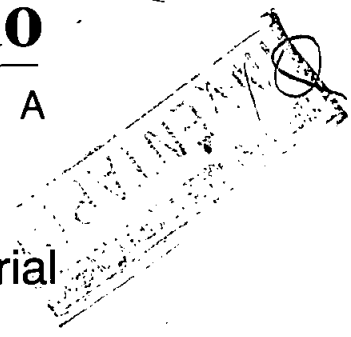


Organización y
Digitalización CSA Ltda



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones



PCT

SOLICITUD
PATENTE DE INVENCIÓN

08-129904

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO

PROCESO PARA LA CONVERSION DE BIOMASA EN
COMBUSTIBLES LIQUIDOS Y EN QUIMICOS DE ESPECIALIDAD

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE

BIOECON INTERNATIONAL HOLDING N.V.

DOMICILIO

CURACAO, ANTILLAS HOLANDESAS

74. APODERADO

EMILIO FERRERO
C.C. 438.019 de Usaquén

22. BOGOTÁ, D. C.,



PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-129904- -00000-0000

Fecha: 2008-12-05 16:58:13 Dep. 2020 NUECREACIÓN
Tra 11 PATENTEIII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACIÓN Folios: 94

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL 5 de 2008

SOLICITUD DE:

- 1

☒ Patente de Invención.
☒ Capítulo I.
- ☐ Patente de Modelo de Utilidad.
☐ Capítulo II.

2
SOLICITANTE
(71)

Nombre: BIOECON INTERNATIONAL HOLDING N.V.
sociedad constituida y existente bajo las leyes de Holanda.

Dirección: Kaya W.F.G. (Jombi) Mensing 14,
Curacao,
Antillas Holandesas

Domicilio: Curacao,
Antillas Holandesas

IDENTIFICACIÓN

C.C.☐

C.E.☐

NIT☐

Otro☐

Cual

Número

3
REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: EMILIO FERRERO
Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35
Teléfono: 347 36 11
Fax: 211 86 50
E-mail: clientes@cavelier.com
Domicilio: Bogotá, Colombia.

IDENTIFICACIÓN

C.C.☒

C.E.☐

NIT☐

Otro☐

Cual

Número 438.019 T.P 31.929

4
INVENTOR (ES)
(72)

1. Paul O'CONNOR
Hogebrinkerweg 9,
NL-3871 KM Hoevelaken,
Holanda
2. Dennis STAMIREs
29 St. Michael,
Dana Point,
California 92629,
Estados Unidos de América
3. Sjoerd DAAMEN
Caya Granados 9-2-3,
E-08017 Barcelona
España

5
PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/EP2007/054378 Fecha: 4 de mayo de 2007
Publicación Internacional No. WO 2007/128800 A1 Fecha: 15 de noviembre de 2007

6
Título (54)

PROCESO PARA LA CONVERSION DE BIOMASA EN COMBUSTIBLES LIQUIDOS Y
EN QUIMICOS DE ESPECIALIDAD

7

Clasificación Internacional (51) C10G 001/004

8
Prioridad
SI☒ NO☐

(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
EP	5 de mayo de 2006	06113564.6
US	16 de agosto de 2006	60/837,915
US	10 de octubre de 2006	60/850,256

9

Comprobante de pago No.: 08-91,643 Fecha: 25 de noviembre de 2008

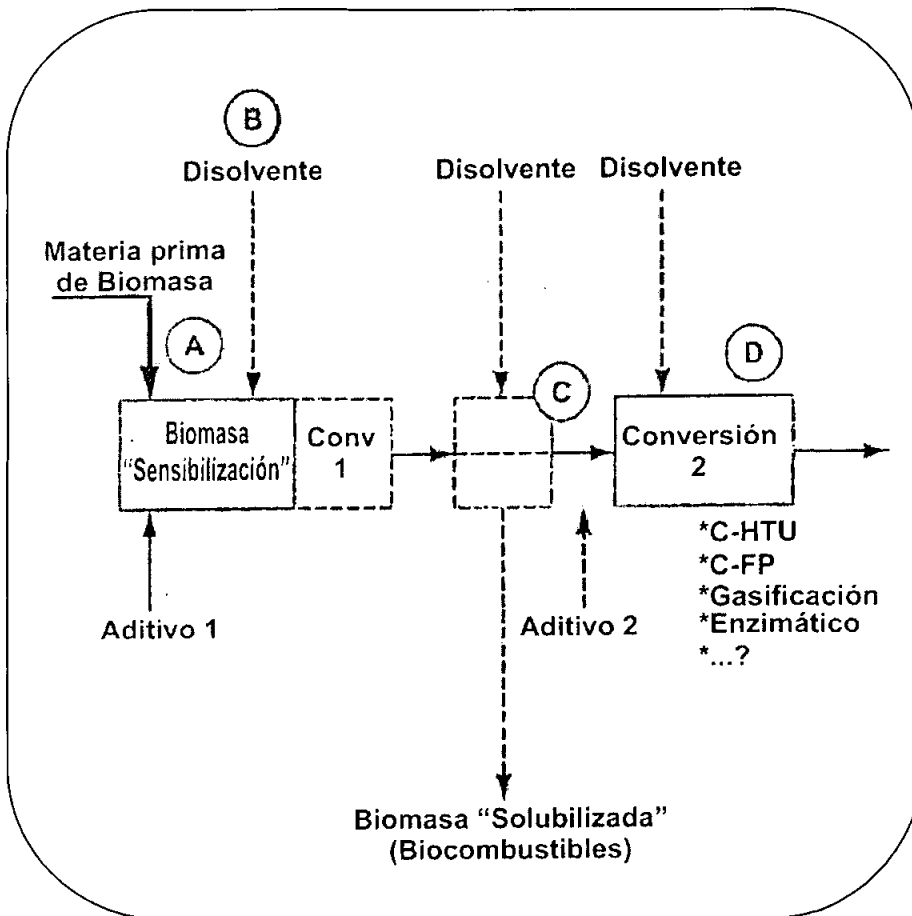
10

Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 501.000.00.
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☐ Poderes, si fuere el caso.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☒ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

11

FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: EMILIO FERRERO

FIRMA : Emilio Ferrero
C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

3

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2007/128800 A1

Descripción:

Páginas 27 en el idioma original

Páginas 38 en español

Reivindicaciones: Número (s) 51

Figuras: Número (s) 2

2. ☒ **Forma PCT/ISA/210.** Informe de Búsqueda Internacional.

3. ☒ Extracto de publicación.

**NO SE REALIZARON MODIFICACIONES EN LA FASE
INTERNACIONAL**

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
15 November 2007 (15.11.2007)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2007/128800 A1

- (51) International Patent Classification:
C10G 1/04 (2006.01)
- (21) International Application Number:
PCT/EP2007/054378
- (22) International Filing Date: 4 May 2007 (04.05.2007)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
06113564.6 5 May 2006 (05.05.2006) EP
60/837,915 16 August 2006 (16.08.2006) US
60/850,256 10 October 2006 (10.10.2006) US
- (71) Applicant (for all designated States except US): BIOe-CON International Holding N.V. [—/NL]; Kaya W.F.G. (Jombi) Mensing 14, Curacao (AN).
- (72) Inventors; and
- (75) Inventors/Applicants (for US only): O'CONNOR, Paul [NL/NL]; Hogebrinkerweg 9, NL-3871 KM Hoevelaken (NL). STAMIREs, Dennis [US/US]; 29 St Michael, Dana Point, California 92629 (US). DAAMEN, Sjoerd [NL/ES]; Caya Granados 9-2-3, E-08017 Barcelona (ES).
- (74) Agents: RASSER, Jacobus Cornelis et al.; Rembrandt Tower, 31st floor, Amstelplein 1, NL-1096 HA Amsterdam (NL).

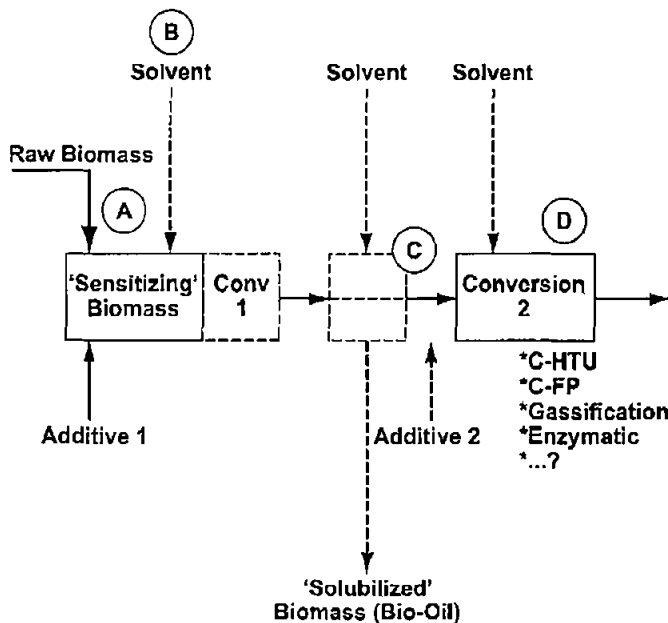
(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
— with international search report
— before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

[Continued on next page]

(54) Title: PROCESS FOR THE CONVERSION OF BIOMASS TO LIQUID FUELS AND SPECIALTY CHEMICALS



(57) Abstract: A process is disclosed for converting biomass to fuels and/or valuable chemicals. The process comprises the steps of a) activating biomass to make it more susceptible to conversion; c) partially converting the biomass to a solubilized material; and d) subjecting the unconverted biomass to a second conversion step. The process optionally comprises a step b) of adding a solvent to the activated biomass. In a preferred embodiment the solubilized biomass obtained in step c) is removed before the unconverted biomass is subjected to step d).

WO 2007/128800 A1

WO 2007/128800 A1

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

PROCESS FOR THE CONVERSION OF BIOMASS TO LIQUID FUELS AND SPECIALTY CHEMICALS

BACKGROUND OF THE INVENTION

1. Field of the Invention

[0001] The present invention relates to the conversion of solid biomass to liquid fuels and specialty chemicals.

It has long been recognized that biomass, in particular biomass of plant origin, is abundantly available and is a potential source of liquid fuels and valuable chemicals. See, for example, "Energy production from biomass", by P. Mc.Kendry – Bioresource Technology 83 (2002) p 37-46, and "Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies" by C.E.Wyman et al, Bioresource Technology 96 (2005) 1959-1966.

[0002] Refined biomass materials, such as vegetable oils, starches, and sugars, can almost completely be converted to liquid fuels such as biodiesel (methyl or ethyl esters of fatty acids) and ethanol. However, the use of these refined biomass materials as starting points for liquid fuels diverts precious food resources from animal and even human consumption. This makes these starting materials expensive, and also meets with ethical objections.

[0003] It is far more desirable to find a way for converting non-edible biomass to liquid fuels and valuable chemicals, in particular if this non-edible biomass does not at present have an economic use and is therefore considered "waste". Examples of such biomass materials include agricultural wastes, such as bagasse, straw, corn stover, corn husks and the like. Other examples include forestry wastes, such as wood chips and saw dust from logging operations or waste from paper and/or paper mills. What these materials have in common is that they contain significant amounts of lignocellulose and crystalline cellulose, making them resistant to chemical conversion and to

fermentation. It is known that the biomass consists of three main components being lignin, amorphous hemi-cellulose and crystalline cellulose, assembled in such a compact manner that makes it less accessible and therefore less susceptible to chemical and/or enzymatic conversion.

2. Description of the Related Art

[0004] Various processes have been proposed for converting non-edible biomass to liquid fuels, animal feeds, and chemicals. Generally speaking, these processes fall into one of the following categories:

[0005] Hydrothermal Upgrading (HTU); see references

“Process for the production of liquid fuels from biomass” by Van den Beld et al WO 02/20699 A1

“Developments in direct thermochemical liquefaction of biomass 1983-1990” by D.C.Elliott et al., *Energy & Fuels* 1991, 5, 399-410

“A literature survey of intermediate products formed during the thermal aqueous degradation of cellulose” *Polym.Plant.Technology. Eng* 11, (2), 127-157 (1978)

[0006] Pyrolysis; see reference

“Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-Oil: A critical Review” by D.Mohan et al., *Energy & Fuels* 2006, 20, p 848-889

[0007] Gasification (followed by Fischer Tropsch synthesis).

“Chemical Processing in High-pressure Aqueous Environments – Development of Catalysts for Gassification” by D.C. Elliott et al, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993, 32, 1542-1548

[0008] Acid hydrolysis

Schmidt et al “Hydrolysis of biomass material” US2002/0117167A1

[0009] Enzymatic fermentation.

See for instance reference: "A review of the production of ethanol from softwood" by M.Galbe et al., Biomedical and Life Sciences, vol 59, no6, September 2002

- [0010] Hydrothermal Upgrading (HTU) refers to processes whereby biomass is reacted with liquid water at elevated temperature (well above 200 °C) and pressure (50 bar or higher). The high temperatures and pressures that are needed to obtain suitable conversion rates make these processes expensive, requiring special high pressure equipment constructed with special metal alloys which for commercial plants, are difficult to operate and have relatively short life times. In addition, the products obtained in HTU processes are heavily degraded because of polymerization and coke formation that take place under the prevailing reaction conditions. The liquid products obtained by HTU processes tend to be highly acidic and corrosive, and unstable.
- [0011] Pyrolysis generally refers to processes carried out at high temperatures (500 to 800 °C) in the absence of oxygen, or with so little oxygen present that little or no oxidation takes place. The resulting liquid products are of poor quality, heavily degraded, and low pH, and require extensive (hydro-) treatment for upgrading to transportation fuels or chemical feedstocks.
- [0012] It is desirable to develop a process for converting biomass under much milder conditions than prevail in the traditional HTU and pyrolysis processes, in part to avoid the high cost of equipment necessary for operating under these conditions, and in part also to avoid the product degradation taking place under these more severe reaction conditions.
- [0013] Gasification of biomass, followed by FT synthesis, is inherently expensive as it involves a complete breakdown of hydrocarbon material, followed by a synthesis of different hydrocarbons. This route involves a complex multi-step and therefore costly processing scheme.
- [0014] Any economic biomass conversion process must be aimed at preserving the chemical structures present in the biomass as much as possible, to the extent

consistent with the goal of making liquid fuels. The overall scheme should be simple and low in capital as well as operating costs.

- [0015] Enzymatic fermentation is capable of converting only a relatively small portion of the available cellulose in biomass, generally on the order of 40%. The process is slow, requiring 24 hours or more per batch and operates best at low solid to liquid ratios. Accordingly, the process must be carried out in large fermentation vessels. The enzymes used in these processes are expensive when compared to the cost of chemicals used in chemical conversion processes.
- [0016] Acid hydrolysis has been proposed as a precursor to enzymatic fermentation. The purpose is to provide an initial breakdown of (ligno-)cellulose, so that more of it is available for subsequent fermentation. Acid hydrolysis is carried out under atmospheric conditions and at temperatures below 100 °C. The handling of large quantities of acid makes this process unattractive, in particular because the acid must be either removed or neutralized before the fermentation step. The formed salts adversely affect the subsequent fermentation process.
- [0017] There is a need for a low-cost process that is able to convert a large proportion of the (ligno-)cellulosic material present in non-edible biomass under conditions that are mild enough to avoid high equipment and energy costs and/or substantial degradation of the conversion products.
- [0018] Biomass in general represents a composite comprising mainly lignin, amorphous hemi-cellulose and crystalline cellulose, which are assembled in a strong compact form, which due to the lack of accessibility is resistant to chemical treatments, impregnation, and dissolution. It is highly desirable to develop means to dissociate these three main components from the composite and develop susceptibility which will allow chemical reactions and subsequent conversions to take place. Our invention provides means to accomplish this by using a two step process: a) Breaking down / dissociation of the components within the composite and developing susceptibility. b)

-5-

Reacting the individual components appropriately using physical, mechanical, thermal and chemical means for the efficient conversion to fuels and chemicals.

SUMMARY OF THE INVENTION

[0019] The present invention relates to a process for converting biomass to a liquid fuel comprising the steps of:

- a) activating the biomass to make it more susceptible to conversion;
- b) optionally, adding a solvent;
- c) partially converting the activated biomass to form a mixture of solubilized material and unconverted biomass;
- d) subjecting unconverted biomass from step c) to a conversion process.

[0020] Due to the activation taking place in step a), optionally aided by the addition of a solvent (step b), step c) can be carried out under mild conditions. As a result the product obtained in step c) is not substantially degraded. Unconverted biomass from step c) is subsequently subjected to a second conversion in step d). Optionally, and preferably, converted biomass obtained in step c) is removed from the unconverted biomass before the latter is subjected to a second conversion in step d). If conversion products from step c) are first removed, step d) may be carried out under more severe conditions than step c). In the alternative, step d) may be preceded by a second activation step so that the unconverted biomass is more susceptible to the conversion process of step d).

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0021] Figure 1 is a schematic diagram of an embodiment of the process of the present invention.

[0022] Figure 2 is a schematic diagram of an alternate embodiment of the process of the present invention.

[0023] DESCRIPTION OF ILLUSTRATIVE EMBODIMENTS

[0024] The following is a description of certain embodiments of the invention, given by way of example only.

[0025] The present invention relates to a process for converting biomass to a liquid fuel comprising the steps of:

- a) activating the biomass to make it more susceptible to conversion;
- b) optionally, adding a solvent;
- c) partially converting the activated biomass to form a mixture of solubilized material and unconverted biomass;
- d) subjecting unconverted biomass from step c) to a conversion process.

[0026] The process provides the general advantage of requiring less severe process conditions than, for example, traditional HTU or pyrolysis processes.

Accordingly, the process is more cost-effective and requires simpler less expensive equipment. The process is also environmentally more acceptable, and produces product of higher quality, and more suitable for conversion to fuels and chemicals.

[0027] Particular embodiments of the process provide homogenous, intimate mixtures of biomass material with a solvent and/or a solid and/or a liquid additive, which provides advantages for subsequent conversion.

[0028] In a preferred embodiment the biomass material is sensitized. Because the sensitized material has an increased susceptibility to hydrothermal conversion, the hydrothermal conversion itself may be carried out at a lower temperature and pressure than is normally employed for this type of reaction.

[0029] There are various ways in which the carbon based energy carrier material may be sensitized prior to the hydrothermal conversion step itself.

[0030] One process involves providing particles of the carbon based energy carrier material, and coating these particles with smaller particles of a catalytic material. The coated particles are subjected to thermal treatment, during which the energy carrier material becomes sensitized. This process is disclosed in detail in our co-pending patent application entitled "*Pretreatment of particulate carbon-based*

energy carrier material", the disclosures of which are incorporated herein by reference.

