entre 0,1 h⁻¹ à 5 h⁻¹ et un rapport hydrogène/charge compris entre 0,1 à 2 Nm³/kg de charge et le plus souvent de 0,1 à 0,5 Nm³/kg.

La conversion de la charge dans le réacteur en lit bouillonnant est comprise entre 30 et 100 %, de préférence entre 50 et 99%. La déoxygénation de la charge est comprise entre 30 et 100 %, de préférence entre 50 et 99%.

Hydroconversion en réacteur slurry

La charge ou une partie ou la totalité de l'effluent issu de l'étape en lit bouillonnant est soumise à une hydroconversion avec un catalyseur en slurry, en présence d'hydrogène, à courant ascendant de liquide, de gaz et de catalyseur. L'hydroconversion est réalisée dans au moins un réacteur en slurry, et de préférence l'un au moins (et de préférence tous) des réacteurs est muni d'une pompe de recirculation interne, du même type que celle utilisé par le lit bouillonnant.

Le catalyseur en slurry est sous forme dispersée dans le milieu réactionnel. Il peut être formé in situ mais il est préférable de le préparer en-dehors du réacteur et de l'injecter, en général en continu, avec la charge, de préférence avec la suspension biomasse/solvant.

Le catalyseur favorise l'hydrogénation des radicaux issus du craquage thermique et réduit la formation de coke. Lorsque du coke est formé, il est évacué par le catalyseur.

Le catalyseur est aussi dispersé que possible pour obtenir une activité hydrogénante aussi uniformément répartie que possible dans la zone réactionnelle. Il est maintenu en suspension dans le réacteur, circule du bas vers le haut du réacteur avec la charge, et est évacué avec l'effluent.

Le catalyseur en slurry est un catalyseur sulfuré contenant de préférence au moins un élément choisi dans le groupe formé par Mo, Fe, Ni, W, Co, V, Ru. Ces catalyseurs sont généralement monométalliques ou bimétalliques (en combinant par exemple un élément du groupe VIIIB non-noble (Co, Ni, Fe) et un élément du groupe VIB (Mo, W).

Les catalyseurs utilisés peuvent être des poudres de solides hétérogènes (tels que des minerais naturels, du sulfate de fer, etc...), des catalyseurs dispersés issus de précurseurs solubles dans l'eau ("water soluble dispersed catalyst") tels que l'acide phosphomolybdique, le molybdate d'ammonium, ou un mélange d'oxyde Mo ou Ni avec de l'ammoniaque aqueux.

De préférence, les catalyseurs utilisés sont issus de précurseurs solubles dans une phase organique ("oil soluble dispersed catalyst"). Les précurseurs sont des composés organométalliques tels que les naphthénates de Mo, de Co, de Fe, ou de Ni ou tels que des composés multi-carbonyl de ces métaux, par exemple 2-ethyl hexanoates de Mo ou Ni, acetylacetonates de Mo ou Ni, sels d'acides gras C7-C12 de Mo ou W, etc. Ils peuvent être utilisés en présence d'un agent tensio-actif pour améliorer la dispersion des métaux, lorsque le catalyseur est bimétallique.

Les catalyseurs se trouvent sous forme de particules dispersées, colloïdales ou non selon la nature du catalyseur. De tels précurseurs et catalyseurs utilisables dans le procédé selon l'invention sont largement décrits dans la littérature.

En général, les catalyseurs sont préparés avant d'être injectés dans la charge. Le procédé de préparation est adapté en fonction de l'état dans lequel se trouve le précurseur et de sa nature. Dans tous les cas, le précurseur est sulfuré (ex-situ ou in-situ) pour former le catalyseur dispersé dans la charge.

Pour le cas préféré des catalyseurs dits solubles dans l'huile, dans un procédé typique, le précurseur est mélangé à une charge carbonée (qui peut être une partie de la charge à traiter, une charge externe, une fraction recyclée...), le mélange est éventuellement séché au moins en partie, puis ou simultanément est sulfuré par addition d'un composé soufré (H_2S préféré) et chauffé. Les préparations de ces catalyseurs sont décrites dans l'art antérieur.

Des additifs peuvent être ajoutés lors de la préparation du catalyseur ou au catalyseur en slurry avant qu'il soit injecté dans le réacteur. Ces additifs sont décrits dans la littérature.

Les additifs solides préférés sont des oxydes minéraux tels que l'alumine, la silice, des oxydes mixtes Al/Si, des catalyseurs usagés supportés (par exemple, sur alumine et/ou silice) contenant au moins un élément du groupe VIII (tel que Ni, Co) et/ou au moins un élément du groupe VIB (tel que Mo, W). On citera par exemple les catalyseurs décrits dans la demande US2008/177124. Des solides carbonés à faible teneur d'hydrogène (par exemple 4% d'hydrogène), éventuellement prétraités, peuvent être également utilisés. On peut également utiliser des mélanges de tels additifs. Leurs tailles de particules sont de préférence inférieures à 1 mm. La teneur en éventuel additif solide présent à l'entrée de la zone réactionnelle du procédé d'hydroconversion en slurry est comprise entre 0 et 10% pds préférentiellement entre 1 et 3% pds, et la teneur des solutions catalytiques est comprise entre 0 et 10% pds, de préférence entre 0 et 1% pds.

Les conditions opératoires de l'étape d'hydroconversion en slurry s'établissent en général dans une gamme de 300 et 450°C, de préférence de 325 et 420 °C, des pressions de 2 à 35 MPa, de préférence de 10 à 25 MPa, de préférence de 7 à 20 MPa, à une vitesse massique horaire comprise entre 0,1 h⁻¹ à 5 h⁻¹ et un rapport hydrogène/charge compris entre 0,1 à 2 Nm³/kg de charge et le plus souvent de 0,1 à 0,5 Nm³/kg.

La conversion de la charge dans le réacteur en slurry est comprise entre 50 et 100 %, de préférence entre 70 et 99%. La déoxygenation de la charge est comprise entre 30 et 100 %, de préférence entre 50 et 99%.

De façon très préférée, l'étape en lit bouillonnant opère dans les conditions de température de 325 à 400°C, de pression de 5 à 20 MPa, de vitesse massique horaire de 0,1 à 5 h⁻¹, avec un ratio H₂/charge de 0,1 à 0,5 Nm³/kg et l'étape slurry opère dans les conditions de température de 325 à 420°C, de pression de 7 à 20 MPa, de vitesse massique horaire de 0,1 à 5h⁻¹, avec un ratio H₂/charge de 0,1 à 0,5 Nm³/kg.

Éventuellement, l'effluent converti issu de la première étape d'hydroconversion (que ce soit celle en lit bouillonnant ou celle en slurry) est soumis à une séparation de la fraction légère. Elle contient très majoritairement (au moins 90% vol.) les composés bouillant à au plus 300°C, voire jusqu'à 450 °C; ils correspondent aux composés présents dans les gaz, le naphta, le gazole léger, voire le gazole lourd. On indique que la coupe contient très majoritairement ces composés, car la séparation n'est pas faite selon un point de coupe précis, elle s'apparente plutôt à un flash. S'il fallait parler en termes de point de coupe, on pourrait dire qu'il se situe entre 300 et 450°C. L'effluent résiduel est au moins en partie, de préférence en totalité, traité dans la deuxième étape d'hydroconversion.

Cette séparation, dite séparation inter-étape, évite le surcraquage de la fraction légère dans la deuxième étape. Elle permet aussi de réduire l'investissement économique sur le réacteur de la deuxième étape (moins de charge à traiter, moins de catalyseur à injecter, ...) ou d'amener une charge externe sur le réacteur de la deuxième étape ou d'augmenter le temps de séjour dans le réacteur de la deuxième étape.

Dans le cas du deuxième mode de réalisation avec la séquence hydroconversion en slurry puis en lit bouillonnant, l'effluent sortant du réacteur slurry peut être soumis à une étape de séparation d'au moins une partie des particules de catalyseur dispersé contenu dans l'effluent liquide. Cette étape peut être effectuée par filtration, centrifugation, distillation ou toute autre technologie utilisée dans le traitement des hydrocarbures pour la séparation ou la concentration des solides dans un flux de liquide contenant des solides et permet d'obtenir une phase fortement concentrée en solide. Cette phase peut être recyclée, en partie ou en totalité, vers la

préparation du catalyseur slurry après avoir éventuels traitement(s) de préparation du précurseur catalytique.

