



Organización y  
Digitalización CSA Ltda

**Industria y Comercio**

**SUPERINTENDENCIA**

Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creciones

SOLICITUD

**PATENTE DE INVENCION**

PCT

08-129907

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO

PROCESO MEJORADO PARA CONVERTIR MATERIAL

PORTADOR DE ENERGIA A BASE DE CARBON

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.,

**Industria y Comercio**

SUPERINTENDENCIA

**PETITORIO**

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-129907- -00000-0000

Fecha: 2008-12-05 16:59:02 Dep. 2020 NUECREACION  
Tra. 11 PATENTELIYI Eje. 378 FASENACIONAL  
Act. 411 PRESENTACION Folios: 90**FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE  
PCT****ENTRADA EN FASE NACIONAL**

5 dic 2008

**SOLICITUD DE:**

1

☒ Patente de Invención.☐ Patente de Modelo de Utilidad.☒ Capítulo I.☐ 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 HolandesasDomicilio: Curacao,  
Antillas Holandesas**IDENTIFICACIÓN**

C.C.



NIT



C.E.



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](mailto:clientes@cavelier.com)

Domicilio: Bogotá, Colombia.

**IDENTIFICACIÓN**

C.C.



NIT



C.E.



Otro



Cual

Número 438.019 T.P 31.929

4

**INVENTOR (ES)  
(72)**1. **Paul O'CONNOR**  
Hogebrinkerweg 9,  
NL-3871 KM Hoevelaken,  
Holanda3. **Jacob Adriaan MOULIJN**  
2de Sweelinckstraat 144,  
NL-2517 HB Den Haag,  
Holanda2. **Dennis STAMIRE**  
29 St Michael,  
Dana Point,  
California 92629,  
Estados Unidos de América

5

**PCT (86)**Solicitud Internacional No. PCT/EP2007/054375Fecha: 4 de mayo de 2007Publicación Internacional No. WO 2007/128798 A1Fecha: 15 de noviembre de 2007

6

**Título (54)****PROCESO MEJORADO PARA CONVERTIR MATERIAL PORTADOR DE ENERGIA A  
BASE DE CARBON**

7

**Clasificación Internacional (51)** C10G 001/000

8

**Prioridad**SI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

EPEPUSEP

(32) Fecha

5 de mayo de 200620 de febrero de 200717 de julio de 20065 de mayo de 2006

(31) Número de Solicitud

06113567.907102737.960/831,22006113545.5

9

**Comprobante de pago No.:** 08-91,642**Fecha:** 25 de noviembre de 2008

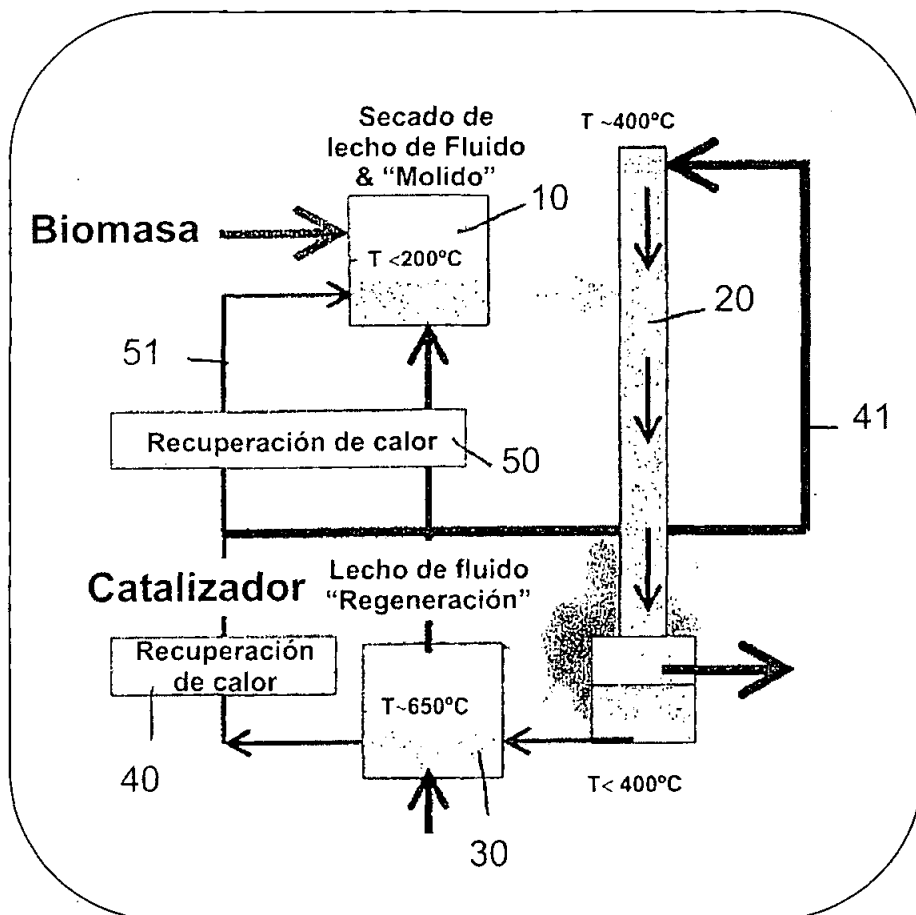
10

## 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:

C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

**DOCUMENTOS ANEXOS**

1. ☒ Publicación Internacional WO 2007/128798 A1

Descripción:

Páginas 22 en el idioma original

Páginas 31 en español

Reivindicaciones: Número (s) 29

Figuras: Número (s) 8

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 2007/128798 A1**

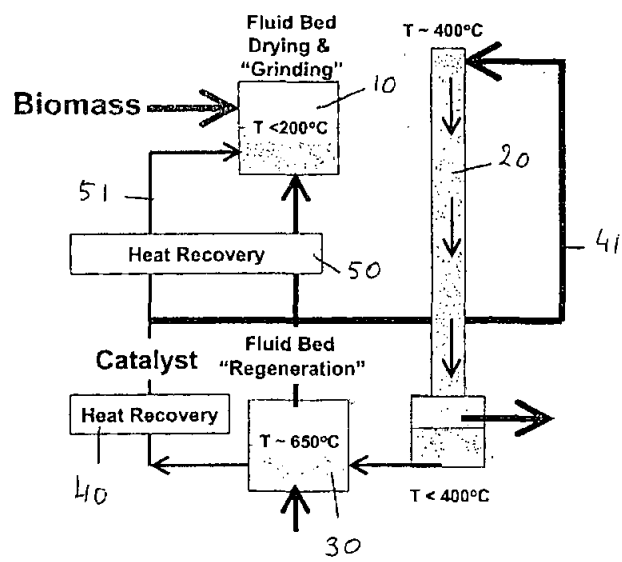
- (51) International Patent Classification:  
C10G 1/00 (2006.01) C10G 11/00 (2006.01)  
C10G 1/08 (2006.01) C10B 49/20 (2006.01)
- (21) International Application Number:  
PCT/EP2007/054375
- (22) International Filing Date: 4 May 2007 (04.05.2007)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:  
06113567.9 5 May 2006 (05.05.2006) EP  
07102737.9 20 February 2007 (20.02.2007) EP  
60/831,220 17 July 2006 (17.07.2006) US  
06113545.5 5 May 2006 (05.05.2006) EP
- (71) Applicant (for all designated States except US): BIOe-  
CON International Holding N.V.; 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). MOULIJN, Jacob Adria-  
aan [NL/NL]; 2de Sweelinckstraat 144, NL-2517 HB Den  
Haag (NL).

- (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

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

(54) Title: IMPROVED PROCESS FOR CONVERTING CARBON-BASED ENERGY CARRIER MATERIAL



(57) Abstract: A process is disclosed process for converting a solid or highly viscous carbon-based energy carrier material to liquid and gaseous reaction products, said process comprising the steps of: a) contacting the carbon-based energy carrier material with a particulate catalyst material b) converting the carbon-based energy carrier material at a reaction temperature between 200 °C and 450 °C, preferably between 250 °C and 350 °C, thereby forming reaction products in the vapor phase. In a preferred embodiment the process comprises the additional step of: c) separating the vapor phase reaction products from the particulate catalyst material within 10 seconds after said reaction products are formed; In a further preferred embodiment step c) is followed by: d) quenching the reaction products to a temperature below 200 °C.

WO 2007/128798 A1

## IMPROVED PROCESS FOR CONVERTING CARBON-BASED ENERGY CARRIER MATERIAL

### BACKGROUND OF THE INVENTION

#### 1. Field of the Invention

[0001] The present invention relates to a catalytic process of converting a carbon-based energy carrier material to a liquid or gaseous fuel.

#### 2. Description of the Related Art

[0002] As the supply of light crude diminishes, alternate materials are being developed as a source of liquid and gaseous fuels. Alternate materials being considered include mineral energy carriers, such as heavy crudes, shale oils, tars (e.g., from tar sands) and bitumen.

[0003] Alternate materials further include waste supplies of synthetic resins. These synthetic resins may be virgin materials, for example rejects from molding and drawing operations, and used materials, such as recycled packaging materials.

[0004] Yet another, and potentially the most important, source of alternate carbon-based energy carrier material includes biomass, in particular biomass containing cellulose, lignin, and hemicellulose.

[0005] Processes have been developed for converting these materials to liquid and gaseous fuels. Catalysts have been proposed for use in such processes. Even when catalysts are used, however, the conversion reaction requires relatively high reaction temperatures, often in excess of 450 °C. Exposure of the reaction products to these reaction conditions results in a significant deterioration of the reaction products. As a result, valuable materials are converted to undesirable materials such as gas, char and coke, which foul and deactivate the catalyst particles and reduce the yield of the reaction process. Furthermore bio-oil, which is the main reaction product, is of a poor quality and requires extensive costly treatment for it to be made suitable as a transportation fuel or a source for high value chemicals.

[0006] The present invention provides an improved process for converting a carbon-based energy carrier material to a liquid or gaseous fuel. The process is characterized in that the conversion temperature is less than 450 °C, preferably less than 400 °C, and in that the exposure time of reaction products to elevated temperatures and to contact with catalytic material is kept short.