[0031] Another process for sensitizing the carbon based energy carrier material is suitable for energy carrier materials that contain a polymer of photosynthetic origin. In this process, small particles of an inorganic material are embedded within the polymeric material of photosynthetic origin. This process is disclosed in detail in our co-pending patent application entitled "*Method of making a polymeric material of photosynthetic origin comprising particulate inorganic material*", the disclosures of which are incorporated herein by reference

[0032] Yet another process for sensitizing the carbon based energy carrier material comprises the step of contacting the carbon based energy carrier material with reaction products obtained in step b) of the process of the present invention. It will be understood that when the process is started no reaction product is yet available. Therefore, at this stage, the carbon based energy carrier material may be sensitized by some other method. It is also possible to start the reaction with non-sensitized material, and carry out the hydrothermal conversion step under conventional conditions of temperature and pressure.

[0033] For example, the reaction may be started at a temperature of up to 370 degrees centigrade, and a pressure of about 200 bar, or preferably with superheated steam ("dry steam"), producing a reaction product that is practically suitable for mixing with the carbon based energy carrier material for sensitization purposes. Once enough reaction product is formed to operate the reaction with a continuous supply of sensitized material, the hydrothermal conversion conditions can then be changed to a temperature of less than 300 degrees centigrade and A pressure of less than 50 bar.

[0034] In a further preferred embodiment the sensitizing step a) comprises the step of subjecting the energy carrier material to a pH swing of at least 4 pH units. In one embodiment, the pH swing is produced by first exposing the carbon-based energy carrier material to a pH of less than 6, and increasing the pH to more than 8, with the proviso that the pH change be at least 4 pH units. For example, if the acidic pH is 6, the pH is increased to at least 10; if the acidic pH is 5, the pH is increased to at least 9; etc.

[0035] In an alternate embodiment the pH swing is produced by first exposing the carbon-based energy carrier material to a pH of more than 8, and lowering the pH to less than 6, with the proviso that the pH change be at least 4 units. For example, if the alkaline pH is 8, the pH is lowered to 4 or less; if the alkaline pH is 9, the pH is lowered to 5 or less; etc.

[0036] In a particularly preferred embodiment the pH swing comprises the steps of first exposing the carbon-based energy carrier material to a pH of less than 3, and increasing the pH to more than 6.

[0037] Conveniently the pH swing is produced by respective additions to the carbon-based energy carrier material of an aqueous solution of an acid or a base. Suitable acids include mineral acids, in particular strong mineral acids such as such as hydrochloric acid, nitric acid, and sulfuric acid. Organic acids are also suitable, in particular organic acids as may be produced in the subsequent hydrothermal conversion of the energy carrier material, because of their abundant availability at the site where the process is carried out, and their compatibility with the other steps of the process.

[0038] Suitable bases include inorganic materials, in particular inexpensive inorganic materials such as potash, soda ash, caustic, and lime.

LS

[0039] The subsequent additions of an acid and a base (or a base and an acid) to the energy carrier material results in the presence of a salt. In general the salt does not interfere with the subsequent hydrothermal conversion reaction. The hydrothermal conversion typically results in the formation liquid product comprising a water-rich phase and a hydrocarbon-rich phase, with virtually all of the salt present in the water-rich phase. The salt may be recovered from the water-rich phase by any suitable technique.

[0040] In a preferred embodiment the salt is embedded in the carbon-based energy carrier material in the form of small crystals. This is done by changing the conditions such that salt present in solution precipitates. In general, it is undesirable to deposit salt crystals on the outer surface of the particles of energy carrier material. Therefore, excess liquid is drained off first, leaving the energy carrier material soaked with a salt solution. Next, the conditions are changed to cause precipitation of the salt within the particles of energy carrier material. This change of conditions may be anything that causes precipitation of the specific salt, and may include, for example, a change in temperature, a change in pH, evaporation of the solvent (which, in most cases, is water), and combinations of such measures.

[0041] The salt crystals embedded within the particles of energy carrier material tend to break up or open up these particles, thereby contributing to the required sensitization of the energy carrier material to a subsequent hydrothermal treatment.

[0042] In an alternate embodiment the biomass is pretreated as follows in a process

[0043] comprising the steps of:

- a) providing the biomass material in particulate form;
- b) preparing a slurry of the particulate biomass material and a solvent;
- c) introducing into the slurry a particulate, insoluble inorganic material;

[0044] Suitably the source of the polymeric material is a form of agricultural or forestry waste. Examples include bagasse, sugar beet pulp, chopped straw, cotton linters, corn stalks, corn cobs, wood chips, saw dust, tree bark, grasses, and the like.

[0045] For the process of the invention the polymeric material is provided in particulate form, preferably having a mean particle diameter of less than 3 mm, preferably in the range of from 0.1 to 1 mm. In general this particulate material is prepared from larger particles by techniques such as milling, grinding, pulverization, and the like. However, it has been found that the process of the present invention is suitable for use with relatively coarse particulate polymeric material, so that this particle size reduction step may be omitted. For example, wood chips as are produced when trees are cut with a chain saw may be used in this process without further particle size reduction.

[0046] The particulate polymeric material is mixed with a solvent to form a slurry. Mixing may be carried out with any suitable mixer, such as a helical mixer, an impeller, a screw mixer, and the like. It may be desirable to employ a form of high shear mixing.

[0047] As it is desirable to operate at a low cost, in many cases water is a preferred solvent. However, other solvents may be available at low cost from other stages of the conversion process. For example, if the process of the present invention is integrated with a fermentation process, ethanol may be abundantly available at low cost. Also, the reaction product of the process of the present invention comprises a liquid phase, which can be separated into an aqueous phase and an organic phase. The aqueous phase comprises water and water-soluble organic compounds. This aqueous phase can be used as the solvent for making the slurry of step b), with or without prior removal of organic compounds contained therein.

[0048] The insoluble inorganic material, which is introduced into the slurry in step c), is preferably an alkaline material. Even more preferred are layered materials, or heat treated forms of layered materials.

[0049] The layered material is selected from the group consisting of smectites, anionic clays, layered hydroxy salts, and mixtures thereof. Highly preferred are Mg-Al and Ca-Al anionic clay.

[0050] Thermally treated layered materials are layered materials selected from the above group which have been thermally treated at a temperature in the range of about 300-900 °C.

[0051] The particles containing the (thermally treated) layered material may additionally comprise other materials. Examples of such other materials are conventional catalyst components such as silica, alumina, aluminosilicates, zirconia, titania, boria, kaolin, acid leached kaolin, dealuminated kaolin, bentonite, (modified or doped) aluminum phosphates, zeolites (e.g. zeolite X, Y, REY, USY, RE-USY, or ZSM-5, zeolite beta, silicalites), phosphates (e.g. meta or pyro phosphates), sorbents, fillers, and combinations thereof.

[0052] Preferably, the particles also contain metals like W, Mo, Ni, Co, Fe, V, and/or Ce. Such metals may introduce a hydrotreating function into the particles (especially W, Mo, Ni, Co, and Fe) or enhance the removal of sulfur- and/or nitrogen-containing species (Zn, Ce, V).

[0053] The particles may be a spent (resid) FCC catalyst containing the (thermally treated) layered material. This would be very advantageous, as it involves the re-use of waste material. The spent catalyst may be ground or pulverized into smaller particles, thereby increasing their dispersibility.

[0054] The solid particles containing the (thermally treated) layered material preferably have a high accessibility, thereby being less vulnerable to blockage during the process.

[0055] The particulate inorganic material suitably has a mean particle diameter in the range of from 1 to 500 micrometers, preferably from 10 to 150 micrometers.

[0056] Following are examples of specific layered materials suitable for use in the present process.

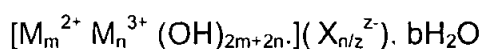
[0057] Smectite

Smectites are the 2:1 clay minerals that carry a lattice charge and characteristically expand when solvated with water and alcohols. The layers are negatively charged. Between the layers, cations are hosted. Examples of smectites are montmorillonite and saponite, which are Mg-, Al-, and Si-containing smectites.

[0058] Naturally occurring or synthetically prepared smectites can be used. A method for preparing Mg-, Al-, and Si-containing smectites is disclosed in WO 01/12319. Thermal treatment, e.g. calcination at temperatures in the range 300-900°C, leads to the formation of activated smectite clays.

[0059] Anionic clay

Anionic clays are layered structures corresponding to the general formula



wherein M^{2+} is a divalent metal, M^{3+} is a trivalent metal, m and n have a value such that $m/n=1$ to 10, preferably 1 to 6, and b has a value in the range of from 0 to 10, generally a value of 2 to 6, and often a value of about 4. X is an anion with valance z, such as CO_3^{2-} , OH^- , or any other anion normally present in the interlayers of anionic clays. It is more preferred that m/n should have a value of 2 to 4, more particularly a value close to 3.

[0060] In the prior art, anionic clays are also referred to as layered double hydroxides and hydrotalcite-like materials.

[0061] Anionic clays have a crystal structure consisting of positively charged layers built up of specific combinations of metal hydroxides between which there are anions and water molecules. Hydrotalcite is an example of a naturally occurring anionic clay in which Al is the trivalent metal, Mg is the divalent metal, and carbonate is the predominant anion present. Meixnerite is an anionic clay in which Al is the trivalent metal, Mg is the divalent metal, and hydroxyl is the predominant anion present.

[0062] In hydrotalcite-like anionic clays the brucite-like main layers are built up of octahedra alternating with interlayers in which water molecules and anions, more particularly carbonate ions, are distributed. The interlayers may contain anions such

as NO_3^- , OH^- , Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , BO_3^{2-} , MnO_4^- , HGao_3^{2-} , HVO_4^{2-} , ClO_4^- , BO_3^{2-} , pillaring anions such as $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ and $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, monocarboxylates such as acetate, dicarboxylates such as oxalate, alkyl sulfonates such as lauryl sulfonate.

[0063] Upon thermal treatment at a temperature above about 200°C, anionic clays are transformed into so-called solid solutions, i.e. mixed oxides that are re-hydratable to anionic clays. At higher temperatures, above about 800°C, spinel-type structures are formed. These are not re-hydratable to anionic clays.

[0064] The thermally treated anionic clay that can be present in the solid particles to be used in the process of the present invention can be a solid solution or a spinel-type material.

[0065] For the purpose of the present invention various types of (thermally treated) anionic clays are suitable. Examples of suitable trivalent metals (M^{3+}) present in the (thermally treated) anionic clay include Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Bi^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Sc^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , and combinations thereof. Suitable divalent metals (M^{2+}) include Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Mo^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Sr^{2+} , Cu^{2+} , and combinations thereof. Especially preferred anionic clays are Mg-Al and Ca-Al anionic clays.

[0066] Suitable anionic clays can be prepared by any known process. Examples are the co-precipitation of soluble divalent and trivalent metal salts and slurry reactions between water-insoluble divalent and trivalent metal compounds, e.g. oxides, hydroxides, carbonates, and hydroxycarbonates. The latter method provides a cheap route to anionic clays.

[0067] Layered hydroxy salts

Metal hydroxy salts (LHS) are distinguished from anionic clays in that they are built up of divalent metals only, whereas layered double hydroxides are built up of both a divalent and a trivalent metal.

[0068] An example of a LHS is a hydroxy salt of a divalent metal according to the following idealized formula: $[(\text{Me}^{2+}, \text{M}^{2+})_2(\text{OH})_3]^+(\text{X}^{n-})_{1/n}]$, wherein Me^{2+} and M^{2+} may be the same or different divalent metal ions and X^{n-} is an anion other than OH^- . Another example of LHS has the general formula $[(\text{Me}^{2+}, \text{M}^{2+})_5(\text{OH})_8]^{2+}(\text{X}^{n-})_{2/n}]$.

wherein Me^{2+} and M^{2+} may be the same or different divalent metal ions and X is an anion other than OH^- .

[0069] If the LHS contains two different metals, the ratio of the relative amounts of the two metals may be close to 1. Alternatively, this ratio may be much higher, meaning that one of the metals predominates over the other. It is important to appreciate that these formulae are ideal and that in practice the overall structure will be maintained, although chemical analysis may indicate compositions not satisfying the ideal formula.

[0070] Examples of suitable layered hydroxy salts with one type of metal are Zn-LHS (e.g. $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{X})_2$, $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{X}$, $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{X})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{X})_2$), Co-LHS (e.g. $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{X}$), Ni-LHS (e.g. $\text{Ni}_2(\text{OH})_3\text{X}$), Mg-LHS (e.g. $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{X}$), Fe-LHS, Mn-LHS, and La-LHS ($\text{La}(\text{OH})_2\text{NO}_3$). Examples of suitable layered hydroxy salts comprising two or more different types of metals are Zn-Cu LHS, Zn-Ni LHS, Zn-Co LHS, Fe-Co LHS, Zn-Mn LHS, Zn-Fe LHS, Ni-Cu LHS, Cu-Co LHS, Cu-Mg LHS, Cu-Mn LHS, Fe-Co LHS, Ni-Co LHS, Zn-Fe-Co LHS, Mg-Fe-Co LHS, and Ni-Cu-Co LHS. Especially preferred layered hydroxy salts are Zn-Mn LHS and Zn-Fe LHS.

[0071] Examples of suitable interlayer anions X^{n-} are NO_3^- , OH^- , Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , BO_3^{2-} , MnO_4^- , HGao_3^{2-} , HVO_4^{2-} , ClO_4^- , BO_3^{2-} , pillaring anions such as $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ and $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, monocarboxylates such as acetate, dicarboxylates such as oxalate, alkyl sulfonates such as lauryl sulfonate.

[0072] LHS exchanged with (bi)carbonates or organic anions provides the advantage that upon calcination, the anion will decompose, thereby increasing the porosity and surface area of the LHS.

[0073] Suitable methods for the preparation of layered hydroxy salts involve the reaction of a metal oxide with a dissolved metal salt (see *Inorg. Chem.* 32 (1993) 1209-1215) and co-precipitation from metal salt solutions (see *J. Solid State Chem.* 148 (1999) 26-40 and *J. Mater. Chem.* 1 (1991) 531-537). After preparation of the LHS, the interlayer anions may be exchanged, if so desired, by a regular ion-exchange procedure.

[0074] Upon thermal treatment of a LHS at a temperature above 300°C, metal oxides or mixed metal oxides are formed.

[0075]

[0076] An alternate process involves the use of an extruder and/or a kneader. Kneading is very suitable to provide homogeneous and intimate mixing and allows for reactions to take place, while extrusion provides high shear mechanical treatment of the materials which aids the dissolution the biomass composites and facilitates the transport of the materials. In particular the use of a screw extruder is preferred for use herein, because it allows for operation at high pressures without requiring expensive equipment.

[0077] It will be understood that the mixing step may be combined with the process of reducing the particle size of the biomass material. For example, ball milling or grinding of the biomass in the presence of a particulate solid material will result in an intimate mixture of the biomass and the particulate solid material.

[0078] Focusing now on the use of an extruder and/or kneader for the purpose of activating the biomass, it is possible to operate the process at increased temperature. Many screw extruders are provided with a heating mantle through which steam or heated oil may be circulated. It is also possible to inject steam into nozzles provided in predetermined locations of the barrel. Steam injection provides a combined effect of heating the biomass and adding a solvent (water).

[0079] The pressure inside the extruder is determined by the viscosity of the mass within the extruder, the design of the screw within the extruder (for example, a tapered pitch screw provides a higher pressure than a constant pitch screw), and the design of the perforated plate at the outlet of the extruder. The back pressure provided by this plate is a function of the amount of open area in relation to the amount of closed area, with lower open area/closed area ratios providing greater back pressure.

- [0080] If a single pass through an extruder does not provide sufficient mixing, two or more extruders may be provided in series, or the material may be subjected to two or more passes through one extruder. Similarly, the capacity of a plant may be readily increased by operating two or more extruders in parallel.
- [0081] Suitable solvents for use in step b) include water, alcohols (in particular ethanol and glycerol), bio-oil or other products from the subsequent conversion of the biomass, liquid acids, aqueous solutions of acids and bases, liquid CO₂, and the like. Water is the preferred solvent in most applications, because of its availability, low cost, and ease of handling. Liquids that are produced during the subsequent conversion of the biomass are also readily available and may be preferred for that reason.
- [0082] Suitable solid materials for use in step a) include solid acids and bases, salts, minerals, clays, layered materials, and the like. Solid materials having catalytic properties are preferred. Examples include metal oxides, metal hydroxides, alkaline and alkaline earth oxides, hydroxides, carbonates, hydroxyl carbonates, hydrotalcite-like materials, etc. As has been noted earlier, it may be desirable to add several solid materials to the biomass, or a combination of one or more solid materials and one or more solvents.
- [0083] When kneading and/or grinding biomass with a solid inorganic particulate material it may be possible to form a co-crystal of a crystallizable component of the biomass (e.g., cellulose) and the inorganic material. The formation of such a co-crystal may be confirmed by an XRD pattern showing a crystal structure that is different from that of the biomass starting material and different also from the crystal structure of inorganic material. (See reference: *Chem. Commun.*, 2002, 2372 - 2373, "Mechanochemistry and co-crystal formation: effect of solvent on reaction kinetics", Ning Shan, Fumio Toda and William Jones)
- [0084] Similarly, it is possible to add precursors of inorganic solids, and causing them to solidify or even crystallize during the mixing process. For example, certain inorganic solids may precipitate from solution in response to an

increase in temperature or a change in pH. An increase in temperature may be effected in the kneader by heating the barrel, or by injecting steam. A pH change may be effected by injecting a solution of an acid or a base. Similarly, amorphous materials may be caused to crystallize by increasing the temperature of the mixture.

- [0085] As mentioned above, the addition of a solvent is optional. For example, in many cases water is the solvent of choice. Many forms of non-edible biomass contain sufficient quantities of water for the present purpose, obviating the need for adding additional solvent. It may even be desirable to remove water during the activation step. This may for example be accomplished by heating the biomass to a temperature above 100 °C, and letting off steam via pressure valves located along the barrel of the extruder, if an extruder is used in the process.
- [0086] In many cases conversion step c) commences while the activated biomass is still being processed in the kneader or extruder or in both. If this process is not completed in the kneader, the activated biomass may be processed further in a second kneader, or it may be subjected to a second pass through the first kneader. Alternatively, the biomass may be transferred to a different processor to complete step c). A suitable example of such a processor is a filter press, which can be operated at desirable conditions of temperature and pressure.
- [0087] It is highly preferred that liquid products resulting from conversion step c) be separated from unconverted biomass. The purpose of this separation is two-fold. Firstly, it reduces the mass of material that needs to be subjected to further conversion in step d), which makes the operation of step d) more efficient. Secondly, it avoids subjecting liquid conversion products from step c) to the subsequent conversion process, avoiding a degradation of this liquid product by such further processing.
- [0088] In a specific embodiment, part of the first conversion takes place in a filter press under conditions of increased temperature and pressure. This may be

accomplished by loading the activated biomass into a filter press, and injecting steam to increase both the temperature and the pressure. After this first conversion step is completed the filter press is de-pressurized over a filter medium, such as a filter cloth or screen, and the reaction product is separated into a liquid filtrate stream and a filter cake. The liquid stream comprises solvent and liquid conversion product, as well as fine particles of unconverted biomass. The filter cake comprises unconverted biomass, retained solvent, and liquid reaction product.