Selon une variante préférée du deuxième mode de réalisation, l'effluent sortant du réacteur en slurry est injecté directement (sans séparation des particules solides) dans l'étape en lit bouillonnant, après une éventuelle séparation de la fraction légère.

Les figures 1 et 2 illustrent l'invention. La figure 1 décrit le premier mode de réalisation avec la séquence hydroconversion en lit bouillonnant puis en slurry. La figure 2 décrit le deuxième mode de réalisation avec la séquence hydroconversion en slurry puis en lit bouillonnant. On décrit essentiellement l'installation et le procédé selon l'invention, sans inclure la séparation ni les traitements ultérieurs des fractions séparées qui seront décrits ultérieurement.

Sur la figure 1, la charge biomasse (1), de préférence préalablement séchée et/ou broyée grossièrement et/ou torréfiée et/ou déminéralisée, est broyée dans le broyeur (22) afin de produire des particules de taille adaptée pour former une suspension et être plus réactive dans les conditions d'hydroconversion. La biomasse est ensuite mise en contact avec le solvant de recyclage (VGO (96)) issu du procédé dans l'enceinte (23) pour former la suspension. Un composé soufré pour maintenir l'activité catalytique peut être injecté (non représenté) dans la ligne sortant de l'enceinte. La charge amenée au réacteur (3) d'hydroconversion en lit bouillonnant, est préalablement réchauffée dans le four (2). Le réacteur contient du catalyseur supporté en lit bouillonnant, on distingue le séparateur interne (4) et la pompe de recyclage (3b) du liquide séparé assurant le maintien du lit dans l'état "bouillonnant", dispositions qui relèvent de la technologie classique du lit bouillonnant.

L'effluent qui en ressort par la conduite (5) est avantageusement envoyé dans le séparateur inter-étage (6) (on rappelle que cette séparation est optionnelle). Il est séparé une fraction légère par la conduite (7) et il est récupéré la fraction résiduelle par la conduite (8). Cette fraction légère contient très majoritairement (au moins 90% vol) les composés bouillant à au plus 300°C, voire à au plus 450°C.

La fraction résiduelle (ou la totalité de l'effluent en l'absence de séparateur inter-étage) est envoyée dans le réacteur (9) d'hydroconversion en slurry qui contient

un slurry de catalyseur (appelé aussi catalyseur dispersé) injecté par la conduite (10). Ce réacteur peut, de la même façon que le réacteur en lit bouillonnant, contenir une zone interne de séparation et une pompe de recyclage du liquide séparé améliorant la mise en dispersion du catalyseur en slurry et sa circulation dans le réacteur dans les conditions qui relèvent des conditions classiques des lits entraînés en slurry. On n'a pas représenté sur la figure le procédé et les moyens pour la préparation du slurry de catalyseur, ces moyens étant largement décrits dans la littérature.

La fig. 1 montre une disposition avantageuse (10a), mais non obligatoire, dans laquelle un ou des additifs (tels que précédemment décrits) sont ajoutés à la charge en même temps que le catalyseur en slurry.

Le catalyseur dispersé (10) ainsi que l'éventuel additif peuvent également être injectés en amont du réacteur lit bouillonnant (3), soit dans la préparation de la suspension (23), soit directement dans le réacteur en lit bouillonnant (3).

L'effluent issu du réacteur (9) soutiré par la conduite (11) est soumis à une séparation, ici dans un séparateur (12) HPHT (haute pression, haute température), pour séparer une fraction légère par la conduite (13) et il est récupéré par la conduite (14) la fraction résiduelle.

L'apport en hydrogène sur les réacteurs par le compresseur (21) et les conduites (15) et (16) respectivement provient de l'hydrogène d'appoint (31) et de l'hydrogène recyclé (29) et (30). L'hydrogène peut être en totalité (conduite 18) ou en partie (conduites 18 et 19 d'une part et conduites 18 et 20 d'autre part) réchauffé dans le four (17).

D'une façon générale, la gestion des niveaux thermiques différents requis par le lit bouillonnant et le lit en slurry est assurée par le réglage final des températures de(s) réacteur(s) en lit bouillonnant et de(s) réacteur(s) en slurry qui est effectué d'une part par le four de préchauffe (17) du gaz de recyclage et d'hydrogène d'appoint et d'autre part par l'éventuel by-pass autour de ce four.

Cette disposition n'est pas reprise sur les figures 3 et 4, pour ne pas alourdir les schémas, mais elle est d'application générale et peut donc être combinée, notamment aux différents modes de réalisation décrits.

La figure 2, décrivant le deuxième mode de réalisation avec la séquence hydroconversion en slurry puis en lit bouillonnant, est identique à la figure 1 à l'exception de l'ordre des réacteurs, la charge traverse d'abord le réacteur en slurry (9), puis le réacteur en lit bouillonnant (3). Le catalyseur slurry (10) ou son précurseur, ainsi que l'additif optionnel (10a) peuvent être injectés directement dans le réacteur via la conduite (73) ou dans l'enceinte formant la suspension (23) via la conduite (74). Après l'étape d'hydroconversion en réacteur slurry (9), le catalyseur dispersé (10) est de préférence entraîné avec l'effluent dans le réacteur en lit bouillonnant (3) via la conduite 8.

Séparation

L'effluent obtenu à l'issue de la deuxième étape d'hydroconversion subit au moins une étape de séparation, éventuellement complétée par d'autres étapes de séparation supplémentaires selon différents modes de réalisation. D'une manière générale, la séparation permettant de séparer les gaz, une fraction résiduelle contenant au moins une partie des particules solides du catalyseur dispersé, et une ou des fractions liquides dépourvues de solides de type naphta, kérosène, gazole et gazole sous vide.

Plus précisément, l'effluent obtenu à l'issue de la deuxième étape d'hydroconversion est séparé (généralement dans un séparateur HPHT) en une fraction dite légère qui contient très majoritairement (au moins 90% vol.) les composés bouillant à au plus 200°C, ou au plus 300°C, ou au plus 450°C, et voire à au plus 540°C; ils correspondent majoritairement aux composés présents dans les gaz, le naphta, le kérosène, le gazole léger, voire le gazole lourd. L'autre fraction est appelée fraction résiduelle. On indique que la coupe contient très majoritairement ces composés, car la séparation n'est pas faite selon un point de coupe précis, elle s'apparente plutôt à un flash. S'il fallait parler en termes de point de coupe, on pourrait dire qu'il se situe entre 100 et 300°C ou 200 et 450°C, voire 200-540°C.

La fraction dite légère peut être envoyée à un séparateur haute pression basse température (HPBT) via un équipement d'échange thermique à partir duquel

on récupère une phase gazeuse contenant les gaz (H_2 , H_2S , NH_3 , H_2O , CO_2 , CO , hydrocarbures C1-C4, ...), une phase aqueuse et une phase liquide. Le séparateur haute pression basse température (HPBT) peut également traiter la phase gazeuse issue du séparateur inter-étage (ISS), via un équipement d'échange thermique qui
5 peut être commun à celui traitant la fraction dite légère issue du séparateur HPBT.

La phase aqueuse et/ou la phase liquide du séparateur haute pression basse température (HPBT) sont avantageusement détendues dans un ou deux séparateurs basse pression basse température (BPBT) de manière à être au moins partiellement dégazée. Une étape de détente intermédiaire dans un séparateur moyenne pression
10 basse température (MPBT) peut également être envisagée.

Les gaz extraits du séparateur HPBT subissent un traitement de purification pour récupérer l'hydrogène et le recycler vers les réacteurs d'hydroconversion et/ou les traitements ultérieurs d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage. Il en est de même pour les effluents gazeux issus des éventuelles unités de traitement ultérieurs tel par
15 exemple l'hydrotraitement et/ou hydrocraquage de coupes hydrocarbonées. On peut également ajouter la phase gazeuse provenant du séparateur inter-étage.