- [0089] As used herein, the term "unconverted biomass" refers to biomass that has not been converted to a liquid product in step c). The term includes biomass material that has not undergone any chemical conversion. The term also includes biomass that has undergone some conversion, but insufficient to form a liquid. For example, cellulose may have been converted to cellulose of a lower average molecular weight, but still be solid. This would be considered "unconverted biomass" within the meaning of this term as used herein. Such a material may well be an "activated unconverted biomass" if its molecular weight is reduced and/or its macro and/or micro structure has changed, in a way that makes it more susceptible for conversion to a liquid product in step d).
- [0090] In the alternative the liquid may be separated from remaining solids by nano-filtration or membrane separation. Instead of a filtration technique an extractive separation may be used.
- [0091] The unconverted biomass from step c) contains the component of the biomass that is sometimes referred to as "recalcitrant cellulose". This is the part of the cellulose that is not readily converted under mild conditions. Dependent on the biomass source, this recalcitrant cellulose may be predominantly lignin, or crystalline cellulose, or both.
- [0092] The unconverted cellulose is subjected to a second conversion process in step d). If the liquid conversion product of step c) is removed from the unconverted biomass prior to step d), this second conversion may be carried

JS

out under more severe conditions than the first conversion, without risking degradation of reaction products already formed. For example, the unconverted biomass may be subjected to a conventional HTU or pyrolysis process.

- [0093] In a preferred embodiment of the process of the present invention, the unconverted biomass is activated prior to step d) so that step d) may be carried out under less severe conditions than the prior art HTU and pyrolysis processes. In many cases the unconverted biomass from step c) is already activated, for example because inorganic particulate materials added in step a) are carried over with the unconverted biomass into step d). The unconverted biomass may also be activated as a result of a partial conversion in step c), insufficient to render the biomass liquid, but sufficient to make it more susceptible to further conversion.
- [0094] Any conversion process is suitable for use in step d). HTU and pyrolysis have already been mentioned; desirably, these processes are conducted under conditions as mild as the activation of the biomass will permit. Gasification may be a desirable option, for example to create gaseous fuel for meeting the heat requirements of the overall process. In some cases the activated unconverted biomass may be converted to ethanol by enzymatic fermentation.
- [0095] In most cases, both steps c) and d) produce a mixture of liquid biomass derivative compounds, jointly referred to as "bio-oil". This bio-oil may be converted to suitable liquid transportation fuels in modified refinery processes such as fluid catalytic cracking, hydroconversion, thermal conversion, and the like. In these processes the bio-oil may be the sole feedstock, or it may be blended with conventional, crude oil-based feedstocks.
- [0096] In another embodiment the activation step a) is conducted in a kneader/extruder assembly in the presence of an inorganic solid, for example an alkaline or alkaline earth metal oxide or hydroxide, and the product of step c) is hydrothermally treated in step d). The inorganic material which is

homogenously mixed in step a) / step b) is thus most effectively dispersed and present in steps c) and/or d) in intimate contact with the unconverted biomass, resulting in an efficient conversion. Said solids may possess catalytic properties that further enhance the conversion process.

- [0097] In another embodiment the inorganic additive introduced in step a) may be simply a heat transferring medium, like for example sand, clay or a mineral, ore or soil, which may have also catalytic properties. In this case the product of step c) can be subjected to a pyrolysis conversion process. The advantage of this process is that here the heat transfer medium is in close and intimate contact with the biomass in a dispersed form.
- [0098] In another embodiment the activation in step a) may involve the addition of an acid or a base, which, aided by the application of heat and/or steam, will break down the compact structure of the biomass composite, rendering it more susceptible to a subsequent conversion, for example by acid hydrolysis and/or enzymatic conversion.
- [0099] In another embodiment the biomass in step a) containing water and optionally an additive is heated above 100 °C, while being mechanically treated, so that the water is allowed to evaporate.
- [00100] In another embodiment, the biomass is mechanically processed in the presence of other carbonaceous materials such as coal, lignite, tar sands and shale in step a) and step b) optionally with the addition of additives, followed by gasification of the unconverted materials.
- [00101] In another embodiment shaped bodies produced in step a), b) and/or c) containing optionally an additive may be thermally treated to cause further biomass dissolution and subsequently treated with enzymes.
- [00102] In another embodiment shaped bodies produced in step a), b) and/or c) containing optionally an additive may be hydro-thermally treated to cause further biomass dissolution, and subsequently treated with enzymes.

- [00103] In another embodiment the biomass is intimately mixed with an additive in a ball mill, grinding the components together to form the activated biomass. Optionally a liquid solvent can be added.
- [00104] In another embodiment the biomass is grinded with an additive in a fluidized and/or spouted bed. Optionally a liquid solvent can be added.
- [00105] In another embodiment the unconverted biomass of step c), which in many cases appears to be the fibrous crystalline cellulose component of the biomass coated with an additive, is converted to paraffins suitable for diesel fuels.
- [00106] In another embodiment the fibrous crystalline cellulose coated with an catalytically active additive is converted to diesel, according to or similar to the reactions scheme as suggested by Huber et al., see: G.W. Huber, J.N. Chheda, C.J. Barrett, J.A. Dumesic, Science 308 (2005) 1446.
- [00107] In another embodiment the unconverted biomass of step c), which often appears to be the fibrous crystalline cellulose coated with an additive, is converted to materials suitable for paper, board or construction materials
- [00108] In another embodiment the unconverted material (mainly crystalline cellulose) is converted to a transportation fuel by aqueous phase reforming as suggested by Huber et al., see: G.W. Huber, J.N. Chheda, C.J. Barrett, J.A. Dumesic, Science 308 (2005) 1446.
- [00109] In another embodiment the solubilized material is converted to a transportation fuel by aqueous phase reforming as suggested by Huber et al., see: G.W. Huber, J.N. Chheda, C.J. Barrett, J.A. Dumesic, Science 308 (2005) 1446.
- [00110] In another embodiment the unconverted material of step b and/or c) is first submitted to electromagnetic and/or ultrasound energy, optionally in the presence of a polar solvent such as ethanol. Following this treatment the so activated material is converted by any of the above means.

[00111] In another embodiment the unconverted material of step b and/or c), which comprises a material susceptible to the absorption of electro-magnetic radiation is first submitted to electromagnetic optionally in the presence of a polar solvent such as ethanol. Following this treatment the so activated material is converted by any of the above means.

In another embodiment the unconverted material of step b and/or c) is first submitted to intimate mixing with an additive, optionally in the presence of a solvent such as ethanol. Following this treatment the so activated material is converted by any of the above means.

[00112] Thus, the invention has been described by reference to certain embodiments discussed above. It will be recognized that these embodiments are susceptible to various modifications and alternative forms well known to those of skill in the art.

[00113] Example 1

[00114] Saw dust was prepared by repeatedly sawing through a piece of construction lumber with a circular saw. Judged by appearance the saw dust particles were predominantly rod-like in shape, and had a mean average larger particle dimension of about 1 – 2 mm, and a smaller particle dimension of about 0.5 mm.

[00115] Experiments were carried out in 2 mL glass test tubes, able to withstand pressures well in excess of 10 bar. The test tubes were provided with bakelite stoppers, which were equipped with pressure gauges for monitoring the pressure inside the test tubes. The test tubes were provided with magnetic stirrers, and heated in an oil bath. In all experiments the oil bath was kept at 180 °C. The pressure inside the test tubes was 10 bar, corresponding with a temperature inside the tubes of 180 °C.

[00116] Hydrotalcite ("HTC") from Aldrich, which is magnesium aluminum hydroxycarbonate of the formula $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, CAS number 11097-59-9, was calcined in air for 1 hour at 650 °C.

[00117] In one of the 2 mL test tubes were weighed 90 mg of saw dust, 21 mg of the calcined HTC, and 1390 mg distilled H₂O. The mixture was heated at 180 °C under stirring for 1 hour (sample B1).

[00118] In a comparative example a separate sample of saw dust from the same source was heated in distilled water, under stirring, for 1 hour at 180 °C, in the absence of HTC or any other additives (sample A2).

[00119] In a second example according to the invention an uncalcined sample (21 g) of HTC was slurried with 89 mg saw dust and 1440 mg distilled water, and heated under stirring at 180 °C for 1 hour (sample B2).

[00120] The treated saw dust samples were judged visually for the percentage of liquefaction, and compared under an optical microscope with a virgin saw dust sample (sample A1)

[00121] The results are compiled in the following table:

Sample	% liquefaction	Observation
A1	0%	Reference
A2	<10%	No observable changes; structure of fibers and cells as in sample A1
B1	About 40%	Wood cells have disappeared; only here and there isolated cell debris still visible
B2	>10%, <40%	HTC particles apparently hydrophobic; effect less pronounced than in B1; some cell material had been destroyed, but intact cells still present.

[00122] The results indicate that the hemicellulose and lignin components of the saw dust particles were fully liquefied in experiment B1, but that most of the crystalline cellulose had remained solid. The uncalcined hydrotalcite sample (experiment B2) was apparently hydrophobic. The particles may have been coated with an organic material, such as stearic acid, which is often done to make the particles compatible with synthetic polymeric materials. Calcination made the hydrotalcite more effective because the material was hydrophilic after calcination. In addition, calcination is known to make layered materials such as HTC more catalytically active.

[00123] The experiments are repeated with particles of kaolin, bentonite, montmorillonite, Zn-LHS, and ZnO/FeO mixed metal oxide, respectively. Similar results are obtained.

[00124] Example 2

[00125] Biomass material made from White Pine wood milled to an average particle size of 500 micrometers is dispersed in a solution containing $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. The Mg/Al mole ratio for this solution is 3. The resulting slurry is stirred for thirty minutes to allow maximum penetration of the solution into the wood particles. The excess solution is drained off and the resulting wet biomass material re-slurried in sodium hydroxide solution such that the final pH is 9 to 10.

[00126] The resulting slurry is divided into two portions. The first portion is aged at 85°C for six hours. The second portion is aged at 180°C for one hour.

[00127] The resulting slurries are filtered and dried.

[00128] The presence of a mixture crystalline cellulose and HTC is confirmed by X-ray diffraction in both samples with the higher temperature treatment showing higher crystallinity.

[00129] Thermal decomposition of these samples is performed using a Mettler-Toledo TGA/SDTA851e thermo balance. The samples (10-15 mg) are placed into alumina cup (70 ml) and heated from 25 to 700°C at a heating rate 5°C min⁻¹ under Ar (Argon) flow (30 ml/min).

[00130] DTG curves are calculated from the corresponding weight versus temperature curve. Total weight loss is determined as the difference between initial (at 25 °C) and remaining weight (at 600 °C) of the sample. In the case of biomaterial-catalyst mixture total weight loss is determined by subtracting the amount of catalyst from the initial and remaining weight assuming that catalyst does not change during the experiment.

[00131] The weight loss for the two samples containing in-situ HTC are about 5 to 10% higher than the untreated wood, while the decomposition of these wood samples starts at a lower temperature than the untreated wood.

[00132] Example 3

[00133] White Pine wood chips are initially pulverized with a mechanical mixer for 5 min to reduce the particle size to about 5 mm. This wood material is wet milled (15 wt% slurry based on weight of wood) along with raw natural magnesite powder (wood to magnesite ratio of 10:2) in a planetary high energy mill (Puverisette 6) for three hours. The slurry is dried at 100°C.

[00134] The presence of the inorganic phase, MgCO_3 along with cellulose is confirmed by X-ray diffraction.

[00135] Using the same method described in Example 2 above, the weight loss for the dried wood sample treated with magnesite is about 5 to 10% higher than the untreated wood, while the decomposition of the wood starts at a lower temperature than the untreated wood.

[00136] Example 4

[00137] Repeat Example 3 replacing magnesite powder with MgCl_2 solution (wood to MgCl_2 ratio of 10:2). The final slurry is 15% solids based on the weight of the wood.

[00138] The presence of the inorganic phase along with cellulose is confirmed by X-ray diffraction.

[00139] Using the same method described in Example 2 above, the weight loss for the dried wood sample treated with MgCl_2 is about 5 to 10% higher than the untreated wood, while the decomposition of the wood starts at a lower temperature than the untreated wood.

[00140] Example 5

[00141] A small amount of water (2% based on the weight of the wood) is added to a mixture of biomass material of White Pine wood (average particle size of 500 millimicrons) and magnesite powder is milled in a planetary high energy mill (Pulverisette 6) for three hours.

[00142] The presence of the inorganic phase, MgCO_3 along with cellulose is confirmed by X-ray diffraction.

[00143] Using the same method described in Example 2 above, the weight loss for the dried wood sample treated with magnesite is about 5 to 10% higher than the untreated wood, while the decomposition of the wood starts at a lower temperature than the untreated wood.

[00144] Example 6

[00145] Repeat Example 5, where the water is replaced by ethanol.

[00146] The presence of the inorganic phase, MgCO_3 along with cellulose is confirmed by x-ray diffraction.

[00147] Using the same method described in Example 2 above, the weight loss for the dried wood sample treated with magnesite is about 5 to 10% higher than the untreated wood, while the decomposition of the wood starts at a lower temperature than the untreated wood.

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A process for converting biomass to fuels and/or chemicals comprising the steps of:
 - a) Activating the biomass to make it more susceptible to conversion;
 - b) Optionally adding a solvent;
 - c) Partially converting the activated biomass to form solubilized material;
 - d) Subjecting the unconverted biomass from step c) to a conversion process.
2. The process of claim 1 wherein step a) comprises the addition of an inorganic material.
3. The process of claim 1 wherein step a) comprises the addition of an organic material.
4. The process of claim 2 wherein the inorganic material is in the particulate form.
5. The process of claim 2 or 3, wherein the inorganic material is selected from the group consisting of cationic clays, anionic clays, natural clays, hydrotalcite-like materials, layered materials, ores, minerals, metal oxides, hydroxides of metals of the alkaline and alkaline earth groups, and mixtures thereof.
6. The process of claim 1 wherein step a) comprises adding one or more additives that react to form a new phase.

7. The process of claim 6 wherein the additive(s) added in step (a) react to form a new crystalline phase.
8. The process of claim 6 or 7, wherein the additive(s) added in step (a) react to form a new phase coated onto the biomass surface.
9. The process of claim 6 or 7, wherein the biomass in step a) is in particulate form, and the additive(s) added in step (a) react to form a new phase distributed within the biomass particle.
10. The process of claim 1 wherein the biomass comprises cellulose.
11. The process of claim 1 wherein the biomass comprises lignin.
12. The process of claim 10 wherein the cellulose comprises crystalline cellulose.
13. The process of claim 1 comprising, after step c) and before step d), the additional step of separating unconverted biomass from the solubilized material.
14. The process of claim 13 wherein the separation involves a filtration device, such as a filter press, a centrifuge, a membrane filter, or a nano-filter.
15. The process of claim 14, wherein a solvent is added during the separation step.
16. The process of claim 15, wherein heat and/or steam is added during the separation step.
17. The process of claim 13, wherein step c) and/or the separation step is carried out under an elevated pressure.

18. The process of claim 1 wherein the unconverted biomass in step d) comprises crystalline cellulose.
19. The process of claim 1 wherein the unconverted biomass in step d) is in a particulate form and the particles of unconverted biomass contain particles of an inorganic material.
20. The process of claim 1 wherein the unconverted biomass in step d) is in a particulate form and the particles of unconverted biomass contain particles of an organic material.
21. The process of claim 19 wherein the inorganic material has catalytic properties.
22. The process of claim 20 wherein the organic material has catalytic properties.
23. The process of any of claim 1 wherein, prior to step c), the activated biomass, is treated in a mechanical device to cause a homogeneous and intimate mixing of its components.
24. The process of claim 23 wherein the activated biomass is treated in a kneader
25. The process of claim 23 wherein the activated biomass is treated in a milling device
26. The process of claim 23 wherein the material is treated in a fluid bed and/or spouted bed.

36

27. The process of claims 23-26 wherein the mechanical treatment is carried out at an elevated temperature.
28. The process of claim 27 wherein the activated biomass is exposed to steam.
29. The process of claim 23 wherein the activated biomass is processed through an extruder.
30. The process of claim 29 wherein during the extrusion step heat and/or steam is added.
31. The process of claim 29 wherein additional additives are added during the extrusion step.
32. The process of claim 29 wherein extrudates from the extrusion step are dried, steamed and/or calcined prior to step d).
33. The process of claim 1 wherein the conversion process of step d) is a hydrothermal process.
34. The process of claim 1 wherein the conversion process of step d) is a pyrolysis process or a flash pyrolysis process.
35. The process of claim 1 wherein the conversion process of step d) is a gasification process.,
36. The process of claim 1 wherein the conversion process of step d) is a refinery process selected from the group consisting of gasification, thermal cracking, catalytic cracking, hydrocracking, and combinations thereof.

37. The process of claim 1 wherein the conversion process of step d) is an acid hydrolysis process
38. The process of claim 1 wherein the conversion process of step d) is an enzymatic process
39. The process of claim 1 wherein the conversion process of step d) involves more than one process step.
40. The process of claim 1 wherein the conversion of step d) is a gasification process producing a synthesis gas, and wherein the synthesis gas is subsequently converted into a liquid hydrocarbon mixture.
41. The process of claim 1 wherein the conversion process of step d) produces a bio-oil.
42. The process of claim 41 comprising the additional step of converting the bio-oil to a liquid fuel, suitable for use in an internal combustion engine.
43. The process of claim 1 comprising the additional step of converting the solubilized material obtained in step c) to a liquid fuel, suitable for use in an internal combustion engine.
44. The process of claims 42 or 43 wherein the additional step comprises conversion in a unit selected from an FCC unit, a Hydrocracking unit, a Hydrotreating unit, a Thermal Cracking unit, and combinations thereof.
45. The process of claim 1 wherein bio-oil is produced in step c) and/or step d), which bio-oil is blended with fossil fuels prior to processing in a refinery.

46. The process of claim 1 wherein step d) comprises the manufacture of a construction material, a building material, a nano-composite, cardboard, or a paper product.
47. The process of claim 1 wherein step d) comprises converting the unconverted biomass to electrical energy.
48. The process of claim 1 wherein the step d) comprises conversion of unconverted biomass to a transportation fuel by aqueous phase reforming.
49. The process of claim 1 wherein the solubilized material obtained in step c) is subsequently converted to a transportation fuel by aqueous phase reforming.
50. The process of claim 1 wherein, prior to step d), the unconverted biomass from step c) is submitted to electromagnetic and/or ultrasound energy, optionally in the presence of a polar solvent.
51. The process of claim 1 wherein, prior to step d), the unconverted biomass from step c) is submitted to intimate mixing with an additive, optionally in the presence of a solvent.

1/2

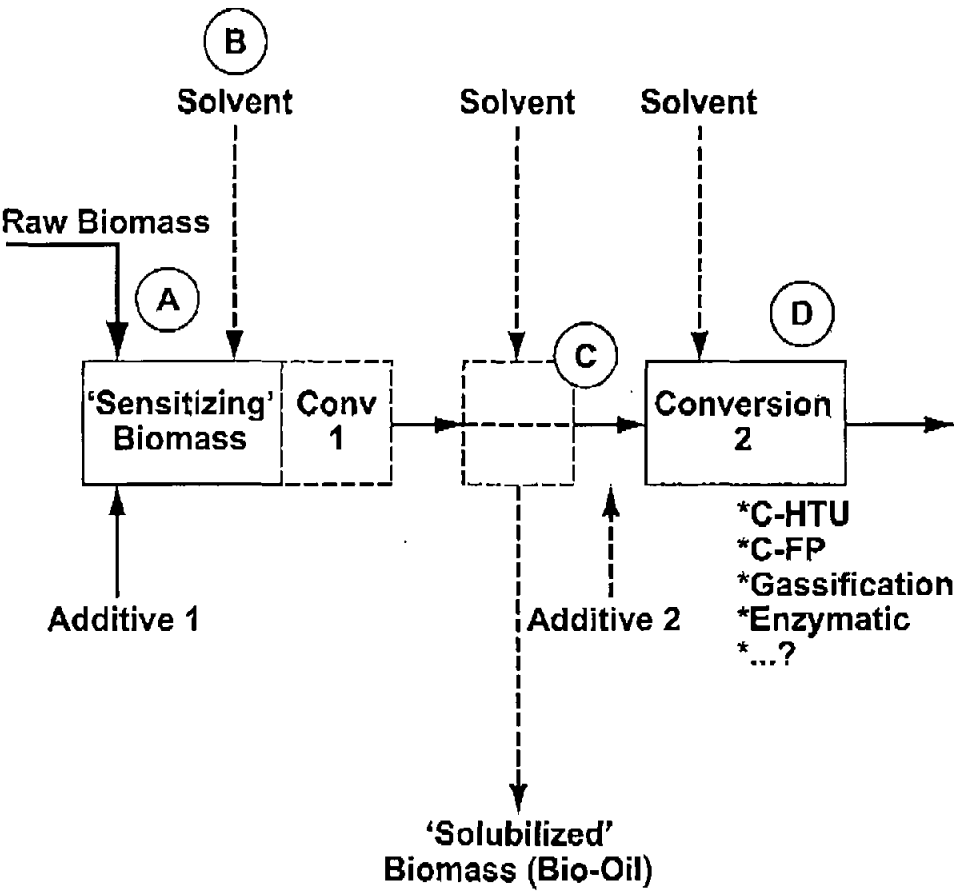


Figure 1

2/2

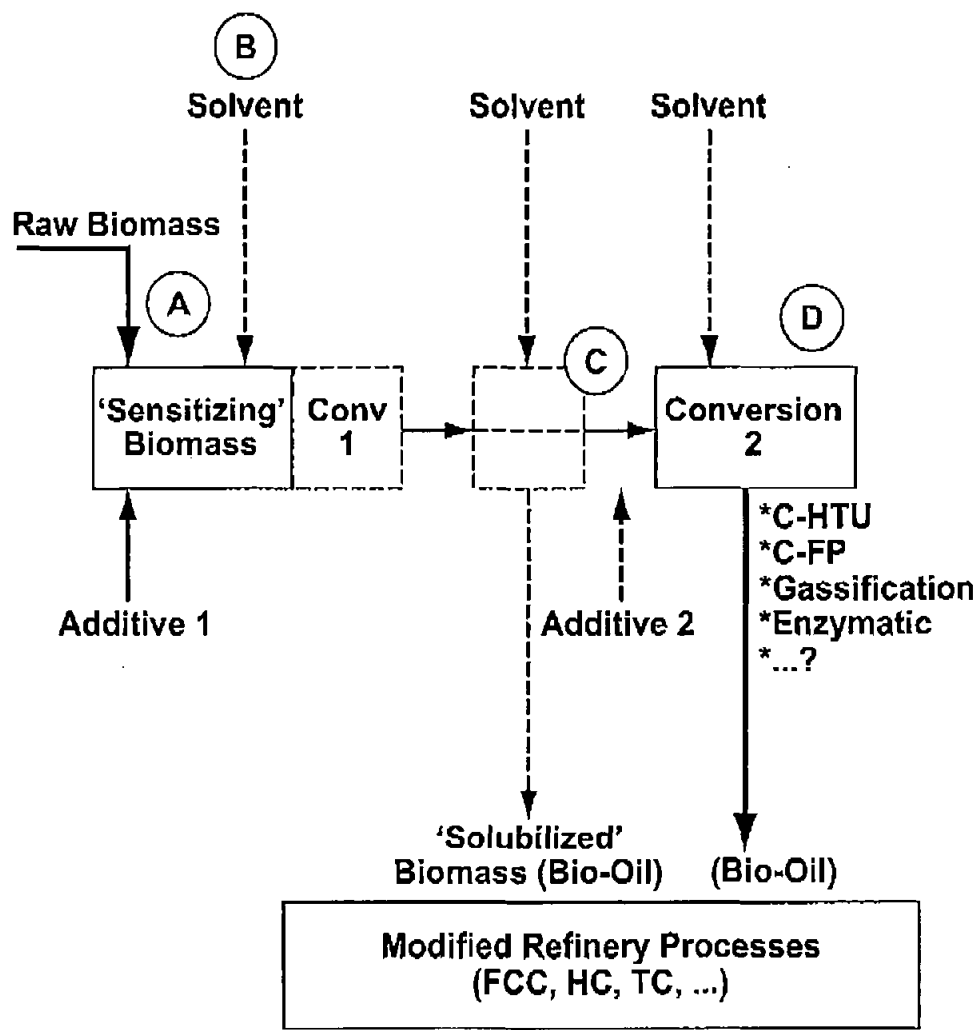


Figure 2

PROCESO PARA LA CONVERSIÓN DE BIOMASA EN COMBUSTIBLES
LÍQUIDOS Y EN QUÍMICOS DE ESPECIALIDAD

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

5

1. Campo de la Invención

[0001] La presente invención se relaciona con la conversión de biomasa sólida en combustibles líquidos y químicos de especialidad.

- 10 Se ha reconocido por largo tiempo que la biomasa, en particular la biomasa de origen vegetal, está disponible abundantemente y es una fuente potencial de combustibles líquidos y de químicos valiosos. Ver, por ejemplo, "Energy production from biomass", por P. Mc.Kendry - Bioresource Technology 83 (2002) p 37-46, y "Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies" por
15 C.E.Wyman et al, Bioresource Technology 96 (2005) 1959-1966.

- [0002] Los materiales refinados de biomasa, tales como aceites vegetales, almidones, y azúcares, pueden ser casi completamente convertidos en combustibles líquidos tales como biodiesel (ésteres de metilo o etilo de ácidos
20 grasos) y etanol. Sin embargo, el uso de estos materiales refinados de biomasa como puntos de partida para combustibles líquidos divierte recursos preciosos para alimentos de consumo animal y aún de consumo humano. Esto hace que estos materiales de partida sean costosos, y también cumplan con objeciones éticas.

25

[0003] Es mucho más deseable encontrar una manera para convertir biomasa no comestible en combustibles líquidos y químicos valiosos, en particular si esta biomasa no comestible no presenta en el momento un uso económico y por lo tanto es considerada como "desperdicio". Ejemplos de tales materiales de biomasa incluyen desperdicios agrícolas, tales como bagazo, paja, pelos de maíz, espata del maíz y similares. Otros ejemplos incluyen desperdicios de silvicultura, tales como viruta de madera y serrín de las operaciones maderables o desperdicio de papel y/o de molinos de papel. Lo que estos materiales tienen en común es que ellos contienen cantidades significativas de lignocelulosa y celulosa cristalina, haciéndolos resistente a la conversión química y a la fermentación. Es conocido que la biomasa consiste de tres componentes principales siendo lignina, hemicelulosa amorfa y celulosa cristalina, ensamblados de tal manera compacta que los hace menos accesibles y por lo tanto menos susceptibles a la conversión química y/o enzimática.

15

2. Descripción de la Técnica Relacionada

[0004] Varios procesos han sido propuestos para convertir biomasa no comestible en combustibles líquidos, alimentos para animales y químicos. Generalmente hablando, estos procesos caen dentro de una de las siguientes categorías:

20

[0005] Recuperación Hidrotérmica (HTU); ver las referencias

"Process for the production of liquid fuels from biomass" por Van den Beld et al WO 02/20699 A1

25

"Developments in direct thermochemical liquefaction of biomass 1983- 1990" por D.C.Elliott et al., Energy & Fuels 1991 , 5, 399-410

"A literature survey of intermediate products formed during the thermal aqueous degradation of cellulose" Polym. Plast. Technology. Eng 11 , (2), 127-157 (1978)

5 [0006] Pirolisis; ver referencias

"Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-Oil: A critical Review" por D.Mohan et al., Energy & Fuels 2006, 20, p 848-889

[0007] Gasificación (seguido por la síntesis de Fischer Tropsch).

10 "Chemical Processing in High-pressure Aqueous Environments - Development of Catalysts for Gassification" por D. C. Elliott et al, Ind. Eng. Chem. Res. 1993, 32, 1542-1548

[0008] Hidrólisis ácida

15 Schmidt et al "Hydrolysis of biomass material" US2002/0117167A1

[0009] Fermentación Enzimática

Ver por ejemplo la referencia: "A review of the production of ethanol from softwood" por M.Galbe et al., Biomedical and Life Sciences, vol 59, no6,

20 September 2002

[0010] La recuperación hidrotérmica (HTU) se refiere a procesos en donde la biomasa se hace reaccionar con agua líquida a temperaturas elevadas (muy por encima de 200° C) y presión (50 bar o mayor). Las altas temperaturas y presiones

que son necesarias para obtener velocidades de conversión adecuadas que hacen que estos procesos sean costosos, que requieran de equipo de alta presión especial construido con aleaciones metálicas especiales que para las plantas comerciales, son difíciles de operar y tienen tiempo de vida relativamente cortos.

5 En adición, los productos obtenidos en los procesos HTU son altamente degradados debido a la polimerización y a la formación de coque lo que tiene lugar bajo las condiciones de reacción prevalecientes. Los productos líquidos obtenidos por los procesos HTU tienden a ser altamente ácidos y corrosivos, e inestables.

10 [0011] La pirolisis se refiere en general a procesos llevados a cabo a altas temperaturas (500 a 800 °C) en la ausencia de oxígeno, o con tan poco oxígeno presente que no hay lugar a oxidación o muy poca oxidación. Los productos líquidos resultantes son de una calidad pobre, altamente degradado, y con un pH bajo, y requieren tratamiento extensivo (hidro-) tratamiento para transporte de
15 combustibles o material de alimentación de químicos.

[0012] Es deseable desarrollar un proceso para convertir biomasa bajo condiciones mucho más suaves que las que prevalecen en los procesos tradicionales HTU y de pirolisis, en parte para evitar el alto costo del equipo
20 necesario para operar bajo estas condiciones, y en parte también para evitar la degradación del producto que tiene lugar bajo estas condiciones de reacción más severas.

[0013] La gasificación de la biomasa, seguida por síntesis FT, es inherentemente
25 costosa ya que involucra un rompimiento completo del material de hidrocarburo,

seguido por una síntesis de diferentes hidrocarburos. Esta ruta involucra múltiples etapas complejas y por lo tanto es tema de procesamiento costoso.

[0014] Cualquier proceso de conversión de biomasa económico puede ser deseado mediante preservar las estructuras químicas presentes en la biomasa tanto como sea posible, al grado consistente con el objetivo de hacer combustibles líquidos. El esquema general debería ser simple y de bajo costo en capital lo mismo que de bajos costos operativos.

[0015] La fermentación enzimática es capaz de convertir solamente una porción relativamente pequeña de la celulosa disponible en la biomasa, generalmente del orden de 40%. El proceso es lento, requiriéndose a 24 horas o más por tanda y opera mejor con proporciones de sólido a líquido bajas. De acuerdo con lo anterior, el proceso debe llevarse a cabo en vasijas grandes de fermentación. Las enzimas usadas en estos procesos son costosas cuando se compara con el costo de los químicos usados en los procesos de conversión química.

[0016] La hidrólisis ácida ha sido propuesta como un precursor para la fermentación enzimática. El propósito es el de suministrar un rompimiento inicial de la (ligno-)celulosa, de modo que más de ésta esté disponible para la fermentación subsiguiente. La hidrólisis ácida se lleva a cabo bajo condiciones atmosféricas y a temperaturas por debajo de 100°C . El manejo de grandes cantidades de ácido hace este proceso poco atractivo, en particular por que el ácido debe ser o removido o neutralizado antes de la etapa de fermentación. Las sales formadas afectan adversamente el proceso de fermentación subsiguiente.

[0017] Existe una necesidad de un proceso de bajo costo que sea capaz de convertir una gran proporción de material de (ligno-) celulósicos presentes en biomasa no comestible bajo condiciones que son suaves o los suficientemente suaves para evitar altos costos en equipo y energía y/o la degradación sustancial de los productos de conversión.

[0018] La biomasa representa en general un compuesto que comprende principalmente lignina, hemicelulosa amorfa y celulosa cristalina, que son ensamblados de una forma fuertemente compacta, lo que debido a la carencia de accesibilidad es resistente a los tratamientos químicos, la impregnación, y la disolución. Es altamente deseable desarrollar medidas para disociar estos tres componentes principales del compuesto y desarrollar susceptibilidad que permitan reacciones químicas y conversiones subsiguientes. Nuestra invención suministra medios para llevar a cabo esto mediante usar un proceso de dos etapas: a) rompimiento/disociación de los componentes dentro del compuesto y sus desarrollos de susceptibilidad, b) hacer reaccionar los componentes individuales apropiadamente usando medios físicos, mecánicos, térmicos y químicos para la conversión eficiente en combustible y químicos

RESUMEN DE LA INVENCION

[0019] La presente invención se relaciona con un proceso para convertir biomasa en un combustible líquido que comprende las etapas de:

a) activar la biomasa para hacerla más susceptible a la conversión;

b) opcionalmente, agregar un disolvente;

c) parcialmente convertir la biomasa activada para formar una mezcla de material solubilizado y biomasa no convertida;

5

d) someter la biomasa no convertida de la etapa c) a un proceso de conversión.

[0020] Debido a la activación que tiene lugar en la etapa a), opcionalmente auxiliada por la adición de un disolvente (etapa b), la etapa c) puede llevarse a
10 cabo bajo condiciones suaves. Como resultado el producto obtenido en la etapa c) no está sustancialmente degradado. La biomasa no convertida en la etapa c) es sometida subsiguientemente a una segunda conversión en la etapa d). Opcionalmente, y preferiblemente, la biomasa convertida obtenida en la etapa c) es removida de la biomasa no convertida antes de que esta última se someta a
15 una segunda conversión en la etapa d). Si los productos de la conversión de la etapa c) son removidos primero, la etapa d) puede llevarse a cabo bajo condiciones más severas de la etapa c). Alternativamente, la etapa d) puede ser precedida por una segunda etapa de activación de modo que la biomasa no convertida sea más susceptible al proceso de conversión de la etapa d).

20

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0021] La Figura 1 es un diagrama esquemático de una modalidad del proceso de la presente invención.

25

[0022] La Figura 2 es un diagrama esquemático de una modalidad alternativa del proceso de la presente invención.

[0023] DESCRIPCIÓN DE LAS MODALIDADES ILUSTRATIVAS

5

[0024] La siguiente es una descripción de ciertas modalidades de la invención, dadas únicamente como ejemplo.

[0025] La presente invención se relaciona con un proceso para convertir biomasa
10 en un combustible líquido que comprende las etapas de:

- a) activar la biomasa para hacerla más susceptible a la conversión;
- b) opcionalmente, agregar un disolvente;
- c) parcialmente convertir la biomasa activada para formar una mezcla de
15 material solubilizado y biomasa no convertida;
- d) someter la biomasa no convertida de la etapa c) a un proceso de conversión.

[0026] El proceso suministra la ventaja general de requerir condiciones menos severas del proceso que, por ejemplo, de los procesos tradicionales de HTU o
20 pirolisis. De acuerdo a lo anterior, el proceso es más efectivo en costo y requiere equipos más simples y menos costosos. El proceso es también ambientalmente más aceptable, y produce productos de mayor calidad y más adecuados para la conversión en combustibles y químicos.

[0027] Las modalidades particulares del proceso suministran mezclas homogéneas e íntimas de material de biomasa con un disolvente y/o un sólido y/o un aditivo líquido que suministra ventajas para la subsiguiente conversión.

- 5 [0028] En una modalidad preferida el material de biomasa es sensibilizado. Debido a que el material sensibilizado tiene una susceptibilidad incrementada a la conversión hidrotérmica, la conversión hidrotérmica en sí misma puede llevarse a cabo a una temperatura más baja y presión más baja de lo que normalmente se emplea para este tipo de reacción.

10

[0029] Existen varias maneras en las cuales el material portador de energía con base en carbón puede ser sensibilizado antes de la etapa de conversión hidrotérmica misma.

- 15 [0030] Un proceso involucra suministrar partículas del material portador de energía con base en carbón, y recubrir estas partículas con partículas más pequeñas de un material catalítico. Las partículas recubiertas son sometidas a tratamiento térmico, durante el cual el material portador de energía se vuelve sensibilizado. Este proceso está descrito en detalle en nuestra solicitud de patente copendiente
- 20 titulada "Pretratamiento de material portador de energía con base en carbón particulado", la divulgación de la cual se incorpora aquí como referencia.

- [0031] Otro proceso para sensibilizar el material portador de energía con base en carbón es adecuado para materiales portadores de energía que contienen un
- 25 polímero de origen fotosintético. En este proceso, partículas pequeñas de un material inorgánico son embebidas dentro del material polimérico de origen

fotosintético. Este proceso se describe en detalle en nuestra solicitud de patente copendiente titulada "Método para hacer un material polimérico de origen fotosintético que comprende material inorgánico particulado", la divulgación de la cual se incorpora aquí como referencia.