La phase aqueuse extraite du séparateur HPBT se compose essentiellement de composées oxygénés (notamment des phénols) et de l'eau étant présente initialement (séchage incomplet) ou étant produite lors des réactions
20 d'hydrodéoxygénation ayant lieu lors de l'hydroconversion ou étant introduite volontairement dans le procédé afin de dissoudre les sels de sulfures d'ammonium formés dans les échangeurs. Les composés oxygénés de la phase aqueuse peuvent être valorisés. D'une manière générale, l'élimination de la phase aqueuse et l'élimination ou la récupération des oxygénés, peuvent être réalisées par toutes les
25 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 est généralement envoyée vers une station de traitement des eaux usées comportant des étapes physico-chimiques
30 et/ou biologiques (boues activées) et/ou des étapes de filtration et/ou d'incinération.

Les phases résiduelles provenant des séparateurs HPBT, HPLT et éventuellement MPBT et BPBT, sont avantageusement envoyées vers un système

de fractionnement (appelé aussi schéma non intégré) qui comprend une distillation atmosphérique et/ou une distillation sous vide. La distillation atmosphérique produit un effluent gazeux, des fractions dites légères issus de la distillation atmosphérique contenant notamment du naphta, du kérosène et du diesel et une fraction résidu atmosphérique. La distillation sous vide produit une fraction contenant du gazole sous vide (VGO) et une fraction résidu sous vide (VR) pouvant contenir des solides comme la biomasse non convertie, des fines du catalyseur supporté et des particules du catalyseur slurry. Les produits obtenus peuvent être intégrés à des pools carburants ou subir des étapes de raffinage supplémentaires.

La totalité ou une partie de la fraction gazole sous vide (VGO) séparée après les deux étapes d'hydroconversion peut être recyclée en amont des deux réacteurs d'hydroconversion comme solvant vers l'étape de préparation de la suspension, et ceci selon les deux modes de réalisation lit bouillonnant/slurry ou slurry/lit bouillonnant. Dans le cas du mode de réalisation slurry/lit bouillonnant et afin d'augmenter sa qualité de solvant donneur d'hydrogène, le VGO subit de préférence avant son recyclage un hydrotraitement (optionnellement en mélange avec au moins une partie de la fraction diesel recyclé) tel que décrit dans la section "formation de la suspension". Le recyclage de cette phase, agissant en tant que solvant donneur d'hydrogène, permet de fournir une partie de l'hydrogène nécessaire à l'hydroconversion. Hormis de son rôle comme solvant, la partie de la coupe VGO recyclée représente également de la matière première pour les réactions d'hydrocraquage dans le réacteur d'hydroconversion et permet donc une augmentation de la conversion nette en bases carburants de la biomasse. Une partie de la fraction gazole sous vide peut également être recyclée dans le second réacteur d'hydroconversion que ce soit dans la configuration lit bouillonnant/slurry ou l'inverse. La coupe riche en VGO peut également servir de base pour les fiouls lourds ou les fiouls de soute ou être envoyé à des unités de raffinages, tels que des unités d'hydrocraquage ou de craquage catalytique. La coupe riche en VGO peut également être gazéifiée en vue de produire de l'hydrogène. Le VGO peut également servir en petite quantité à la préparation du catalyseur dispersé.

La fraction résiduelle contenant au moins une partie des particules solides du catalyseur dispersé (résidu sous vide ou résidu atmosphérique) peut être en partie

(préférée) ou en totalité recyclée directement vers au moins une étape d'hydroconversion, de préférence vers la première étape d'hydroconversion qu'elle soit en slurry ou en lit bouillonnant. Elle peut être recyclée en partie ou en totalité directement ou après avoir subi divers traitements de préparation du précurseur catalytique. Une partie de la fraction résiduelle peut être recyclée directement et une autre régénérée puis recyclée.

Généralement, au lieu de recycler directement au réacteur slurry la fraction résiduelle contenant les particules solides de catalyseur, elle subit séparation(s) et éventuels traitement(s) de préparation de précurseurs catalytiques, par exemple combustion, lavage au solvant, traitements chimiques, gazéification ou toute autre technique de séparation (ces étapes pouvant être combinées). Ce(s) traitement(s) permettent de récupérer des particules contenant le catalyseur slurry (ou plus exactement un précurseur de catalyseur) qui seront recyclés vers la préparation du catalyseur (incluant donc la sulfuration). La fraction résiduelle contenant les particules solides de catalyseur dispersé est recyclée avantageusement, en partie ou en totalité, vers la préparation du catalyseur dispersé après avoir subi séparation(s) et éventuels traitement(s) de préparation de précurseurs catalytiques. De tels procédés de traitement sont bien connus de l'homme du métier.

D'une manière alternative, une partie de la fraction résiduelle, optionnellement après avoir séparé les particules solides de catalyseur, peut être brûlée par la suite, par exemple en four de cimenterie ou pour fournir de l'énergie sur site, ou peut alimenter une unité de gazéification pour produire de l'hydrogène et de l'énergie. L'hydrogène ainsi produit peut être introduit dans le procédé d'hydroconversion et/ou dans les traitements ultérieurs d'hydrocraquage et/ou d'hydrotraitement.

25

Les figures 1 et 2 montrent, de façon générale, le schéma de séparation de l'effluent d'hydroconversion et la boucle de recyclage d'hydrogène avec un seul système de compression.

Dans ce mode de réalisation, la phase séparée dans la conduite (13) est une phase gazeuse contenant l'hydrogène, les gaz issus de l'hydroconversion (NH_3 , H_2S , H_2O , CO , CO_2 , ...) et des hydrocarbures légers (C_1 - C_4).

30

La phase gazeuse est ici refroidie dans le refroidisseur (32) avant d'être envoyée au séparateur (33) HPLT (haute pression, basse température) pour séparer un gaz riche en hydrogène (34) envoyé au traitement des gaz, une phase aqueuse (39) et une fraction liquide (35).

5 Sur la figure, on note qu'à la phase gazeuse (13) est ajoutée la phase gazeuse (7) provenant du séparateur inter-étage. Cette disposition n'est pas obligatoire et le séparateur pourrait ne pas être présent.

La fraction liquide résiduelle (14) issue du séparateur (12) HPHT (haute pression, haute température) est envoyée dans la suite de la section de séparation.
10 Celle-ci comporte selon les fig. 1 et 2, un séparateur moyenne ou basse pression, haute température (36) qui sépare une phase gazeuse (37), envoyée à l'unité de traitement de gaz décrite ci-dessous.

Ici, on montre que cette phase peut être préalablement refroidie (80), séparée à basse température (81) pour améliorer sa purification. La fraction liquide
15 (généralement, une fraction contenant majoritairement les composés bouillant à au moins 150°C) (conduite 83) est traitée avec la fraction (35), cette disposition étant préférée. La phase gazeuse (conduite 84) est envoyée à l'unité de traitement de gaz. On récupère également une phase aqueuse (82).

A l'issue du séparateur (36), une phase liquide résiduelle (38) est obtenue qui
20 peut est fractionnée (90) (distillation ou flash atmosphérique et distillation ou flash sous vide), avec la fraction (35) pour obtenir les fractions GPL (C3, C4) (91), naphta (92), kérosène, (93), gazole (94), VGO (distillat sous vide) (95) et VR (résidu sous vide) (97).

Au moins une partie du VGO (96) est de préférence recyclée à l'enceinte (23)
25 pour former la suspension biomasse/solvant. Dans le cas du mode slurry/lit bouillonnant (figures 2), le VGO subit de préférence un hydrotraitement (99) avant son recyclage.

Au moins une partie du VR contenant les particules de catalyseur slurry peut être recyclée via les lignes (98 et 98b), de préférence après avoir subi divers
30 traitements pour préparer le précurseur catalytique, au réacteur slurry (9) et/ou au réacteur en lit bouillonnant (3). De préférence on recycle au premier réacteur.

Les fig. 1 et 2 illustrent également, de façon générale, l'utilisation d'un seul compresseur (21) à n étages (ici 3, avec la pression la plus élevée au n-ième étage) pour l'hydrogène d'appoint (31) et l'hydrogène de recyclage (29 et 30) pour alimenter à la fois le(s) réacteur(s) en lit bouillonnant et le(s) réacteur(s) en slurry. On aurait pu tout aussi bien prévoir deux compresseurs distincts, un pour l'hydrogène d'appoint et un pour l'hydrogène de recyclage.