5

[0032] Todavía otro proceso para sensibilizar el material portador de energía con base en carbón que comprende la etapa de poner en contacto el material portador de energía con base en carbón con productos de reacción obtenidos en la etapa b) del proceso de la presente invención. Se entiende que cuando el proceso es iniciado ningún producto de reacción está disponible todavía. Por lo tanto, en esta etapa, el material portador de energía con base en carbón puede ser sensibilizado por algún otro método. También es posible iniciar la reacción con material no sensibilizado, y llevar a cabo la etapa de conversión hidrotérmica bajo condiciones convencionales de temperatura y presión.

15

[0033] Por ejemplo, la reacción puede ser iniciada a una temperatura de hasta 370 grados centígrados, y una presión de alrededor de 200 bar, o preferiblemente con vapor supercalentado ("vapor seco"), produciendo un producto de reacción que es prácticamente adecuado para mezclarse con el material portador de energía con base en carbón para propósitos de sensibilización. Una vez que suficiente producto de reacción se ha formado para operar la reacción con un suministro continuo de material sensibilizado, las condiciones de conversión hidrotérmica pueden entonces ser cambiadas a una temperatura de menos de 300 grados centígrados y a una presión de menos de 50 bar.

25

[0034] En una modalidad adicional preferida la etapa de sensibilización a) comprende la etapa de someter el material portador de energía a un cambio de pH de por lo menos 4 unidades de pH. En una modalidad, el cambio de pH es producido primero exponiendo el material portador de energía con base en carbón a un pH de menos de 6, e incrementando el pH a más de 8, con la condición de que el cambio en pH sea por lo menos 4 unidades pH. Por ejemplo, si el pH ácido es 6, el pH es incrementado a por lo menos 10; se el pH ácido es 5, el pH es incrementado a por lo menos 9; etc.

[0035] En una modalidad alterna el cambio de pH es producido primero exponiendo el material portador de energía con base en carbón a un pH de más de 8, y disminuyendo el pH a menos de 6, con la condición de que el cambio en pH sea de por lo menos 4 unidades. Por ejemplo, si el pH alcalino es 8, el pH es disminuido a 4 o menos; si pH alcalino es 9, el pH es disminuido a 5 o menos; etc.

[0036] En una modalidad particularmente preferida el cambio de n pH comprende las etapas de primero exponer el material portador de energía con base en carbón a un pH de menos de 3, e incrementar el pH a más de 6.

[0037] Convenientemente, el cambio de pH es producido por adiciones respectivas al material portador de energía con base en carbón de una solución acuosa de un ácido o una base. Ácidos adecuados incluyen ácidos minerales, en particular ácidos minerales fuertes tales como por ejemplo ácido clorhídrico, ácido nítrico, y ácido sulfúrico. Ácidos orgánicos también son adecuados, en particular ácidos orgánicos como son producidos en la conversión hidrotérmica subsiguiente del material portador de energía, debido a su abundancia de disponibilidad en el sitio

en donde el proceso se lleva a cabo, y su compatibilidad con las otras etapas del proceso.

[0038] Las bases adecuadas incluyen materiales inorgánicos, en particular
5 materiales inorgánicos no costosos tales como potasio, cenizas de soda, soda cáustica y cal.

[0039] Las adiciones subsiguiente de un ácido y una base (o una base y un ácido) para el material portador de energía resulta en la presencia de una sal. En general
10 la sal no interfiere con la reacción de conversión hidrotérmica subsiguiente. La conversión hidrotérmica típicamente resulta en la formación del producto líquido que comprende una fase rica en agua y una fase rica en hidrocarburos, con virtualmente toda la sal presente en la fase rica en agua. La sal puede ser recuperada de la fase rica en agua mediante cualquier técnica adecuada.

15

[0040] En una modalidad preferida la sal está embebida en el material portador de energía con base en carbón en la forma de pequeños cristales. Esto se hace mediante cambiar las condiciones tales como que la sal presente en la solución se precipita. En general, es indeseable depositar cristales de sal sobre la superficie
20 exterior de las partículas del material portador de energía. Por lo tanto, el líquido en exceso es drenado primero, dejando el material portador de energía enjuagado con una solución de sal. Luego, las condiciones son cambiadas para causar la precipitación de la sal dentro de las partículas del material portador de energía. Este cambio de condiciones puede ser cualquier cosa que cause precipitación de
25 la sal específica, y puede influir, por ejemplo un cambio en temperatura, un cambio

53

en pH, la evaporación del disolvente (que, en la mayoría de los casos, es agua), y combinaciones de tales medidas.

[0041] Los cristales de sal embebidos dentro de las partículas del material portador de energía tienden a romper y abrir estas partículas, contribuyendo así a la sensibilización requerida del material portador de energía a un tratamiento hidrotérmico posterior.

[0042] En una modalidad alterna la biomasa es pretratada como sigue en un proceso que

[0043] comprende las etapas de:

a) suministrar el material de biomasa en forma particulada;

b) preparar una pasta del material de biomasa particulado y un disolvente;

c) introducir dentro de la pasta un material inorgánico particulado insoluble;

[0044] Adecuadamente la fuente de material polimérico es una forma de desperdicio de agricultura o de bosque. Ejemplos se incluyen el bagazo, la pulpa de remolacha de azúcar, la paja cortada, las cáscaras de algodón, los pelos del maíz, la espata del maíz, viruta de la madera, serrín, la corteza del árbol, las grasas y similares.

[0045] Para el proceso de la invención el material polimérico es suministrado en forma particulada, preferiblemente con un diámetro de partícula medio de menos

de 3 mm, preferiblemente en el rango entre 0.1 a 1 mm. En general este material particulado es preparado de partículas más grandes mediante técnicas tales como molido, pulverización, y similares. Sin embargo, se ha encontrado que el proceso de la presente invención es adecuado para uso con material polimérico particulado relativamente amplio, de modo que esta etapa de reducción de tamaño de partícula puede ser omitida. Por ejemplo, virutas de madera como las producidas cuando los árboles son cortados con una sierra de cadena pueden ser usados en este proceso sin una reducción del tamaño de partícula adicional.

10 [0046] El material polimérico particulado es mezclado con un disolvente para formar una pasta. El mezclado puede llevarse a cabo en cualquier mezclador adecuado, tal como un mezclador helicoidal, un impulsador, un mezclador a tornillo, y similares. Puede ser deseable emplear una forma de mezclado de alto corte.

15

[0047] Como es deseable operar a bajo costo, en muchos casos el agua es el disolvente preferido. Sin embargo, otros disolventes pueden ser disponibles a bajo costo de otras etapas del proceso de conversión. Por ejemplo, si el proceso de la presente invención es integrado con un proceso de fermentación, el etanol puede estar disponible de manera abundante a bajo costo. También, el producto de reacción del proceso de la presente invención comprende una fase líquida, que puede ser separada en una fase acuosa y una fase orgánica. La fase acuosa comprende agua y compuestos orgánicos solubles en agua. Esta fase acuosa puede ser usada como el disolvente para hacer la pasta de la etapa b), con o sin remoción previa de los compuestos orgánicos contenidos allí.

20

25

[0048] El material inorgánico insoluble, el cual es introducido dentro de la pasta en la etapa c), es preferiblemente un material alcalino. Aún más preferido son los materiales en capas, o las formas tratadas térmicamente de materiales sin capas

- 5 [0049] El material en capa es seleccionado del grupo que consiste de esmectitas, arcillas aniónicas, sales de hidroxí en capas, y mezclas de éstos. Altamente preferidos son el Mg- Al y la arcilla aniónica Ca-Al.

- 10 [0050] Los materiales de capas térmicamente tratados son materiales de capa seleccionados del anterior grupo que han sido tratados térmicamente a una temperatura en el rango de entre 300-900° C.

- 15 [0051] Las partículas que contienen el material en capas (tratados térmicamente) pueden comprender adicionalmente otros materiales. Ejemplos de tales otros materiales son componentes catalizados convencionales tales como sílice, alúmina, aluminosilicatos, zirconio, titanio, boria, caolín, caolín blanqueado con ácido, caolín desaluminado, bentonita, (modificada o dopada), fosfato de aluminio, zeolitas (por ejemplo zeolita X, Y, REY, USY, RE-USY, o ZSM-5, zeolita beta, silicalitos), fosfatos (por ejemplo meta o pirofosfatos), disolventes, rellenos, y
- 20 combinaciones de éstos.

- [0052] Preferiblemente, las partículas también contienen metales como W, Mo, Ni, Co, Fe, V, y/o Ce. Tales metales pueden introducir una función de hidrotratamiento dentro de las partículas (especialmente W, Mo, Ni, Co, y Fe) o mejorar la remoción
- 25 de las especies que contienen azufre y/o nitrógeno (Zn, Ce, V).

[0053] Las partículas pueden ser un gasto de catalizador FCC (residual) que contiene el material en capas (térmicamente tratado). Esto debería ser muy ventajoso, ya que involucra la reutilización de material de desperdicio. El catalizador de gasto puede ser molido por pulverización en partículas más pequeñas, incrementando así su dispersibilidad.

[0054] Las partículas sólidas que contienen el material en capa (térmicamente tratado) preferiblemente tienen una alta accesibilidad, siendo así menos vulnerable al bloqueo durante el proceso.

[0055] El material inorgánico particulado adecuadamente tiene un diámetro medio de partícula en el rango entre 1 a 500 micrómetros, preferiblemente entre 10 a 150 micrómetros.

[0056] Los siguientes son ejemplos de materiales en capas específicos adecuados para uso en el proceso presente

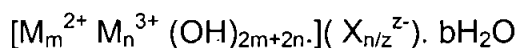
[0057] Esmectita

Las esmectitas son los minerales de arcilla 2:1 que llevan una carga de matriz y expandida de forma característica cuando son solubles en agua y en alcoholes. Las capas son cargadas negativamente. Entre las capas, los cationes son hospedados. Ejemplos de esmectitas son la montmorillonita y saponita, en donde las esmectitas contienen Mg-, Al-, y Si-.

[0058] Las esmectitas de ocurrencia natural o preparada sintéticamente pueden ser usada. Un método para preparar esmectitas que contienen Mg-, Al-, y Si-se describe en la WO 01/12319. El tratamiento térmico, por ejemplo la calcinación a 5 temperaturas en el rango entre 300- 900°C, lleva a la formación de arcilla de esmectita activadas.

[0059] Arcilla Aniónica

10 Las arcillas aniónicas son estructuras en capas que corresponden a la fórmula general



En donde M^{2+} es un metal divalente, M^{3+} es un metal trivalente, m y n tienen un valor tal que $m/n=1$ a 10, preferiblemente 1 a 6 y b tiene un valor en el rango entre 15 0 a 10, generalmente un valor entre 2 a 6, y frecuentemente un valor de alrededor de 4. X es un anión con valencia z, tal como CO_3^{2-} , OH^- , o cualquier otro anión normalmente presente en las intercapas de las arcillas aniónicas. Es más preferible que m/n debe tener un valor entre 2 a 4, más particularmente un valor cercano a 3.

20

[0060] En el estado de la técnica, las arcillas aniónicas también se han llamado hidróxidos de doble capa y materiales similares a hidrotalcita.

[0061] Las arcillas aniónicas tienen una estructura de cristal que consiste de capas 25 cargadas positivamente construidas de combinaciones específicas de hidróxido de

metal entre los cuales hay aniones y moléculas de agua. La Hidrotalcita es un ejemplo de una arcilla aniónica de ocurrencia natural en la cual Al es el metal trivalente, Mg es el metal divalente, y carbonato es el anión predominante presente. La Meixnerita es una arcilla aniónica en la cual Al es el metal trivalente, Mg es el metal divalente, y hidroxilo es el anión predominante presente.

[0062] En arcillas aniónicas similares a hidrotalcita la capas principales similares a brucita se construyen de octahedra alternante con intercapas en las cuales las moléculas de agua y los aniones, más particularmente iones de carbonato, están distribuidos en capas pueden contener aniones tales como NO_3^- , OH^- , Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , BO_3^{2-} , MnO_4^- , HGao_3^{2-} , HVO_4^{2-} , ClO_4^- , BO_3^{2-} , aniones en pilares tales como $\text{V}_{10}\text{O}_{28}\text{S}^{6-}$ y $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, monocarboxilatos tales como acetato, dicarboxilatos tales como oxalato, sulfonato de alquilo tales como sulfonato de laurilo.

15

[0063] Luego del tratamiento térmico a una temperatura por encima de 200°C , las arcilla aniónicas son transformadas en lo que se llaman soluciones sólidas, es decir óxidos mezclados que son re-hidratables en arcillas aniónicas. A temperaturas más altas, por encima de cerca de 800°C , las estructuras tipo espinel son formadas. No hay rehidratables en arcillas aniónicas.

20

[0064] La arcilla aniónica tratada térmicamente que puede estar presente en las partículas sólidas para ser usadas en el proceso de la presente invención pueden ser una solución sólida o un material tipo espinel.

25

[0065] Para los propósitos de la presente invención diversos tipos de arcillas aniónicas (tratadas térmicamente) son adecuadas. Ejemplos de metales trivalentes adecuados (M^{3+}) presentes en la arcilla aniónica (térmicamente tratada) incluye Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Bi^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Sc^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , y combinaciones de
5 estos. Los metales divalentes adecuados (M^{2+}) incluyen Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Mo^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Sr^{2+} , Cu^{2+} , y combinaciones de estos. Especialmente las arcillas aniónicas preferidas son arcillas aniónicas de Mg-Al y Ca-Al.

[0066] Las arcillas aniónicas adecuadas pueden ser preparadas por cualesquier
10 procesos conocidos, ejemplos son las coprecipitación de sales de metal divalente y trivalente solubles y reacciones y pastas, y reacciones entre compuestos de agua divalente insoluble y compuestos de metal trivalente, por ejemplo óxidos, hidróxidos, carbonatos e hidroxicarbonatos. El ultimo método suministra una vía más barata para las arcillas aniónica.

[0067] Sales de Hidróxido en Capas

Las sales de hidróxido metálico (LHS) se distinguen de las arcillas aniónicas en que estas son construidas de metales divalente solamente, mientras que los
20 hidróxidos de doble capa son contruidos tanto de metal divalente como de metal trivalente.

[0068] Un ejemplo de un LHS es una sal hidroxide de un metal divalente de acuerdo con la siguiente fórmula idealizada: $[(Me^{2+}, M^{2+})_2(OH)_3]^+(X^{n-})_{1/n}]$, en donde Me^{2+} y
25 M^{2+} pueden ser iones de metal divalente iguales o diferentes y X^{n-} es un anión diferente a OH^- . Otro ejemplo de LHS tiene la fórmula general $[(Me^{2+},$

$M^{2+})_5(OH)_8]^{2+}(X^{n-})_{2/n}]$, en donde Me^{2+} y M^{2+} pueden ser iones de metal divalente iguales o diferentes y X es un anión diferente a OH^- .

[0069] Si el LHS contiene dos metales diferentes, la proporción de las cantidades relativas de los dos metales puede ser cercana a 1. Alternativamente, esta proporción puede ser mucho mayor, significando que uno de los metales predomina sobre el otro. Es importante apreciar que estas fórmulas son ideales y que en la práctica de estructura general será mantenida, aunque el análisis químico puede indicar composiciones que no satisfagan la fórmula ideal.

[0070] Ejemplos de sales hidroxí en capas con un tipo de metal son las Zn- LHS (por ejemplo $Zn_5(OH)_8(X)_2$, $Zn_4(OH)_6X$, $Zn_5(OH)_6(X)_2 \cdot 2H_2O$, $Zn_3(OH)_4(X)_2$), Co-LHS (por ejemplo $Co_2(OH)_3X$, Ni-LHS (por ejemplo $Ni_2(OH)_3X$), Mg-LHS (por ejemplo $Mg_2(OH)_3X$), Fe-LHS, Mn-LHS, y La-LHS ($La(OH)_2NO_3$). Ejemplos de sales de hidroxí en capa que comprende dos o más tipos diferentes de metales son la Zn-Cu LHS, Zn-Ni LHS, Zn-Co LHS, Fe-Co LHS, Zn-Mn LHS, Zn-Fe LHS, Ni-Cu LHS, Cu-Co LHS, Cu-Mg LHS, Cu-Mn LHS, Fe-Co LHS, Ni-Co LHS, Zn-Fe-Co LHS, Mg-Fe-Co LHS, y Ni-Cu-Co LHS. Las sales hidroxí en capas especialmente preferidas son Zn-Mn LHS y Zn-Fe LHS.

[0071] Ejemplos de aniones de intercalación adecuados X^{n-} son NO_3^- , OH^- , Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , BO_3^{2-} , MnO_4^- , $HGaO_3^{2-}$, HVO_4^{2-} , Cl_4^- , BO_3^{2-} uniones pilares tales como $V_{10}O_{28}^{6-}$ y $Mo_7O_{24}^{6-}$, monocarboxilatos tales como acetato, dicarboxilatos tales como oxalatos, sulfonatos de alquilo tales como sulfonato de laurilo.

[0072] Los LHS intercambiados con (bi) carbonatos o aniones orgánicos suministra la ventaja de que luego de la calcinación, el anión se descompondrá, incrementado así la porosidad y el área superficial del LHS.

5 [0073] Métodos adecuados para la preparación de sales hidroxí en capas involucran la reacción de un óxido de metal con una sal de metal disuelto (ver Inorg. Chem. 32 (1993) 1209-1215) y la co-precipitación desde soluciones de sales de metal (ver J. Solid State Chem. 148 (1999) 26-40 y J. Mater. Chem. 1 (1991) 531-537). Después de la preparación del LHS, los aniones intercapa
10 pueden ser intercambiados si se desea, por un procedimiento de intercambio de ión regular.

[0074] Luego del tratamiento térmico de un LHS a una temperatura por encima de 300°C, los óxidos de metal o los óxidos de metal mezclados son formados.

15

[0075]

[0076] Un proceso alternativo involucra el uso de una extrusora y/o un amasador. El amasar es muy adecuado para suministrar un mezclado homogéneo e íntimo y
20 permite que las reacciones tengan lugar, mientras que la extracción suministra un tratamiento mecánico de alto corte de los materiales los que ayuda a la disolución de los compuestos de biomasa y facilita el transporte de los materiales. Se prefiere en particular el uso de una extrusión a tornillo aquí, porque este permite la operación a altas presiones sin requerir equipo costoso.