La boucle d'hydrogène de recyclage comporte de façon classique un traitement de purification de l'hydrogène. L'unité de traitement du gaz riche en hydrogène comporte classiquement un adsorbeur HP (haute pression) (25) et une unité avec membrane (26), l'hydrogène ainsi séparé est envoyé via la conduite (24) au compresseur (de préférence au 1^{er} ou au 3^{ème} étage par les conduites (29 et 30), alors que le gaz résiduel peut être traité en PSA ("pressure swing adsorption") (27) pour séparer l'hydrogène résiduel, également envoyé en compression, les contaminants allant au fuel gaz (28).

Traitements ultérieurs

La valorisation des différentes coupes de bases carburants n'est pas l'objet de la présente invention et ces méthodes sont bien connues de l'Homme du métier. D'une manière générale, le(s) fraction(s) naphta, kérosène, gazole et VGO peuvent être soumises à un ou plusieurs traitements (hydrotraitement, hydrocraquage, alkylation, isomérisation, reformage catalytique, craquage catalytique ou thermique ou autres) pour les amener aux spécifications requises (teneur en soufre, point de fumée, octane, cétane, etc...) de façon séparée ou en mélange. Le naphta peut subir un hydrotraitement dans une unité dédiée, ou encore être envoyé à une unité d'hydrocraquage où il est amené aux caractéristiques d'une charge acceptable au reformage catalytique et/ou à l'isomérisation. Le naphta après d'éventuelle(s) étape(s) de purification peut également servir de base pour la pétrochimie. Le kérosène et le gazole produit peuvent subir un hydrotraitement suivi d'un éventuel hydrocraquage pour être amené aux spécifications.

D'une manière générale, l'hydrotraitement et/ou l'hydrocraquage après l'hydroconversion peut se faire soit de façon conventionnelle via une section de séparation classique intermédiaire tel que décrit dans la figure 3 (ici appelé schéma

non intégré, c'est à dire séparation avec décompression), soit en intégrant directement la section d'hydrotraitement/hydrocraquage à la section hydroconversion avec ou sans séparation préalable des effluents et sans décompression intermédiaire entre les deux étapes tel que décrit dans la figure 4 (ici appelé schéma
5 intégré).

Selon une variante de l'invention, la ou les fraction(s) liquide(s) dépourvue(s) de solides obtenue(s) par au moins une séparation subit/subissent en partie ou en totalité une étape d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage avec décompression intermédiaire.

10 Selon une autre variante de l'invention, la ou les fraction(s) liquide(s) dépourvue(s) de solides obtenue(s) par au moins une séparation subit/subissent en partie ou en totalité une étape d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage sans décompression intermédiaire.

15 La figure 3 illustre le schéma non intégré, c'est-à-dire sans décompression entre les réacteurs d'hydroconversion et le traitement de l'effluent. La section de séparation de la fraction résiduelle (14) comprend une distillation atmosphérique (40) et une distillation sous vide (41). Le gazole produit (conduite 42) est hydrotraité (43) pour être amené aux spécifications.

20 Après fractionnement (unité 44), le gazole est récupéré ainsi que les fractions plus légères qui auraient pu être produites, dont un gaz riche en hydrogène (54), qui après un éventuel traitement de purification (45) est envoyé au compresseur (21) (le 3^{ième} étage est ici adéquat) (conduite 46). Le VGO (gazole sous vide, conduite 47) est hydrocraqué (48) puis fractionné (49).

25 Sur la conduite (13) soutirant la phase gazeuse, on reconnaîtra le séparateur HPLT (haute pression, basse température) (33) qui sépare un gaz riche en hydrogène (50) qui, après traitement (51), est envoyé (conduites 52, 53) à l'étage adéquat du compresseur.

De façon avantageuse, un seul compresseur est utilisé et l'hydrogène pour le
30 traitement (43) du gazole (hydrotraitement) sera fourni par un étage intermédiaire (ici le 2^{ième}), alors que le procédé selon l'invention sera alimenté par le 3^{ième} étage du compresseur (55). L'utilisation de ce compresseur unique à n étages avec recyclage

d'hydrogène et une combinaison astucieuse des unités permet une gestion optimisée de l'hydrogène pour assurer le bon taux de couverture (H_2/HC) au niveau du (des) réacteur(s) en lit bouillonnant et du (des) réacteur(s) en slurry.

En ce qui concerne le naphta (56), il peut être hydrotraité dans une unité dédiée, ou encore être envoyé en mélange à l'unité d'hydrotraitement du gazole ou à l'unité d'hydrocraquage où il est amené aux caractéristiques d'une charge acceptable au reformage catalytique et/ou isomérisation.

La fig. 4 montre un mode de réalisation selon le schéma intégré, c'est-à-dire sans décompression entre les réacteurs d'hydroconversion et le traitement de l'effluent. Par la conduite (11) arrive l'effluent provenant de la deuxième étape d'hydroconversion, il passe dans le séparateur HPHT (haute pression, haute température) (70) pour séparer une fraction hydrocarbonée (conduite 56) contenant très majoritairement (au moins 90%) des composés à point d'ébullition d'au plus 540°C, voire d'au plus 450°C ou 440°C.

La fraction résiduelle (conduite 57) contient très majoritairement (au moins 90%) des composés à point d'ébullition supérieur à 440°C, voire à 500 °C ou à 540°C. De la même façon que précédemment, la séparation n'est pas nette; s'il fallait donner un point de coupe, ce serait entre 440 et 540°C, de préférence entre 450 et 540°C. Cette fraction résiduelle est distillée sous vide (58) pour récupérer le VGO (gazole sous vide) valorisable (conduite 59) et un résidu sous vide (conduite 60) sur lequel on récupérera le catalyseur en slurry selon des procédés déjà évoqués. Le VGO (59) peut être recyclé en amont des réacteurs d'hydroconversion pour former la suspension biomasse/solvant.

La fraction plus légère (56) est uniquement hydrotraitée (par exemple avant envoi au FCC, unité de craquage catalytique en lit fluidisé) ou hydrotraitée et hydrocraquée (hydrotraitement (61) suivi d'hydrocraquage (62)) en présence d'hydrogène (68) et l'effluent est fractionné (63) pour obtenir une coupe LPG (C3-C4) (71), du naphta (64), du kérosène (65), du diesel (66) et du VGO (67). Dans le cas d'un hydrocraquage avec recyclage de VGO, la conversion de la charge en distillats légers et moyens (LPG, naphta, kérosène, diesel) est alors totale.

Une coupe externe provenant généralement d'un autre procédé existant dans la raffinerie ou éventuellement hors de la raffinerie (conduite 69) peut être amenée avant l'hydrotraitement; avantageusement la coupe externe est par exemple le VGO issu du fractionnement du pétrole brut (VGO straight-run), le VGO issu d'une
5 conversion, un LCO (light cycle oil) ou un HCO (heavy cycle oil) de FCC. Très avantageusement, il est envoyé à l'hydrotraitement ou à l'hydrocraquage avec tout ou partie du VGO généré par la distillation de la fraction résiduelle (conduite 72).

L'avantage de ce procédé est son intégration au niveau des pressions et de la thermique, d'où un procédé consommant globalement moins d'énergie et émettant
10 moins de CO₂ (par rapport à chacune des technologies prise séparément). Un autre avantage est l'obtention de produits (kérosène, diesel, VGO pouvant servir de bases huiles par exemple) directement aux spécifications (soufre, cétane ...) par l'ajustement des conditions opératoires (dans les formes de conditions connues) selon la fraction séparée (56).

EXEMPLE : Hydroconversion d'hêtre torréfié

Cet exemple compare les performances sur la même charge du procédé lit bouillonnant (à 2 réacteurs), du procédé en slurry (à 2 réacteurs), et du nouveau
20 procédé intégrant un réacteur à lit bouillonnant et un réacteur en slurry selon les deux modes de réalisation.

La charge biomasse considérée dans cet exemple est du hêtre, préalablement torréfié à 250°C pendant 1 heure, broyé et tamisé de manière à obtenir des particules de taille inférieure à 100 µm (cf. composition simplifiée Tableau 1). La charge est mélangée avec de la tétraline avant l'introduction dans les réacteurs. Les
25 inorganiques sont essentiellement composés de cendres et de métaux, de traces de chlore et de soufre.

Tableau 1 : Composition simplifiée de la charge de hêtre torréfié

eau	% m/m	1.7
C organique	% m/m	53.3
H organique	% m/m	5.6
O organique	% m/m	38.4
inorganiques	% m/m	0.9

Le tableau suivant récapitule les conditions opératoires et les performances pour les 4 cas :

	Procédé à 2 réacteurs en lit bouillonnant	Procédé à 2 réacteurs en slurry	Procédé à réacteur en slurry puis réacteur en lit bouillonnant	Procédé à réacteur en lit bouillonnant puis réacteur en slurry
1 ^{er} réacteur température, °C	335	400	400	350
2 ^{ème} réacteur température, °C	400	400	400	400
Pression totale sortie 2 ^{ème} réacteur, MPa	16.0	16.0	16.0	16.0
Conversion, % pds	99.0	99.3	99.6	99.4
Rendement liquides issus de la biomasse	28.0	32.0	34.0	33.0
Taux de désoxygénation % pds	99.6	99.4	99.3	99.6

5

Le nouveau procédé selon l'invention permet donc d'obtenir la conversion la plus élevée et le rendement en liquides issus de la biomasse le plus élevé par rapport aux procédés à lit bouillonnant ou slurry pris séparément. De plus, le taux de désoxygénation reste à un niveau très élevé.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'hydroconversion de biomasse choisie parmi les algues, la biomasse lignocellulosique et/ou un ou plusieurs constituants de biomasse lignocellulosique choisis dans le groupe formé par la cellulose, l'hémicellulose et la lignine pour produire des bases carburants comportant les étapes suivantes:
 - a) une étape de préparation d'une suspension des particules de biomasse dans un solvant,
 - b) puis une étape d'hydroconversion en présence d'hydrogène dans au moins un réacteur contenant un catalyseur supporté en lit bouillonnant et une étape d'hydroconversion en présence d'hydrogène dans au moins un réacteur contenant un catalyseur dispersé, et éventuellement un additif solide, dans laquelle ledit catalyseur dispersé est maintenu en suspension dans le réacteur, circule du bas vers le haut du réacteur avec la charge, et est évacué avec l'effluent,
 - c) puis au moins une étape de séparation de l'effluent issu des deux étapes d'hydroconversion permettant de séparer les gaz, une fraction résiduelle contenant au moins une partie des particules solides du catalyseur dispersé, et une ou des fractions liquides dépourvues de solides de type naphta, kérosène, gazole et gazole sous vide.
2. Procédé selon la revendication 2 dans lequel la fraction résiduelle contenant au moins une partie des particules solides du catalyseur dispersé est en partie ou en totalité recyclée directement vers au moins une étape d'hydroconversion, de préférence vers la première étape d'hydroconversion.
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la fraction résiduelle contenant les particules solides de catalyseur dispersé est recyclée, en partie ou en totalité, vers la préparation du catalyseur dispersé après avoir subi séparation(s) et éventuels traitement(s) de préparation de précurseurs catalytiques.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la ou les fraction(s) liquide(s) dépourvue(s) de solides obtenue(s) par au moins une séparation subit/subissent en partie ou en totalité une étape d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage avec décompression intermédiaire.
- 5 5. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la ou les fraction(s) liquide(s) dépourvue(s) de solides obtenue(s) par au moins une séparation subit/subissent en partie ou en totalité une étape d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage sans décompression intermédiaire.
- 10 6. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la ou les fraction(s) liquide(s) dépourvue(s) de solides et ayant une fourchette de distillation dans l'intervalle de 180°C à 550°C, de préférence de 200°C à 550°C est/sont recyclée(s), en partie ou en totalité, comme solvant vers l'étape de préparation de la suspension.
- 15 7. Procédé selon la revendication précédente dans lequel la ou les fraction(s) liquide(s) dépourvue(s) de solides issue(s) d'une étape d'hydroconversion en lit bouillonnant puis d'une étape d'hydroconversion dans un réacteur contenant un catalyseur dispersé subit/subissent un hydrotraitement préalablement à son/leur recyclage dans la suspension.
- 20 8. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la biomasse lignocellulosique et/ou un ou plusieurs constituants de biomasse lignocellulosique choisis dans le groupe formé par la cellulose, l'hémicellulose et la lignine subissent un prétraitement comprenant au moins une des étapes suivantes :
- a) une étape de séchage et/ou une étape de torréfaction,
 - b) une étape de broyage.
- 25 9. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel les algues subissent un prétraitement comprenant au moins une des étapes suivantes :
- a) une étape de déminéralisation,
 - b) une étape de séchage,
 - c) une étape de broyage.

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la biomasse est co-traitée avec une charge choisie parmi des résidus pétroliers, des pétroles bruts, des bruts synthétiques, des pétroles bruts étêtés, des huiles désasphaltées, des résines de désasphaltage, des asphaltes de désasphaltage, des dérivés de procédés de conversion du pétrole, des sables bitumineux ou leurs dérivés, des schistes bitumineux ou leurs dérivés, des charbons ou des liquéfiats de charbon obtenus par hydroliquéfaction, des déchets hydrocarbonés et/ou polymères industriels, des déchets organiques ou plastiques ménagers, des huiles et graisses végétales ou animales, des goudrons et résidus non ou difficilement valorisables issus de la gazéification de biomasse, charbon, gaz ou résidus pétroliers, du charbon de bois, de l'huile de pyrolyse, des boues activées ou des mélanges de telles charges.

11. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'effluent issu de la première étape d'hydroconversion est soumis à une séparation qui sépare une fraction légère contenant au moins 90% vol de composés bouillant à au plus 300°C, voire à au plus 450°C, et au moins une partie, de préférence la totalité, de l'effluent résiduel est traitée dans la deuxième étape d'hydroconversion.

12. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le catalyseur en slurry est un catalyseur sulfuré contenant au moins un élément choisi dans le groupe formé par Mo, Fe, Ni, W, Co, V, Ru.

13. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'additif est choisi dans le groupe formé par les oxydes minéraux, les catalyseurs usagés supportés contenant au moins un élément du groupe VIII et/ou au moins un élément du groupe VIB, les solides carbonés ayant une faible teneur d'hydrogène ou des mélanges de tels additifs, ledit additif présentent une taille de particule inférieure à 1 mm.

14. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel ledit catalyseur supporté comprend un métal du groupe VIII choisi dans le groupe formé par le Ni, Pd, Pt, Co, Rh et/ou Ru, optionnellement un métal du groupe VIB choisi dans le groupe Mo et/ou W, sur un support minéral amorphe choisi dans le groupe formé par

l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et les mélanges d'au moins deux de ces minéraux.

15. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'étape d'hydroconversion en au moins un réacteur en lit bouillonnant est opérée à une
- 5 température comprise entre 300°C et 440°C, à une pression totale comprise entre 2 et 35 MPa, à une vitesse massique horaire comprise entre 0,1 et 5 h⁻¹ et à un rapport hydrogène/charge compris entre 0,1 et 2 Nm³/kg, et dans lequel l'étape d'hydroconversion en au moins un réacteur contenant un catalyseur dispersé est
- 10 opérée à une température comprise entre 300°C et 450°C, à une pression totale comprise entre 2 et 35 MPa, à une vitesse massique horaire comprise entre 0,1 et 5 h⁻¹ et à un rapport hydrogène/charge compris entre 0,1 et 2 Nm³/kg.