25

[0077] Se entenderá que la etapa de mezclado puede ser combinada con el proceso de reducción del tamaño de partícula del material de biomasa. Por ejemplo, un molido de bolas o triturado de la biomasa en la presencia de material sólido particulado resultara en una mezcla íntima de biomasa y del material sólido
5 particulado.

[0078] Enfocándose ahora en el uso de un extrusor y/o amasador para el propósito de activar la bioma, es posible operar el proceso a temperatura creciente. Muchos extrusores a tornillo están provistos con un manto de calentamiento mediante el
10 cual el vapor o el aceite calentado pueden ser circulados. También es posible inyectar vapor dentro de las boquillas provistas en localizaciones predeterminadas del barril. La inyección de vapor suministra un efecto combinado de calentar la biomasa y agregar un disolvente (agua).

15 [0079] La presión al interior de la extrusora está determinada por la viscosidad de la masa dentro de la extrusora, el diseño del tornillo dentro de la extrusora (por ejemplo, un tornillo con paso ahusado suministra una presión mayor que un tornillo con paso constantes), y el diseño de la placa perforada en la salida de la extrusora. La presión de retorno provista para esta placa es una función de la
20 cantidad de área abierta en relación con la cantidad del área cerrada, con proporciones inferiores de área abierta / área cerrada que suministra una presión inversa mayor.

[0080] Si una sola pasada por una extrusora no suministra un mezclado suficiente,
25 dos o más extrusoras pueden ser provistas en serie, o el material puede ser sometido a dos o más pasadas por una extrusora. Similarmente, la capacidad de

una planta puede ser incrementada fácilmente mediante operar dos o más extrusoras en paralelo.

[0081] disolventes adecuados para uso en la etapa b) incluyen agua, alcoholes (en particular etanol y glicerol), bioaceites u otros productos de la conversión subsiguiente de la biomasa, ácidos líquidos, soluciones acuosas de ácidos y base, CO₂, y similares. El agua es el disolvente preferido en la mayoría de las aplicaciones, debido a su disponibilidad, bajo costo, y facilidad de manejo. Los líquidos que son producidos durante la conversión subsiguiente de la biomasa también están disponibles fácilmente y pueden ser preparados por esa razón.

[0082] Los materiales sólidos adecuados para uso en la etapa a) incluyen ácidos y bases sólidos, sales, minerales, arcillas, materiales en capa, y similares. Los materiales sólidos que tienen propiedades catalíticas son los preferidos. Ejemplos incluyen óxidos de metal, hidróxido de metal, óxidos de tierras alcalinas y óxidos alcalinos, hidróxidos, carbonatos, carbonatos de hidroxilo, materiales similares a hidrotalcita, etc. Se ha notado anteriormente, que puede ser deseable agregar varios materiales sólidos a la biomasa, o una combinación de uno o más materiales sólidos y uno o más disolventes.

20

[0083] Cuando se amasa y/o se muele la biomasa con un material particulado inorgánico sólido puede ser posible formar un cocrystal de un componente cristizable de la biomasa (por ejemplo, celulosa) y el material inorgánico. La formación de tal cocrystal puede ser confirmada por un patrón XRD que muestra una estructura de cristal que es diferente de aquella del material de partida de la biomasa y diferente también de la estructura de cristal del material inorgánico. (Ver

25

referencia: Cheni Commun., 2002. 2372 - 2373. "Mechanochemistry and co-crystal formation: effect of solvent on reaction kinetics", Nsng Shan, Fumio Toda and William Jones)

- 5 [0084] Similarmente, es posible agregar precursores de sólidos inorgánicos, y causar que ellos se solidifique o aún cristalicen durante el proceso de mezclado. Por ejemplo, ciertos sólidos inorgánicos pueden ser precipitados en solución en respuesta a un incremento en la temperatura o un cambio en el pH. Un incremento en la temperatura puede ser efectuado en el amasador mediante calentar el barril,
- 10 o mediante inyectar vapor. Un cambio en el pH puede ser efectuado mediante inyecta una solución de un ácido o una base. Similarmente, los materiales amorfos puede ser causados que cristalicen mediante incrementar la temperatura de la mezcla.
- 15 [0085] Como se mencionó anteriormente, la adición del disolvente es opcional. Por ejemplo, en muchos casos el agua es el disolvente de escogencia. Muchas formas de biomasa no comestible contienen suficientes cantidades de agua para el propósito presente, obviando la necesidad de agregar disolvente adicional. Puede ser deseable remover el agua durante la etapa de activación. Esto puede por
- 20 ejemplo llevarse a cabo mediante calentar la biomasa a una temperatura por encima de 100 °C, y dejar libre el vapor mediante válvulas de presión localizadas a lo largo del barril del extrusor, si se uso un extrusor en el proceso.

- [0086] En muchos casos la etapa de conversión c) comienza mientras la biomasa
- 25 activada todavía está siendo procesada en el amasador o la extrusora o ambos. Si este proceso no es completado en el amasador, la biomasa activada puede ser

procesada adicionalmente en un segundo amasador, o puede ser sometida a una segunda pasada por el primer amasador. Alternativamente, la biomasa puede ser transferida a un procesador diferente para completar la etapa c). Un ejemplo adecuado de tal procesador es una prensa de filtro que puede ser operada en

5 condiciones deseables de temperatura y presión.

[0087] Se prefiere altamente que los productos líquidos resultantes de la etapa de conversión c) sean separados de la biomasa no convertida. El propósito de esta separación es dos veces. Primero, se reduce la masa del material que requiere ser

10 sometido a conversión adicional en la etapa d), lo que hace de la operación de la etapa d) más eficiente. Segundo, se evita someter los productos de conversión líquido a líquido de la etapa c) a un proceso de conversión subsiguiente, evitando una degradación de este producto líquido mediante tal proceso adicional.

15 [0088] En una modalidad específica, parte de la primera conversión tiene lugar en una prensa de filtro bajo condiciones de temperatura y presión incrementadas. Esto puede ser llevado a cabo al cargar la biomasa activada en una prensa filtro, e inyectar vapor para incrementar tanto la temperatura como la presión. Después que se termina esta primera etapa de conversión la prensa filtro se despresuriza

20 sobre un medio de filtro, tal como un filtro de tela o una tamiz, y el producto de reacción es separado en la corriente de filtrado líquido y una torta de filtro. La corriente líquida comprende disolvente y producto de conversión líquido, lo mismo que partículas finas de biomasa no convertidas. La torta de filtro comprende biomasa no convertida, disolvente retenido, y producto de reacción líquido.

[0089] Como se utiliza aquí, el término "biomasa no convertida" se refiere a biomasa que no ha sido convertida a un producto líquido en la etapa c). El término incluye el material de biomasa que no ha sido sometido a ninguna conversión química. El término también incluye biomasa que ha sido sometida a alguna conversión, pero insuficiente para formar un líquido. Por ejemplo, la celulosa puede haber sido convertida a celulosa de peso molecular promedio inferior, pero todavía sigue siendo sólida. Esto se consideraría "biomasa no convertida" dentro del significado de este término como se unas aquí. Tal material puede bien ser una "biomasa no convertida activada" si su peso molecular es reducido y/o su estructura macro y/o micro ha cambiado, de una manera que la hace más susceptible para la conversión a un producto líquido en la etapa d).

[0090] En la alternativa el líquido puede ser separado de los sólidos remanentes mediante nanofiltración o separación por membrana. En lugar de una técnica de filtración se puede utilizar una separación extractiva.

[0091] La biomasa no convertida de la etapa c) contiene el componente de biomasa que algunas veces se llama "celulosa recalcitrante". Esto es parte de la celulosa que no es convertida fácilmente bajo condiciones suaves. Dependiendo de la fuente de biomasa, esta celulosa recalcitrante puede ser predominantemente lignina, o celulosa cristalina o ambos.

[0092] La celulosa no convertida está sometida a un segundo proceso de conversión en la etapa d). Si el producto de conversión líquido de la etapa c) es removido de la biomasa no convertida antes de la etapa d), esta segunda conversión puede llevarse a cabo bajo condiciones más severas que la primera

conversión, sin el riesgo de degradación de los productos de reacción ya formados. Por ejemplo, la biomasa no convertida puede ser sometida a un proceso convencional HTU o pirolisis.

5 [0093] En una modalidad preferida del proceso de la presente invención, la biomasa no convertida es activada antes de la etapa d) de modo que la etapa d) puede ser llevada a cabo bajo condiciones menos severas que los procesos del estado de la técnica de HTU y de pirolisis. En muchos casos la biomasa no convertida de la etapa c) ya está activada, por ejemplo debido a que los materiales
10 particulados inorgánicos agregados en la etapa a) se han llevado con la biomasa no convertida hasta la etapa d). La biomasa no convertida puede también ser activada como resultado de una conversión parcial en la etapa c), insuficiente para volver líquida la biomasa, pero suficiente para hacerla más susceptible a una conversión adicional.

15

[0094] Cualquier proceso de conversión es adecuado para uso en la etapa d). El HTU y pirolisis han sido ya mencionados; deseablemente, estos procesos son conducidos bajo condiciones tan suaves como la activación de la biomasa lo permita. La gasificación puede ser una opción deseable, por ejemplo para crear
20 combustible gaseoso que cumpla los requerimientos de calor del proceso general. En algunos casos la biomasa no convertida activada puede ser convertida en etanol mediante fermentación enzimática.

[0095] En la mayor parte de los casos, ambas etapas c) y d) produce una mezcla
25 de compuestos derivados de biomasa líquida, llamados conjuntamente como "bioaceite". Este bioaceite puede ser convertido a aceites de transporte líquidos

adecuados en procesos de refinería modificados tal como craqueo catalítico fluido, hidroconversión, conversión térmica, y similares. En estos procesos el bioaceite puede ser el único material de partida, o puede ser mezclado con materiales de partida con base en aceites crudos convencionales.

5

[0096] En otra modalidad la etapa de activación a) es conducida en un conjunto de amasador/extrusora en la presencia de un sólido inorgánico, por ejemplo un óxido o hidróxido de metal de tierra alcalina o metal alcalino, y el producto de la etapa c) es tratado hidrotérmicamente en la etapa d). El material inorgánico que es
10 mezclado homogéneamente en la etapa a) / etapa b) es más efectivamente dispersado y presente en las etapas c) y/o d) en contacto íntimo con la biomasa no convertida, resultando en una conversión eficiente. Dichos sólidos pueden poseer propiedades catalíticas que mejoran adicionalmente el proceso de conversión.

15 [0097] En otra modalidad el aditivo inorgánico introducido en la etapa a) puede simplemente ser un medio de transferencia de calor, como por ejemplo arena, arcilla o un mineral o tierra, que puede tener también propiedades catalíticas. En este caso el producto de la etapa c) puede ser sometido a un proceso de conversión por pirolisis. La ventaja de este proceso es que aquí el medio de
20 transferencia de calor está en contacto cercano e íntimo con la biomasa en una forma dispersada.

[0098] En otra modalidad la activación en la etapa a) puede involucrar la adición de un ácido o de una base, que, auxiliados por la aplicación de calor y/o vapor,
25 romperán la estructura compacta del compuesto de biomasa, haciéndola más

susceptible a una conversión subsiguiente, por ejemplo, mediante hidrólisis ácida y/o conversión enzimática.

[0099] En otra modalidad la biomasa en la etapa a) que contiene agua y
5 opcionalmente un aditivo es calentada por encima de 100 °C, mientras que es tratada mecánicamente, de modo que se le permite al agua evaporarse.

[00100] En otra modalidad, la biomasa es procesada mecánicamente en la presencia de otros materiales carbonáceos tales como carbón, lignita, arenas de
10 alquitrán y pizarra en la etapa a) y la etapa b) opcionalmente con la adición de aditivos, seguido por gasificación de los materiales no convertidos.

[00101] En otra modalidad los cuerpos formados producidos en la etapa a), b) y/o c) que contienen opcionalmente un aditivo pueden ser tratados térmicamente para
15 causar la disolución adicional de la biomasa y subsiguientemente tratarla con enzimas.

[00102] En otra modalidad los cuerpos formados producidos en la etapa a), b) y/o c) que contienen opcionalmente un aditivo pueden ser tratados hidrotérmicamente
20 para causar la disolución adicional de la biomasa, y subsiguientemente tratarla con enzimas.

[00103] En otra modalidad la biomasa es mezclada íntimamente con un aditivo en un molino de bolas, moliendo los componentes juntos para formar la biomasa
25 activada. Opcionalmente se puede agregar un disolvente líquido.

[00104] En otra modalidad la biomasa es molida con un aditivo en un lecho fluidizado y/o vertido. Opcionalmente se puede agregar un disolvente líquido.

[00105] En otra modalidad la biomasa no convertida de la etapa c), que en
5 muchos casos parece ser el componente de celulosa cristalina fibroso de la biomasa recubierto con un aditivo, es convertido en parafinas adecuadas para combustibles diesel.

[00106] En otra modalidad la celulosa cristalina fibrosa recubierta con un aditivo
10 catalíticamente activo es convertida en diesel, de acuerdo con o de manera similar al esquema de reacciones según se sugiere por Huber et al., ver: G.W. Huber, J.N. Chheda, C.J. Barrett, J.A. Dumesic, Science 308 (2005) 1446.

[00107] En otra modalidad la biomasa no convertida de la etapa c), que
15 frecuentemente parece ser la celulosa cristalina fibrosa recubierta con un aditivo, es convertida en materiales adecuados para papel, cartón o materiales de construcción.

[00108] En otra modalidad el material no convertido (principalmente celulosa
20 cristalina) es convertido a un combustible de transporte mediante reformar la fase acuosa como se sugirió por Huber et al., ver: G.W. Huber, J.N. Chheda, C.J. Barrett, J.A. Dumesic, Science 308 (2005) 1446.

[00109] En otra modalidad el material solubilizado es convertido a un combustible
25 de transporte mediante reformar la fase acuosa como se sugirió por Huber et al., ver: G.W. Huber, J.N. Chheda, C.J. Barrett, J.A. Dumesic, Science 308 (2005) 1446.

f1

[00110] En otra modalidad el material no convertido de la etapa b y/o c) es sometido primeramente a energía electromagnética y/o de ultrasonido, opcionalmente en la presencia de un disolvente polar tal como etano. Luego de este tratamiento el material así activado es convertido mediante cualquiera de los medios anteriores.

[00111] En otra modalidad el material no convertido de la etapa b y/o c), que comprende un material susceptible a la absorción de radiación electromagnética es sometido primero a la electromagnética opcionalmente en la presencia de un disolvente polar tal como etanol. Luego de este tratamiento el material así activado es convertido mediante cualquiera de los medios anteriores.

En otra modalidad el material no convertido de la etapa b y/o c) es sometido primeramente a mezclado íntimo con un aditivo, opcionalmente en la presencia de un disolvente tal como etanol. Luego de este tratamiento el material así activado es convertido mediante cualquiera de los medios anteriores.

[00112] Así, la invención ha sido descrita con referencia a ciertas modalidades discutidas anteriormente. Podrá reconocerse que estas modalidades son susceptibles de varias modificaciones y formas alternativas bien conocidas por aquellos versados en la técnica.

[00113] **Ejemplo 1**

[00114] Polvo de un aserradero fue preparado mediante aserrar repetidamente una pieza de madera de construcción con una sierra circular. Juzgado por la

42

apariencia las partículas de polvo de aserradero tenían predominantemente una forma similar a barrilla y tenían una dimensión de partícula más grande promedio de alrededor de 1 - 2 mm, y una dimensión de partícula más pequeña de alrededor de 0.5 mm.

5

[00115] Se llevaron a cabo experimentos en tubos de ensayo de vidrio de 2 ml capaces de soportar presiones que exceden los 10 bar. Los tubos de ensayos fueron provistos con tapones de baquelita, que estaban equipados con medidores de presión para monitorear la presión al interior de los tubos de ensayo. Los tubos de ensayo estaban provistos con agitadores magnéticos y fueron calentados en un baño de aceite. En todos los experimentos el baño de aceite se mantuvo a 180 °C. La presión al interior de los tubos de ensayo era de 10 bar, correspondiente con una temperatura 180 °C.

10

15 [00116] Hidrotalcita ("HTC") de Aldrich, que es hidroxicarbonato de aluminio magnesio de la fórmula $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$, número CAS 11097-59- 9, fue calcinado en aire durante 1 hora a 650 °C.

[00117] En uno de los tubos de ensayo de 2 ml se pesaron 90 mg del polvo de aserradero, 21 mg de HTC calcinado, y 1390 mg H₂O destilada. La mezcla fue calentada a 180 °C bajo agitación durante 1 hora (muestra B1).

20

[00118] En un ejemplo comparativo una muestra separada de polvo de aserradero de la misma fuente fue calentada en agua destilada, bajo agitación, durante 1 hora 180 °C, en la ausencia de HTC o de cualquier otro aditivo (muestra A2).

25

73

[00119] En un segundo ejemplo de acuerdo con la invención una muestra no calcinada (21 g) de HTC fue mezclada en pasta con 89 mg de polvo de aserradero 1440 mg de agua destilada, y se calentó bajo agitación a 180 °C durante 1 hora (muestra B2).

5

[00120] las muestras de polvo de aserradero tratado fueron juzgadas visualmente en cuanto al porcentaje de licuefacción, y se comparo bajo un microscopio óptico con un una muestra de polvo de aserradero virgen (muestra A1)

10 [00121] Los resultados se compila en la siguiente tabla:

Muestra	% de Licuefacción	Observación
A1	0%	Referencia
A2	<10%	No hubo cambios observable; la estructura de las fibras y células igual a la muestra A1
A1	Aproximadamente 40%	Células de madera habían desaparecido; solamente aquí allá había desperdicios de células aisladas todavía visibles.
A2	>10%,<40%	Las partículas de HTC aparentemente hidrófobas; efecto menos pronunciado que en B1; algún material células ha sido destruido pero células intactas todavía están presentes.

[00122] Los resultados indica que los componentes de hemicelulosa y lignina de las partículas de polvo de aserradero fueron licuificadas completamente en el experimento B1, pero que la mayoría de la celulosa cristalina permaneció sólida. La muestra de hidrotalcita no calcinada (experimento B2) era aparentemente hidrófoba. Las partículas pueden haber sido recubiertas con un material orgánico,

15

tal como ácido esteárico, que frecuentemente se hace para hacer que las partículas sean compatibles con material polimérico sintético. La calcinación hizo que la hidrotalcita fuera más efectiva porque el material era hidrofílico después de la calcinación. En adición, la calcinación se sabe que produce materiales en capas
5 tales como HTC más activo catalíticamente.

[00123] Los experimentos son repetidos con partículas de caolín, bentonita, montmorillonita, Zn-LHS, y ZnO/FeO de óxido de metal mezclados, respectivamente. Similarmente los resultados son obtenidos.