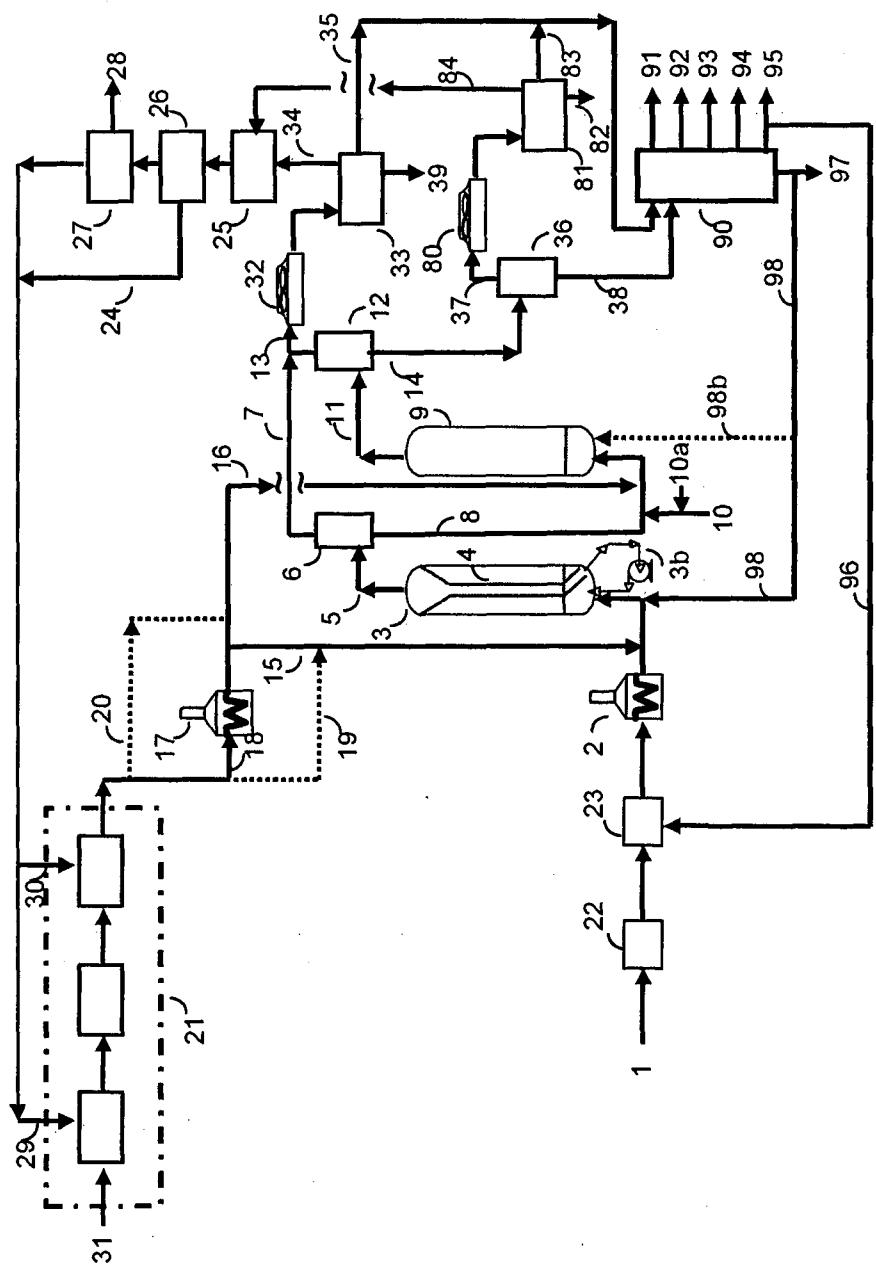


Figure 1

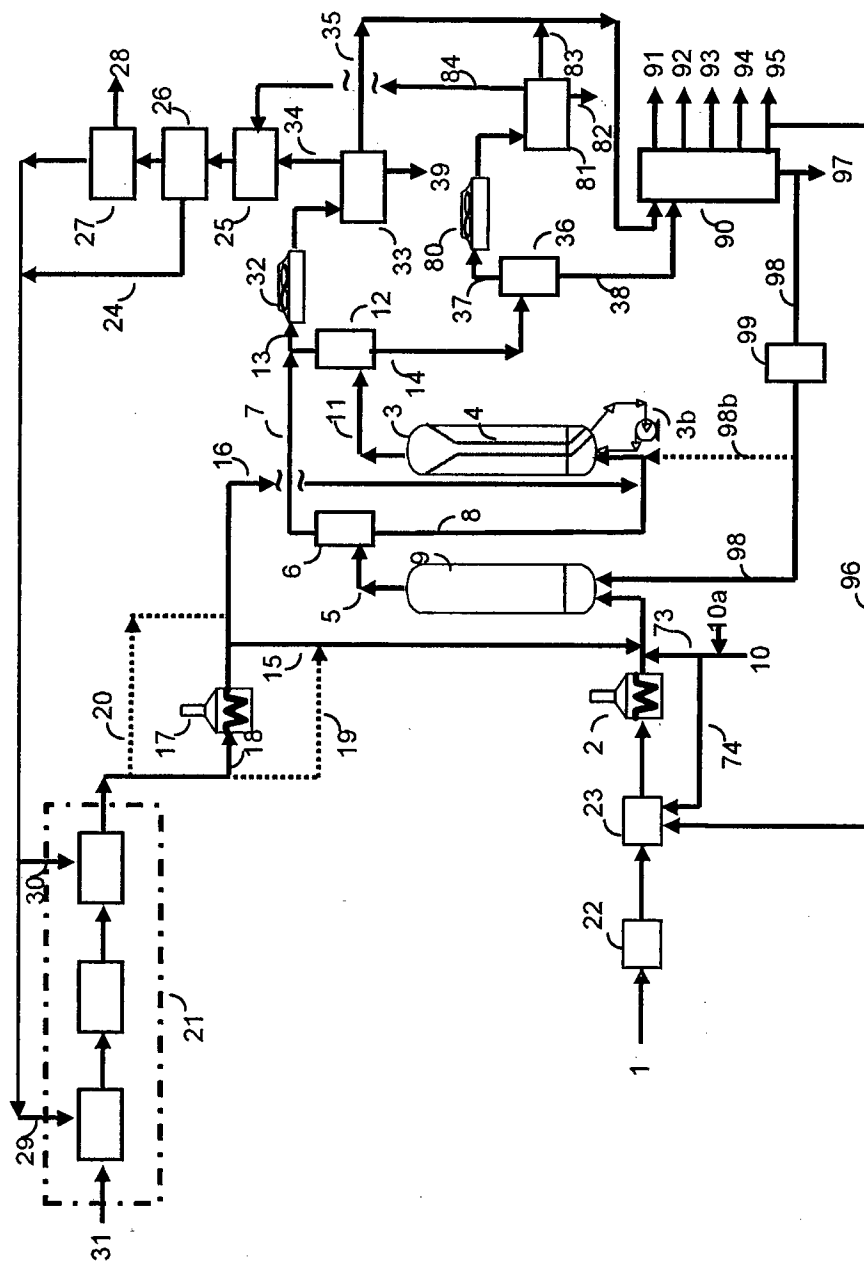


Figure 2

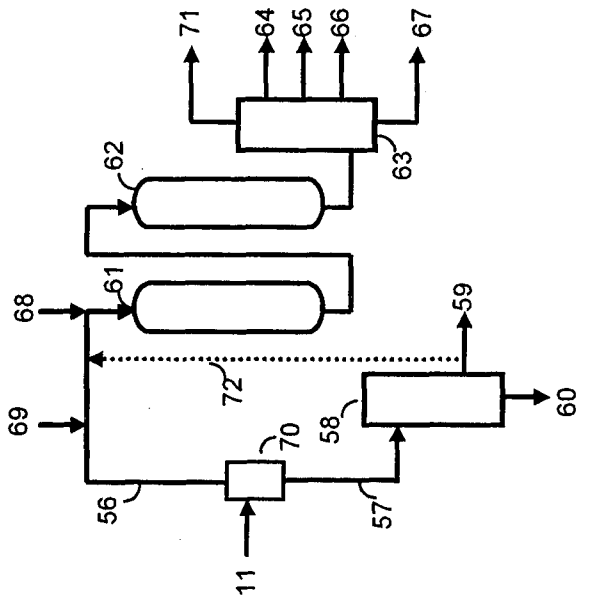


Figure 4

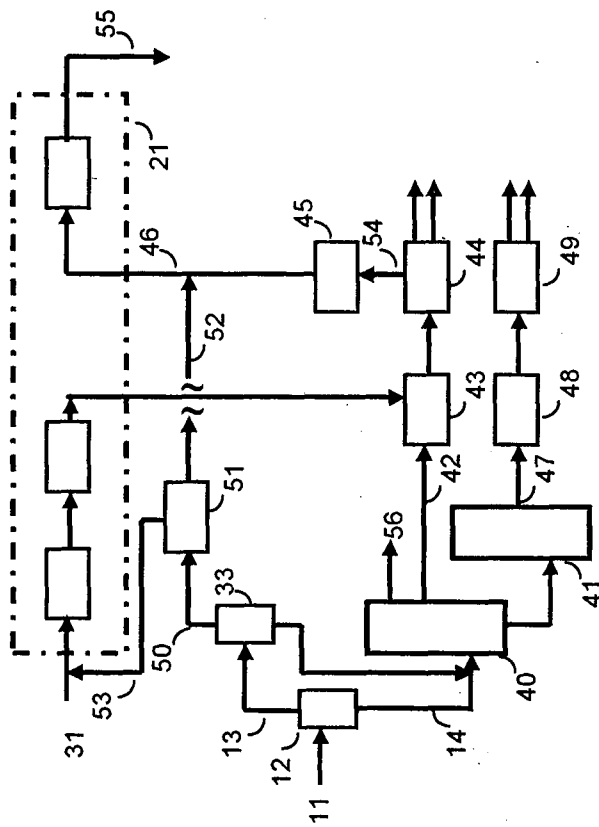


Figure 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2012/000126

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C10G45/16 C10G45/22 C10G47/26 C10G49/12 C10G1/06 C10G1/08 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														
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">Category*</th> <th style="width: 70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width: 20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="vertical-align: top;">X,P</td> <td>WO 2011/042617 A2 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]; MOREL FREDERIC [FR]; SARRAZIN PATRICK [FR] 14 April 2011 (2011-04-14) page 2, lines 17-20 -----</td> <td style="vertical-align: top;">1-15</td> </tr> <tr> <td style="vertical-align: top;">Y</td> <td>CA 851 708 A (HYDROCARBON RESEARCH INC) 15 September 1970 (1970-09-15) page 1, lines 1-2; figures page 3, lines 4-20 page 7, line 20 - page 9, line 23 page 10, lines 14-28 page 12, line 31 - page 12, line 20 page 16, line 20 - page 17, line 5 examples -----</td> <td style="vertical-align: top;">1-15</td> </tr> <tr> <td style="vertical-align: top;">Y</td> <td>US 5 300 212 A (WINTER JR WILLIAM E [US]) 5 April 1994 (1994-04-05) column 2, line 46 - column 5, line 5 ----- -/--</td> <td style="vertical-align: top;">1-15</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X,P	WO 2011/042617 A2 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]; MOREL FREDERIC [FR]; SARRAZIN PATRICK [FR] 14 April 2011 (2011-04-14) page 2, lines 17-20 -----	1-15	Y	CA 851 708 A (HYDROCARBON RESEARCH INC) 15 September 1970 (1970-09-15) page 1, lines 1-2; figures page 3, lines 4-20 page 7, line 20 - page 9, line 23 page 10, lines 14-28 page 12, line 31 - page 12, line 20 page 16, line 20 - page 17, line 5 examples -----	1-15	Y	US 5 300 212 A (WINTER JR WILLIAM E [US]) 5 April 1994 (1994-04-05) column 2, line 46 - column 5, line 5 ----- -/--	1-15
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X,P	WO 2011/042617 A2 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]; MOREL FREDERIC [FR]; SARRAZIN PATRICK [FR] 14 April 2011 (2011-04-14) page 2, lines 17-20 -----	1-15												
Y	CA 851 708 A (HYDROCARBON RESEARCH INC) 15 September 1970 (1970-09-15) page 1, lines 1-2; figures page 3, lines 4-20 page 7, line 20 - page 9, line 23 page 10, lines 14-28 page 12, line 31 - page 12, line 20 page 16, line 20 - page 17, line 5 examples -----	1-15												
Y	US 5 300 212 A (WINTER JR WILLIAM E [US]) 5 April 1994 (1994-04-05) column 2, line 46 - column 5, line 5 ----- -/--	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 26 July 2012		Date of mailing of the international search report 10/08/2012												
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 Cagnoli, Michele												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2012/000126

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2005/104749 A2 (HEADWATERS HEAVY OIL LLC [US]) 10 November 2005 (2005-11-10) the whole document -----	1-15
Y	US 4 874 506 A (MACARTHUR JAMES B [US] ET AL) 17 October 1989 (1989-10-17) the whole document -----	1-15
Y	US 4 495 055 A (COMOLLI ALFRED G [US] ET AL) 22 January 1985 (1985-01-22) the whole document -----	1-15
Y	US 6 190 542 B1 (COMOLLI ALFRED G [US] ET AL) 20 February 2001 (2001-02-20) the whole document -----	1-15
Y	US 6 139 723 A (PELRINE BRUCE P [US] ET AL) 31 October 2000 (2000-10-31) the whole document -----	1-15
Y	US 5 871 638 A (PRADHAN VIVEK R [US] ET AL) 16 February 1999 (1999-02-16) the whole document -----	1-15
Y	FR 2 910 352 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 27 June 2008 (2008-06-27) the whole document -----	1-15
Y	US 2009/218061 A1 (SCHINSKI WILLIAM LAWRENCE [US] ET AL) 3 September 2009 (2009-09-03) the whole document -----	1-15
Y,P	EP 2 348 091 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 27 July 2011 (2011-07-27) the whole document -----	1-15
Y,P	FR 2 956 120 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 12 August 2011 (2011-08-12) the whole document -----	1-15
Y,P	FR 2 951 191 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 15 April 2011 (2011-04-15) the whole document -----	1-15
Y	FR 2 910 353 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 27 June 2008 (2008-06-27) the whole document -----	1-15
Y,P	FR 2 955 118 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 15 July 2011 (2011-07-15) the whole document -----	1-15
	----- -/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2012/000126

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y,P	FR 2 958 656 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 14 October 2011 (2011-10-14) the whole document -----	1-15
Y,P	FR 2 958 658 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 14 October 2011 (2011-10-14) the whole document -----	1-15
Y	FR 2 900 659 A1 (CT VALORISATION IND AGRO RESSO [FR]) 9 November 2007 (2007-11-09) the whole document -----	1-15
Y	EP 1 890 080 A2 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 20 February 2008 (2008-02-20) the whole document -----	8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2012/000126

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2011042617 A2	14-04-2011	CA 2772170 A1 WO 2011042617 A2	14-04-2011 14-04-2011
CA 851708 A	15-09-1970	NONE	
US 5300212 A	05-04-1994	NONE	
WO 2005104749 A2	10-11-2005	BR PI0510304 A CA 2564342 A1 CN 1950484 A EP 1753844 A2 EP 2272938 A1 JP 2007535603 A KR 20070026489 A MX 276630 B RU 2385346 C2 US 2005241993 A1 WO 2005104749 A2	02-10-2007 10-11-2005 18-04-2007 21-02-2007 12-01-2011 06-12-2007 08-03-2007 15-06-2010 27-03-2010 03-11-2005 10-11-2005
US 4874506 A	17-10-1989	AU 2360888 A CA 1305682 C DE 3835495 A1 GB 2211200 A JP 1161087 A US 4874506 A ZA 8807599 A	20-04-1989 28-07-1992 13-07-1989 28-06-1989 23-06-1989 17-10-1989 26-07-1989
US 4495055 A	22-01-1985	CA 1236417 A1 DE 3443172 A1 JP 1942474 C JP 6078527 B JP 60163994 A US 4495055 A ZA 8408539 A	10-05-1988 14-08-1985 23-06-1995 05-10-1994 26-08-1985 22-01-1985 26-06-1985
US 6190542 B1	20-02-2001	NONE	
US 6139723 A	31-10-2000	NONE	
US 5871638 A	16-02-1999	NONE	
FR 2910352 A1	27-06-2008	AU 2007249084 A1 CA 2615225 A1 CN 101255360 A FR 2910352 A1 US 2008149531 A1	10-07-2008 21-06-2008 03-09-2008 27-06-2008 26-06-2008
US 2009218061 A1	03-09-2009	AU 2009219493 A1 CA 2716026 A1 EP 2247783 A2 RU 2010139640 A US 2009218061 A1 WO 2009108601 A2	03-09-2009 03-09-2009 10-11-2010 10-04-2012 03-09-2009 03-09-2009
EP 2348091 A1	27-07-2011	CA 2727648 A1 CN 102127462 A EP 2348091 A1 US 2011167713 A1	12-07-2011 20-07-2011 27-07-2011 14-07-2011