10

[00124] **Ejemplo 2**

[00125] Material de biomasa hecho de madera de pino blanco molida a un tamaño de partícula promedio de 500 micrómetros es dispersada en una solución que
15 contiene $Mg(NO_3)_2$ y $Al(NO_3)_3$. La proporción molar de Mg/Al para esta solución es 3. La parte resultante es agitada durante treinta minutos para permitir la máxima penetración de la solución dentro de las partículas de madera. La solución en exceso es drenada y el material de biomasa húmedo resultante es re-empastado en solución de hidróxido de sodio de modo que el pH final está entre 9 a 10.

20

[00126] La pasta resultante es dividida en dos porciones. La primera porción es envejecida a 85°C durante seis horas. La segunda porción es envejecida a 180°C durante una hora.

25 [00127] Las pastas resultantes son filtradas y secadas

[00128] La presencia de una mezcla de celulosa cristalina y HTC es confirmada por difracción de rayos X en ambas muestras con un tratamiento a mayor temperatura que muestra mayor cristalinidad.

- 5 [00129] La descomposición térmica de estas muestras se lleva a cabo usando un termobalance Mettler- Toledo TGA/SDTA851e. Las muestras (10-15 mg) son colocadas en una copa de alumina (70 ml) y calentadas desde 25 a 700°C con una velocidad de calentamiento de 5°C min⁻¹ bajo flujo de Ar (Argon) (30 ml/min).
- 10 [00130] Las curvas DTG son calculadas desde las curvas de peso versus temperatura. La pérdida total de peso es determinada como la diferencia entre el peso inicial (a 25 °C) y el restante a (600 °C) de la muestra. En el caso de la pérdida de peso total de la mezcla de bio-material-catalizador se determina mediante restar la cantidad de catalizador del peso inicial y restante asumiendo
- 15 que el catalizador no cambia durante el experimento.

[00131] La pérdida de peso para las dos muestras que contienen HTC in-situ de cerca de 5 a 10% mayor que en la madera no tratada, mientras que la descomposición de estas muestras de madera se inicia a una temperatura más

20 baja que la de la madera no tratada.

[00132] **Ejemplo 3**

[00133] Viruta de madera de pino blanco son pulverizados inicialmente con un

25 mezclador mecánico durante 5 min para reducir el tamaño de partícula alrededor de 5 mm. Este material de madera es molido en húmedo (15 % en peso de pasta con base en el peso de madera) junto con polvo de magnesita natural bruta (la

proporción de madera a magnesita 10:2) en un molino de alta energía planetario (Puverisette 6) durante tres horas. La pasta es secada a 100°C.

[00134] La presencia de la fase inorgánica, $MgCO_3$ junto con celulosa es confirmada por difracción de rayos X.

[00135] Usando el mismo método descrito en el ejemplo 2 anterior, la pérdida de peso para la muestra de maderas secada tratada con magnesita es de alrededor del 5 a 10% mayor que la madera no tratada, mientras que la descomposición de la madera se inicia a una temperatura inferior de aquella de la madera no tratada.

[00136] **Ejemplo 4**

[00137] Repetir el ejemplo 3 reemplazando el polvo de magnesita con una solución de $MgCl_2$ (la proporción de madera a $MgCl_2$ es de 10:2). La pasta final es de 15% de sólidos con base en el peso de la madera.

[00138] La presencia de la fase inorgánica junto con celulosa se confirma por difracción de rayos X.

20

[00139] Usando el mismo método descrito en el ejemplo 2 anterior, la pérdida de peso para la muestra de madera secada tratada con $MgCl_2$ alrededor de 5 a 10% mayor que la de la madera no tratada, mientras que la descomposición de la madera se inicia a una temperatura inferior a la de aquella de la madera no tratada.

25

[00140] **Ejemplo 5**

[001411] Una pequeña cantidad de agua (2% con base en el peso de la madera) se agrega a una mezcla de material de biomasa de madera de pino blanco (tamaño de partícula promedio de 500 milimicrones) y el polvo de magnesita es
5 mezclado en un molino de alta energía planetario) (Pulverisette 6) por tres horas.

[00142] la presencia de la fase inorgánica, MgCO_3 junto con celulosa es confirmada mediante difracción de rayos X.

10 [00143] Usando el mismo método descrito en el ejemplo 2 anterior, la pérdida de peso para la muestra de madera secada tratada con magnesita es de alrededor de 5 a 10% mayor que para la madera no tratada, mientras que la descomposición de la madera se inicia a una temperatura más baja que la de aquella de la madera no tratada.

15

[00144] **Ejemplo 6**

[00145] Repetir el ejemplo 5, en donde el agua es reemplazada por etanol.

20

[00146] La presencia de la fase inorgánica, MgCO_3 junto con celulosa es confirmada por difracción de rayos X.

[00147] Usando el mismo método descrito en el ejemplo 2 anterior, la pérdida de
25 peso para la muestra de madera secada tratada con magnesita es de alrededor de 5 a 10% mayor que aquella de la madera no tratada, mientras que la

descomposición de la madera se inicia a una temperatura más baja que la de la madera no tratada.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para convertir biomasa en combustible y/o químicos que comprende las etapas de:

5

a) Activar la biomasa para hacerla más susceptible a la conversión;

b) Agregar opcionalmente un disolvente;

c) Convertir parcialmente la biomasa activada para formar material solubilizado;

10

d) Someter la biomasa no convertida de la etapa c) a un proceso de conversión.

2. El proceso de la reivindicación 1 en donde la etapa a) comprende la adición de un material inorgánico.

15

3. El proceso de la reivindicación 1 en donde la etapa a) comprende la adición de un material orgánico.

4. El proceso de la reivindicación 2 en donde el material inorgánico está en la forma particulada.

20

5. El proceso de la reivindicación 2 o 3, en donde el material inorgánico es seleccionado del grupo que consiste de arcillas catiónicas, arcillas aniónicas, arcillas naturales, materiales similares a hidrotalcita, materiales en capa, minerales, óxidos de metal, hidróxidos de metal de los grupos alcalino y tierras alcalinas, y mezclas de estos.

25

6. El proceso de la reivindicación 1 en donde la etapa a) comprende agregar uno o más aditivos que reaccionan para formar una nueva fase.

7. El proceso de la reivindicaciones 6 en donde los aditivos agregados en la etapa (a) reaccionan para formar una nueva fase cristalina.

8. El proceso de la reivindicación 6 o 7, en donde los aditivos agregados en la etapa (a) reaccionan para formar una nueva fase recubierta sobre la superficie de la biomasa.

9. El proceso de la reivindicación 6 o 7, en donde la biomasa en la etapa (a) está en la forma particulada, y los aditivos agregados en la etapa (a) reaccionan para formar una nueva fase distribuida dentro de las partículas de biomasa.

10. El proceso de la reivindicación 1 en donde la biomasa comprende celulosa.

11. El proceso de la reivindicación 1 en donde la biomasa comprende lignina.

12. El proceso de la reivindicación 10 en donde la celulosa comprende celulosa cristalina.

13. El proceso de la reivindicación 1 que comprende, después de la etapa c) y antes de la etapa d), la etapa adicional de separar la biomasa no convertida del material solubilizado.

81

14. El proceso de la reivindicación 13 en donde la separación involucra un dispositivo de filtración, tal como una prensa filtro, una centrifuga, un filtro de membrana, o un nano-filtro.

5 15. El proceso de la reivindicación 14, en donde un disolvente es agregado durante la etapa de separación.

16. El proceso de la reivindicación 15, en donde se agrega calor y/o vapor durante la etapa de separación.

10

17. El proceso de la reivindicación 13, en donde la etapa c) y/o la etapa de separación se lleva a cabo bajo una presión elevada.

15

18. El proceso de la reivindicación 1 en donde la biomasa no convertida en la etapa d) comprende celulosa cristalina.

19. El proceso de la reivindicación 1 en donde la biomasa no convertida en la etapa d) está en una forma particulada y las partículas de la biomasa no convertida contiene partículas de un material inorgánico.

20

20. El proceso de la reivindicación 1 en donde la biomasa no convertida en la etapa d) está en una forma particulada y las partículas de biomasa no convertidas contienen partículas de un material orgánico.

25

21. El proceso de la reivindicación 19 en donde el material inorgánico tiene propiedades catalíticas.

f2

22. El proceso de la reivindicación 20 en donde el material orgánico tiene propiedades catalíticas.

23. El proceso de cualquiera de la reivindicación 1 en donde, antes de la etapa c),
5 la biomasa activada, es tratada en un dispositivo mecánico para causar un mezclado homogéneo e íntimo de sus componentes.

24. El proceso de la reivindicación 23 en donde la biomasa activada es tratada en un amasador.

10

25. El proceso de la reivindicación 23 en donde la biomasa activada es tratada en un dispositivo de molienda.

26. El proceso de la reivindicación 23 en donde el material es tratado en un lecho
15 fluido y/o un lecho vertido.

27. El proceso de las reivindicaciones 23-26 en donde el tratamiento mecánico se lleva a cabo a una temperatura elevada.

20 28. El proceso de la reivindicación 27 en donde la biomasa activada está expuesta a vapor.

29. El proceso de la reivindicación 23 en donde la biomasa activada es procesada mediante una extrusora.

25

30. El proceso de la reivindicación 29 en donde durante la etapa de extrusión se agrega calor y/o vapor.

31. El proceso de la reivindicación 29 en donde aditivos adicionales son agregados durante la etapa de extrusión.

5 32. El proceso de la reivindicación 29 en donde los extrudidos de la etapa de extrusión son secados, vaporizados y/o calcinados antes de la etapa d).

33. El proceso de la reivindicación 1 en donde el proceso de conversión de la etapa d) es una proceso hidrotérmico.

10

34. El proceso de la reivindicación 1 en donde el proceso de conversión de la etapa d) es un proceso de pirolisis o un proceso de pirolisis rápida.

15 35. El proceso de la reivindicación 1 en donde el proceso de conversión de la etapa d) es un proceso de gasificación.

20 36. El proceso de la reivindicación 1 en donde el proceso de conversión de la etapa d) es un proceso de refinería seleccionado del grupo que consiste de gasificación, craqueo térmico, craqueo catalítico, hidrocrqueo, y combinaciones de estos.

37. El proceso de la reivindicación 1 en donde el proceso de conversión de la etapa d) es un proceso de hidrólisis ácida.

25 38. El proceso de la reivindicación 1 en donde el proceso de conversión de la etapa d) es un proceso enzimático.

39. El proceso de la reivindicación 1 en donde el proceso de conversión de la etapa d) involucra más de una etapa de proceso.

40. El proceso de la reivindicación 1 en donde la conversión de la etapa d) es un proceso gasificación que produce un gas de síntesis, y en donde el gas de síntesis es convertido subsiguientemente en una mezcla de hidrocarburo líquido.

41 El proceso de la reivindicación 1 en donde el proceso de conversión de la etapa d) produce un bioaceite.

42. El proceso de la reivindicación 41 que comprende la etapa adicional de convertir el bioaceite en un combustible líquido, adecuado para uso en un motor de combustión interna.

43. El proceso de la reivindicación 1 que comprende la etapa adicional de convertir el material solubilizado obtenido en la etapa c) en un combustible líquido, adecuado para uso en un motor de combustión interna.

44. El proceso de las reivindicaciones 42 o 43 en donde la etapa adicional comprende la conversión en una unidad seleccionada entre una unidad FCC, una unidad de hidrocrackeo, una unidad de hidrotratamiento, una unidad de craqueo térmico, y combinaciones de estos.

45. El proceso de la reivindicación 1 en donde el bioaceite es producido en la etapa c) y/o la etapa d), dicho bioaceite está mezclado con combustibles fósiles antes de ser procesado en una refinería.



46. El proceso de la reivindicación 1 en donde la etapa d) comprende la fabricación de un material de construcción, un material para edificios, un nano-compuesto, cartón, o un producto de papel.

5

47. El proceso de la reivindicación 1 en donde la etapa d) comprende convertir la biomasa no convertida en energía eléctrica.

48. El proceso de la reivindicación 1 en donde la etapa d) comprende la conversión de la biomasa no convertida en un combustible de transporte mediante reformar la fase acuosa.

10

49. El proceso de la reivindicación 1 en donde el material solubilizado obtenido en la etapa c) es convertido subsiguientemente en un combustible de transporte mediante reformar la fase acuosa.

15

50. El proceso de la reivindicación 1 en donde, antes de la etapa d), la biomasa no convertida de la etapa c) es sometida a energía electromagnética y/o de ultrasonido, opcionalmente en la presencia de un disolvente polar.

20

51. El proceso de la reivindicación 1 en donde, antes de la etapa d), la biomasa no convertida de la etapa c) es sometida a mezclado íntimo con un aditivo, opcionalmente en la presencia de un disolvente.

25

86

PROCESO PARA LA CONVERSIÓN DE BIOMASA EN COMBUSTIBLES
LÍQUIDOS Y EN QUÍMICOS DE ESPECIALIDAD

RESUMEN

5

Se describe un proceso para convertir biomasa en combustibles y/o químicos valiosos. El proceso comprende las etapas de a) activar la biomasa para hacerla más susceptible a la conversión; c) convertir parcialmente la biomasa en un material solubilizado; d) someter la biomasa sin convertir a una segunda etapa de conversión. El proceso opcionalmente comprende una etapa b) de agregar un disolvente a la biomasa activada. En una modalidad preferida la biomasa solubilizada obtenida en la etapa c) es removida antes que la biomasa no convertida sea sometida a la etapa d).

15

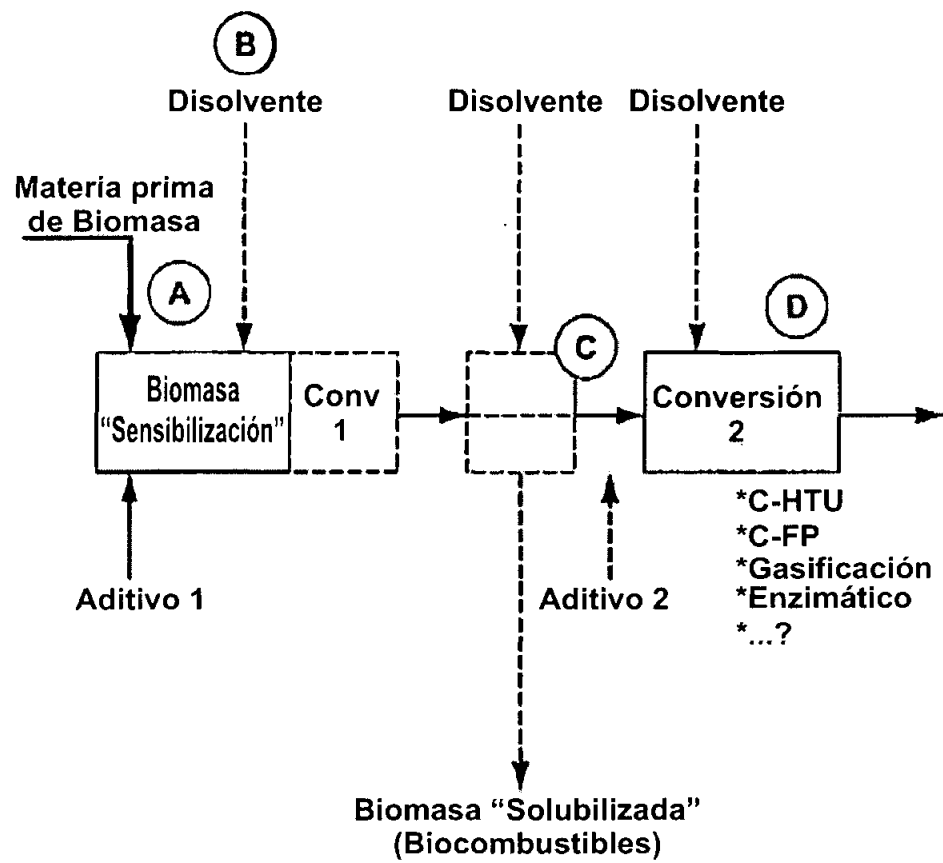


Figura 1

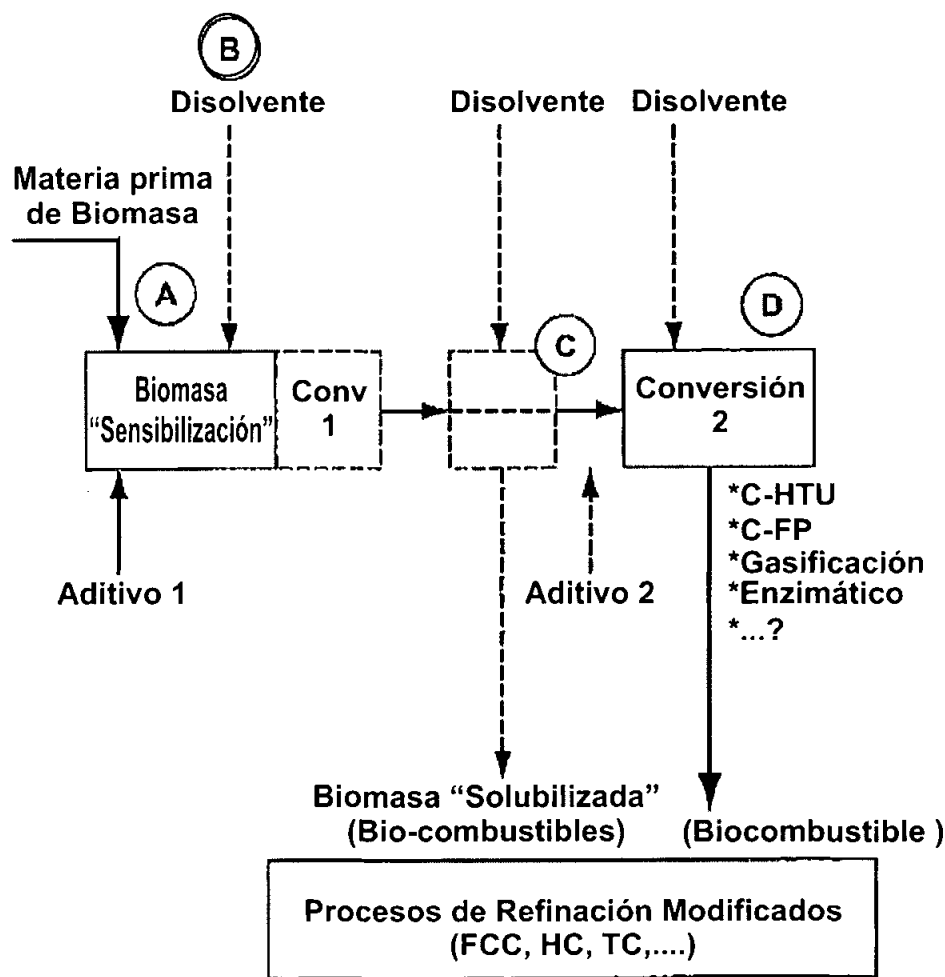


Figura 2

89

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/054378

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C10G1/04

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 practical, search terms used)

EPO-Internal, COMPENDEX, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/20699 A (BIOFUEL B.V; VAN DE BELD, LAMBERTUS; BOEREFIJN, FERRY, RONALD; BOS, GI) 14 March 2002 (2002-03-14) claims 1-24 figure 1 -----	1-51
X	US 2 177 557 A (BERGSTROM; CEDERQUIST) 24 October 1939 (1939-10-24) figure -----	1-51
X	US 5 705 216 A (TYSON GEORGE J [US]) 6 January 1998 (1998-01-06) figures 1,2 column 8, lines 23-28 column 7, line 64 - column 12, line 37 examples 1-3 ----- -/--	1-51

☒ 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 document 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

4 September 2007

Date of mailing of the international search report

11 09 2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zuurdeeg, Boudewijn

90

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/054378

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 536 325 A (BRINK DAVID L [US]) 16 July 1996 (1996-07-16) claims 1,2; figures -----	1-51
X	US 4 304 649 A (HAN YOUN W ET AL) 8 December 1981 (1981-12-08) claims 1,2 figures -----	1-51
P,X	EP 1 719 811 A (ALBEMARLE NETHERLANDS B V [NL]; AKZO NOBEL NV [NL]) 8 November 2006 (2006-11-08) paragraphs [0035], [0037], [0038], [0040] claims 1-5 -----	1-51

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/054378

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0220699	A	14-03-2002	AU 9438101 A 22-03-2002
			BR 0113688 A 22-07-2003
			CN 1473188 A 04-02-2004
			EP 1184443 A1 06-03-2002
			PL 361226 A1 20-09-2004
			US 2004034262 A1 19-02-2004
US 2177557	A	NONE	
US 5705216	A	06-01-1998	NONE
US 5536325	A	16-07-1996	NONE
US 4304649	A	08-12-1981	NONE
EP 1719811	A	08-11-2006	NONE

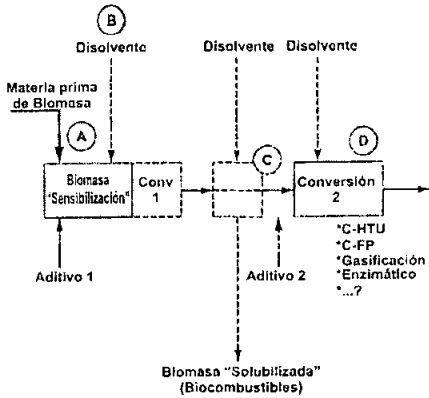
92

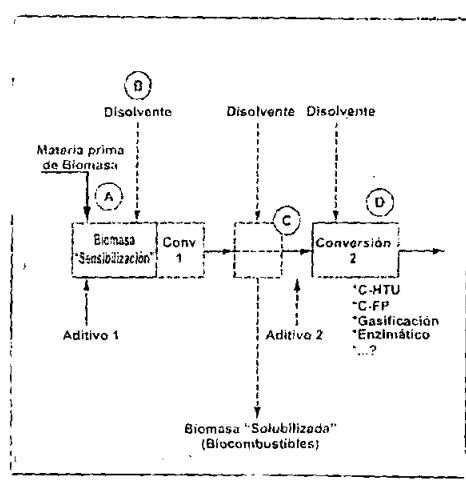
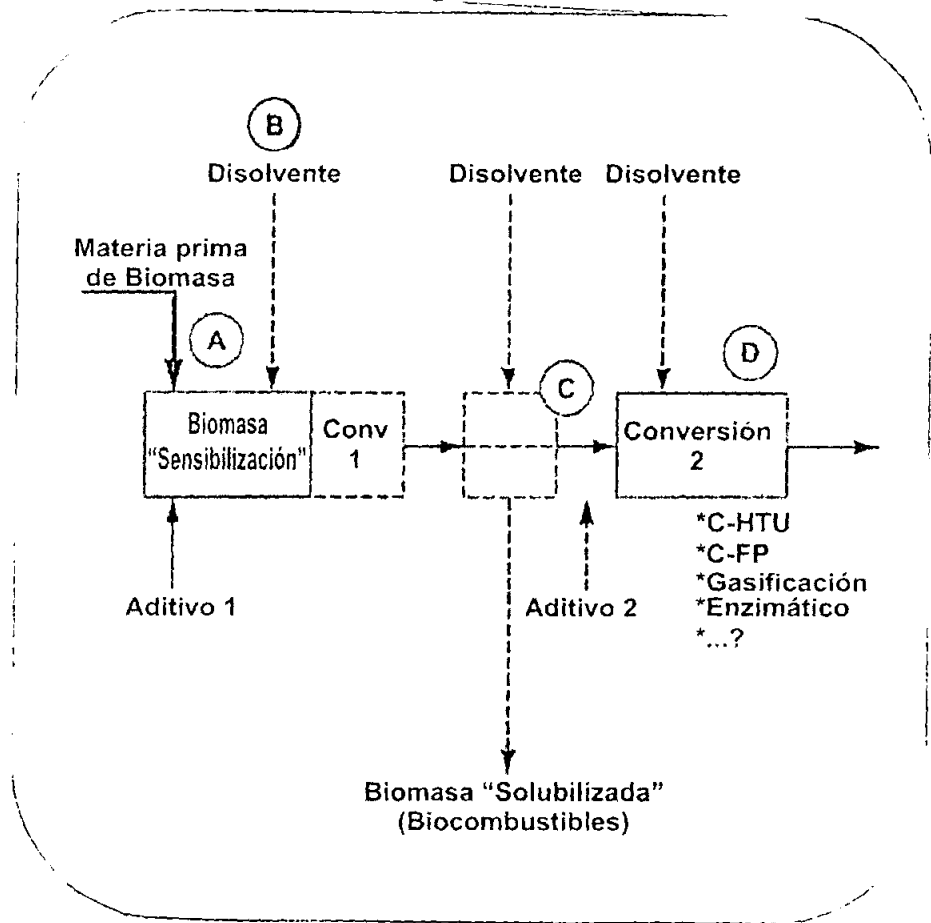
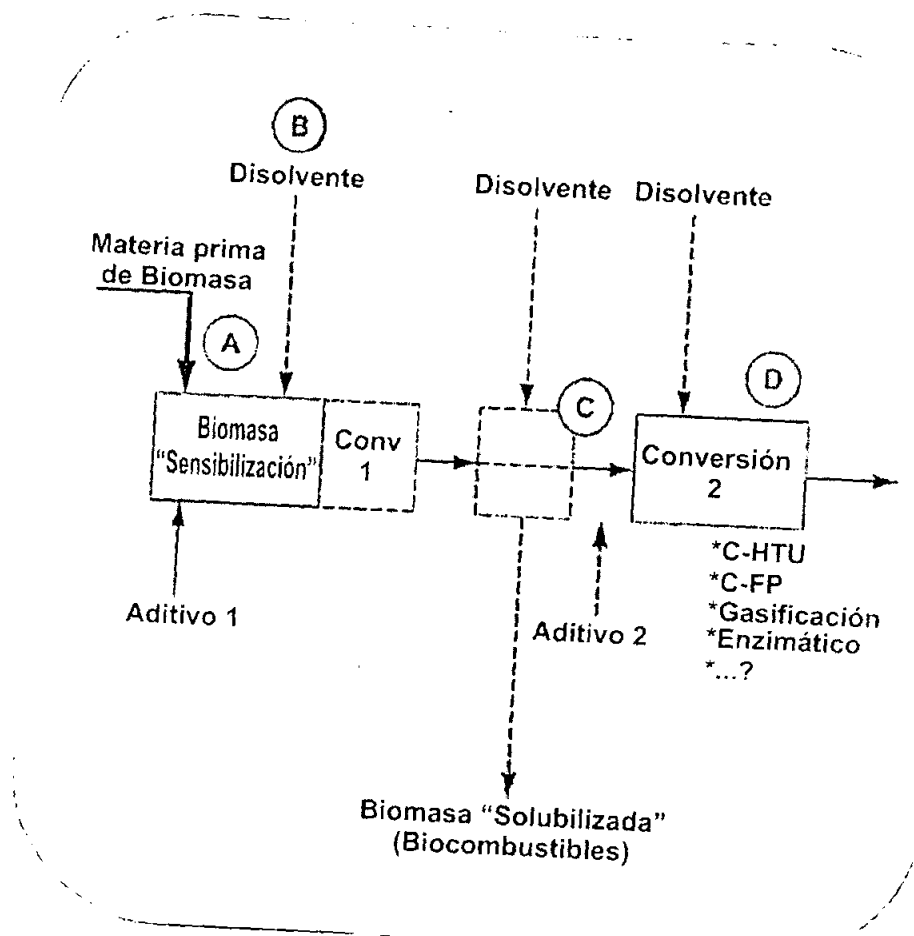
Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCT	
(21) N° de solicitud:		(51) Int Cl: C10G 001/004	
22) Fecha de solicitud:		(71) Solicitante(s) BIOECON INTERNATIONAL HOLDING N.V.	
(30) Prioridad	(31) Prioridad	(32) Fecha	(33) País
	06113564.6	05/05/2006	EP
	60/837,915	16/08/2006	US
	60/850,256	10/10/2006	US
		(72) Inventor(es) PAUL O'CONNOR Y OTROS	
		(74) Apoderado: EMILIO FERRERO	
(85)	Fecha limite inicio fase nacional: 05/12/2008		(87) Publicación internacional
(86)	Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT		Fecha: 15/11/2007
	Fecha de presentación de la solicitud: 04/05/2007		N° publicación: WO 2007/128800 A1
	No. de solicitud PCT/EP2007/054378		
(54) Título: PROCESO PARA LA CONVERSION DE BIOMASA EN COMBUSTIBLES LIQUIDOS Y EN QUIMICOS DE ESPECIALIDAD			

Reivindicación(es):

- Un proceso para convertir biomasa en combustible y/o químicos que comprende las etapas de:
 - Activar la biomasa para hacerla más susceptible a la conversión;
 - Agregar opcionalmente un disolvente;
 - Convertir parcialmente la biomasa activada para formar material solubilizado;
 - Someter la biomasa no convertida de la etapa c) a un proceso de conversión.
- El proceso de la reivindicación 1 en donde la etapa a) comprende la adición de un material inorgánico.
- El proceso de la reivindicación 1 en donde la etapa a) comprende la adición de un material orgánico.
- El proceso de la reivindicación 2 en donde el material inorgánico está en la forma particulada.
- El proceso de la reivindicación 2 o 3, en donde el material inorgánico es seleccionado del grupo que consiste de arcillas catiónicas, arcillas aniónicas, arcillas naturales, materiales similares a hidrotalcita, materiales en capa, minerales, óxidos de metal, hidróxidos de metal de los grupos alcalino y tierras alcalinas, y mezclas de estos.
- El proceso de la reivindicación 1 en donde la etapa a) comprende agregar uno o más aditivos que reaccionan para formar una nueva fase.
- El proceso de la reivindicaciones 6 en donde los aditivos agregados en la etapa (a) reaccionan para formar una nueva fase cristalina.
- El proceso de la reivindicación 6 o 7, en donde los aditivos agregados en la etapa (a) reaccionan para formar una nueva fase recubierta sobre la superficie de la biomasa.
- El proceso de la reivindicación 6 o 7, en donde la biomasa en la etapa (a) está en la forma particulada, y los aditivos agregados en la etapa (a) reaccionan para formar un nueva fase distribuida dentro de las partículas de biomasa.

- El proceso de la reivindicación 1 en donde la biomasa comprende celulosa.
- El proceso de la reivindicación 1 en donde la biomasa comprende lignina.
- El proceso de la reivindicación 10 en donde la celulosa comprende celulosa cristalina.
- El proceso de la reivindicación 1 que comprende, después de la etapa c) y antes de la etapa d), la etapa adicional de separar la biomasa no convertida del material solubilizado.
- El proceso de la reivindicación 13 en donde la separación involucra un dispositivo de filtración, tal como una prensa filtro, una centrifuga, un filtro de membrana, o un nano-filtro.
- El proceso de la reivindicación 14, en donde un disolvente es agregado durante la etapa de separación.





"Podrá sustituirse el poder siempre que la delegación no esté prohibida expresamente. La actuación del sustituto obliga al mandante.

Para sustituir un poder debe procederse de la misma manera que para constituirlo. Sin embargo, el poder conferido por escritura pública, puede sustituirse para un negocio determinado, por medio de memorial.

Quien sustituya un poder podrá reasumirlo en cualquier momento, con lo cual quedará revocada la sustitución".

1.2. Concepto.

Si bien las actuaciones administrativas deben estar orientadas por el principio de eficacia y otros más contenidos en el Código Contencioso Administrativo, no lo es menos que hay normas del Procedimiento Civil a las cuales no es posible sustraerse sin menoscabo del principio de legalidad; una de dichas normas es la que regula lo concerniente a los poderes y su sustitución, artículo 68 CPC.

El consejo de Estado, en repetidas ocasiones, ha manifestado que debe mediar sustitución entre el apoderado principal y su sustituto para que este pueda actuar en un proceso. Veamos:

"Así las cosas, es evidente que la indicación en un poder del nombre del apoderado sustituto no releva al principal de efectuar la sustitución respectiva, en la forma establecida por la ley, para que aquél pueda actuar en el proceso; de otra manera, quedaría sin efecto la prohibición contenida en la primera parte de la misma norma. Al respecto, son pertinentes estas observaciones del Profesor Hernán Fabio López:

"Etimológicamente sustitución significa cambio de una cosa por otra y cuando se trata de apoderados judiciales tiene igual contenido, el de cambio, pero presuponiendo necesariamente que obedece al deseo de quien está interviniendo como abogado de que se le reemplace dentro de la actuación judicial respectiva, de ahí que surja como característica central de esta figura la de que en ese cambio para nada interviene el poderdante, por cuanto esa sustitución va de abogado a abogado, sin que ella deba ser autorizada o ratificada por quien confirió inicialmente el poder.

(...)

La sustitución del poder se hace mediante escrito en el que debe indicarse la identidad de quien sustituye, y la intervención del sustituto puede realizarse, bien porque aceptó expresamente, o bien por ejercicio del cargo.

(...)

...en materia de sustituciones el artículo 65 establece en su inciso primero que cuando en el poder se mencionen varios apoderados "se considerará como principal el primero y los demás como sustitutos, en su orden", para corroborar en el inciso segundo que en esta hipótesis si

"Los recursos deberán reunir los siguientes requisitos:

1. Interponerse dentro del plazo legal, personalmente y por escrito por el interesado o su representante o apoderado debidamente constituido, y sustentarse con expresión concreta de los motivos de inconformidad, y con indicación del nombre del recurrente.

2. Acreditar el pago o el cumplimiento de lo que el recurrente reconoce deber; y garantizar el cumplimiento de la parte de la decisión que recurre cuando ésta sea exigible conforme a la ley.

3. Relacionar las pruebas que se pretende hacer valer.

4. Indicar el nombre y la dirección del recurrente.

Sólo los abogados en ejercicio podrán ser apoderados; si el recurrente obra como agente oficioso, deberá acreditar esa misma calidad de abogado en ejercicio, y ofrecer prestar la caución que se le señale para garantizar que la persona por quien obra ratificará su actuación dentro del término de tres (3) meses; si no hay ratificación, ocurrirá la perención, se hará efectiva la caución y se archivará el expediente".

De igual forma, el artículo 53 del Código Contencioso Administrativo señala que:

"Si el escrito con el cual se formula el recurso no se presenta con los requisitos expuestos, el funcionario competente deberá rechazarlo; contra el rechazo del recurso de apelación procederá el de queja".

De otra parte, el artículo 66 del CPC establece que:

"En ningún proceso podrá actuar simultáneamente más de un apoderado judicial de una misma persona; si en el poder se mencionan varios, se considerará como principal el primero y los demás como sustitutos en su orden. Para recursos, diligencias o audiencias que se determinen, podrá designarse un apoderado diferente de quien actúa en el proceso.

La sustitución a distinto abogado sólo podrá hacerla el apoderado principal, cuando los sustitutos estén ausente o falten por otro motivo o no quieran ejercer el poder; circunstancias que el principal deberá afirmar bajo juramento que se considerará prestado con la presentación del escrito.

El poder especial para un proceso prevalece sobre el general conferido por la misma parte.

Si se trata de procesos acumulados y una parte tiene en ellos distintos apoderados, continuará con dicho carácter el que ejercía el poder en el negocio más antiguo, mientras el poderdante no disponga otra cosa".

Asimismo, el artículo 68 del CPC consagra:

44

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 08 - 91,643
FECHA : NOVIEMBRE 25 DE 2008

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-129904-00000-0000

Fecha: 2008-12-05 16:58:13 Dep. 2020 NIJECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Lvs 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 94

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	10528372	24/11/2008	43,905,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
		1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	501,000.00
		TOTAL :	\$ 501,000.00

SON: QUINIENTOS UN MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Colo 6819-841-003-2



No. 08-129904-00000-0000

Fecha: 2008-12-05 16:58:13 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTE Y II Eje: 378 FASE NACIONAL
Act: 411 PRESENTACION Folios: 94



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE
PCT

PATENTE DE INVENCION

☒

MODELO DE UTILIDAD ☐

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de una patente ☒
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☒
- ◆ Descripción de la invención ☒
- ◆ Dibujos de ser estos pertinentes ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☒

COMPLETA ☒

INCOMPLETA ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

Claudia Marlon Neva
Firma Responsable

Fecha Dic 5/08.

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
Conmutador: 3 82 08 40
Fax: 350 52 20
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

as

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
FERRERO EMILIO

REFERENCIA	Radicación No.	8 129904
	Solicitud internacional	PCT/EP2007/054378
	Fecha inicio fase nacional	05/12/2008
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	0616

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica.

2. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal k) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título X de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

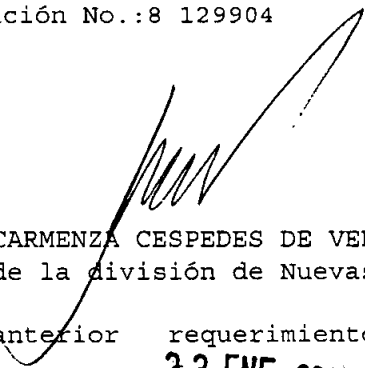
En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica No.10 de 2001.

Continúa en la página siguiente...

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación No.: 8 129904



ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de
fecha 23 ENE. 2009
jfernand