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2012/000126

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2956120	A1	12-08-2011	NONE
FR 2951191	A1	15-04-2011	NONE
FR 2910353	A1	27-06-2008	CA 2615210 A1 21-06-2008 CN 101255359 A 03-09-2008 FR 2910353 A1 27-06-2008 US 2008177124 A1 24-07-2008
FR 2955118	A1	15-07-2011	NONE
FR 2958656	A1	14-10-2011	FR 2958656 A1 14-10-2011 WO 2011128517 A2 20-10-2011
FR 2958658	A1	14-10-2011	FR 2958658 A1 14-10-2011 WO 2011128519 A2 20-10-2011
FR 2900659	A1	09-11-2007	NONE
EP 1890080	A2	20-02-2008	AT 483139 T 15-10-2010 CA 2595505 A1 31-01-2008 EP 1890080 A2 20-02-2008 FR 2904405 A1 01-02-2008 US 2008022595 A1 31-01-2008 ZA 200705451 A 30-07-2008

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/000126

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C10G45/16 C10G45/22 C10G47/26 C10G49/12 C10G1/06 C10G1/08 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		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X,P	WO 2011/042617 A2 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]; MOREL FREDERIC [FR]; SARRAZIN PATRICK [FR] 14 avril 2011 (2011-04-14) page 2, ligne 17-20 -----	1-15
Y	CA 851 708 A (HYDROCARBON RESEARCH INC) 15 septembre 1970 (1970-09-15) page 1, ligne 1-2; figures page 3, ligne 4-20 page 7, ligne 20 - page 9, ligne 23 page 10, ligne 14-28 page 12, ligne 31 - page 12, ligne 20 page 16, ligne 20 - page 17, ligne 5 exemples -----	1-15
Y	US 5 300 212 A (WINTER JR WILLIAM E [US]) 5 avril 1994 (1994-04-05) colonne 2, ligne 46 - colonne 5, ligne 5 ----- -/-	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 26 juillet 2012		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 10/08/2012
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 Cagnoli, Michele

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/000126

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 2005/104749 A2 (HEADWATERS HEAVY OIL LLC [US]) 10 novembre 2005 (2005-11-10) le document en entier -----	1-15
Y	US 4 874 506 A (MACARTHUR JAMES B [US] ET AL) 17 octobre 1989 (1989-10-17) le document en entier -----	1-15
Y	US 4 495 055 A (COMOLLI ALFRED G [US] ET AL) 22 janvier 1985 (1985-01-22) le document en entier -----	1-15
Y	US 6 190 542 B1 (COMOLLI ALFRED G [US] ET AL) 20 février 2001 (2001-02-20) le document en entier -----	1-15
Y	US 6 139 723 A (PELRINE BRUCE P [US] ET AL) 31 octobre 2000 (2000-10-31) le document en entier -----	1-15
Y	US 5 871 638 A (PRADHAN VIVEK R [US] ET AL) 16 février 1999 (1999-02-16) le document en entier -----	1-15
Y	FR 2 910 352 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 27 juin 2008 (2008-06-27) le document en entier -----	1-15
Y	US 2009/218061 A1 (SCHINSKI WILLIAM LAWRENCE [US] ET AL) 3 septembre 2009 (2009-09-03) le document en entier -----	1-15
Y,P	EP 2 348 091 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 27 juillet 2011 (2011-07-27) le document en entier -----	1-15
Y,P	FR 2 956 120 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 12 août 2011 (2011-08-12) le document en entier -----	1-15
Y,P	FR 2 951 191 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 15 avril 2011 (2011-04-15) le document en entier -----	1-15
Y	FR 2 910 353 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 27 juin 2008 (2008-06-27) le document en entier -----	1-15
Y,P	FR 2 955 118 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 15 juillet 2011 (2011-07-15) le document en entier -----	1-15
	----- -/--	

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y,P	FR 2 958 656 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 14 octobre 2011 (2011-10-14) le document en entier -----	1-15
Y,P	FR 2 958 658 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 14 octobre 2011 (2011-10-14) le document en entier -----	1-15
Y	FR 2 900 659 A1 (CT VALORISATION IND AGRO RESSO [FR]) 9 novembre 2007 (2007-11-09) le document en entier -----	1-15
Y	EP 1 890 080 A2 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 20 février 2008 (2008-02-20) le document en entier -----	8

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/000126

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2011042617 A2	14-04-2011	CA 2772170 A1	14-04-2011
		WO 2011042617 A2	14-04-2011
CA 851708 A	15-09-1970	AUCUN	
US 5300212 A	05-04-1994	AUCUN	
WO 2005104749 A2	10-11-2005	BR PI0510304 A	02-10-2007
		CA 2564342 A1	10-11-2005
		CN 1950484 A	18-04-2007
		EP 1753844 A2	21-02-2007
		EP 2272938 A1	12-01-2011
		JP 2007535603 A	06-12-2007
		KR 20070026489 A	08-03-2007
		MX 276630 B	15-06-2010
		RU 2385346 C2	27-03-2010
		US 2005241993 A1	03-11-2005
		WO 2005104749 A2	10-11-2005
US 4874506 A	17-10-1989	AU 2360888 A	20-04-1989
		CA 1305682 C	28-07-1992
		DE 3835495 A1	13-07-1989
		GB 2211200 A	28-06-1989
		JP 1161087 A	23-06-1989
		US 4874506 A	17-10-1989
		ZA 8807599 A	26-07-1989
US 4495055 A	22-01-1985	CA 1236417 A1	10-05-1988
		DE 3443172 A1	14-08-1985
		JP 1942474 C	23-06-1995
		JP 6078527 B	05-10-1994
		JP 60163994 A	26-08-1985
		US 4495055 A	22-01-1985
		ZA 8408539 A	26-06-1985
US 6190542 B1	20-02-2001	AUCUN	
US 6139723 A	31-10-2000	AUCUN	
US 5871638 A	16-02-1999	AUCUN	
FR 2910352 A1	27-06-2008	AU 2007249084 A1	10-07-2008
		CA 2615225 A1	21-06-2008
		CN 101255360 A	03-09-2008
		FR 2910352 A1	27-06-2008
		US 2008149531 A1	26-06-2008
US 2009218061 A1	03-09-2009	AU 2009219493 A1	03-09-2009
		CA 2716026 A1	03-09-2009
		EP 2247783 A2	10-11-2010
		RU 2010139640 A	10-04-2012
		US 2009218061 A1	03-09-2009
		WO 2009108601 A2	03-09-2009
EP 2348091 A1	27-07-2011	CA 2727648 A1	12-07-2011
		CN 102127462 A	20-07-2011
		EP 2348091 A1	27-07-2011
		US 2011167713 A1	14-07-2011

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/000126

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2956120	A1	12-08-2011	AUCUN
FR 2951191	A1	15-04-2011	AUCUN
FR 2910353	A1	27-06-2008	CA 2615210 A1 21-06-2008 CN 101255359 A 03-09-2008 FR 2910353 A1 27-06-2008 US 2008177124 A1 24-07-2008
FR 2955118	A1	15-07-2011	AUCUN
FR 2958656	A1	14-10-2011	FR 2958656 A1 14-10-2011 WO 2011128517 A2 20-10-2011
FR 2958658	A1	14-10-2011	FR 2958658 A1 14-10-2011 WO 2011128519 A2 20-10-2011
FR 2900659	A1	09-11-2007	AUCUN
EP 1890080	A2	20-02-2008	AT 483139 T 15-10-2010 CA 2595505 A1 31-01-2008 EP 1890080 A2 20-02-2008 FR 2904405 A1 01-02-2008 US 2008022595 A1 31-01-2008 ZA 200705451 A 30-07-2008