#### SUMMARY OF THE INVENTION

[0007] The present invention relates to a process for converting a solid or highly viscous carbon-based energy carrier material to liquid and gaseous reaction products, said process comprising the steps of:

[0008] a) contacting the carbon-based energy carrier material with a particulate catalyst material

[0009] b) converting the carbon-based energy carrier material at a reaction temperature between 200 °C and 450 °C, preferably between 250 °C and 350 °C, thereby forming reaction products in the vapor phase.

[0010] Step a) may comprise the steps of providing particles of the carbon-based energy carrier material, and coating these particles with smaller particles of the catalyst material.

[0011] In an alternate process, step a) may comprise the steps of (i) contacting the carbon-based energy carrier material with a precursor of the catalytic material; and (ii) forming the catalytic material *in situ*.

[0012] In yet another embodiment step a) comprises the step of contacting the carbon-based energy carrier material with a fluid bed of particulate catalyst material. Optionally this process step is carried out at elevated temperature. A heat transfer medium may be present.

[0013] It is possible to add more catalytic material to step b). This catalytic material may be the same as that added in step a), or it may be a different catalytic material.

[0014] In a preferred embodiment the process comprises the additional step of:

- c) separating the vapor phase reaction products from the particulate catalyst material within 10 seconds after said reaction products are formed;

[0015] In a further preferred embodiment step c) is followed by:

- [0016] d) quenching the reaction products to a temperature below 200 °C.

#### BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0017] Figure 1 shows a schematic representation of one embodiment of a process unit for carrying out a process according to the present invention.

[0018] Figure 2 shows an experimental set-up for conducting pyrolysis experiments.

[0019] Figure 3 is a schematic representation of a thermobalance.

[0020] Figure 4 shows the DTG curve for pine powder.

[0021] Figure 5 shows the DTG curve for pine powder co-milled with 20%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

[0022] Figure 6 shows the DTG curve for pine powder co-milled with 20%  $\text{MgO}$ .

[0023] Figure 7 shows the DTG curve for pine powder co-milled with 20% calcined hydrotalcite.

[0024] Figure 8 shows the DTG curve for pine powder co-milled with non-calcined hydrotalcite.

#### DETAILED DESCRIPTION OF PREFERRED EMBODIMENTS

[0025] The following is a description of certain embodiments of the invention, given by way of example only.

[0026] In one aspect, the present invention relates to a pretreatment of particulate carbon-based energy carrier materials so as to make these materials susceptible to a conversion to a liquid fuel under relatively mild conditions.

[0027] The carbon-based energy carrier materials for use in the process of the present invention are solid materials and materials that could be classified as liquids, but having a very high viscosity. In this document, the materials will be referred to as "solid". It will be understood that, as used herein, the term solid encompasses highly viscous liquids. In the case of tar sands, the "particles" comprise sand corns that are coated with tar. For the purpose of the present invention these coated sand corns are considered particles of a carbon-based energy carrier.

[0028] The materials can be formed into particles, which particles tend to retain their integrity at or near ambient conditions of temperature and pressure. Examples of such materials include coal, tar sand, shale oil, and biomass.

[0029] Preferably step a) results in an intimate contact of the catalyst particles with the carbon-based energy carrier. 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.

[0030] 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.

[0031] 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 pyrolysis step under conventional conditions

of temperature and pressure. For example, the reaction may be started at a temperature of up to 600 degrees centigrade, and a pressure between 1 and five bar. Under these conditions, relatively large amounts of organic acids and phenolic materials are produced. Although this is undesirable from the perspective of the need to make useful liquid fuels, this reaction product 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 pyrolysis conditions can then be changed to a temperature of less than 500 degrees centigrade and, optionally, a pressure of less than one bar.

[0032] Another embodiment is particularly suitable if the carbon-based energy carrier is a biomass, in particular solid particulate biomass. In this embodiment the biomass is contacted with a particulate catalytic material and a heat transfer medium.

[0033] It has been found that the thermal conversion of biomass materials may be carried out at milder conditions of temperature if the process is carried out in the presence of both a heat transfer medium, for example an inert particulate inorganic material, and a catalytically active material.

[0034] In a specific embodiment the particulate inorganic material is used that is both a heat transfer medium and a catalyst.

[0035] In a specific embodiment, the catalytically active material is an inorganic oxide in particulate form. Preferably, the particulate inorganic oxide is selected from the group consisting of refractory oxides, clays, hydrotalcites, crystalline aluminosilicates, layered hydroxyl salts, and mixtures thereof.

[0036] Examples of refractory inorganic oxides include alumina, silica, silica-alumina, titania, zirconia, and the like. Refractory oxides having a high specific surface are preferred. Specifically, preferred materials have a specific surface area as determined by the Brunauer Emmett Teller ("BET") method of at least 50 m<sup>2</sup>/g.

[0037] Suitable clay materials include both cationic and anionic clays. Suitable examples include smectite, bentonite, sepiolite, atapulgite, and hydrotalcite.

[0038] Other suitable metal hydroxides and metal oxides include bauxite, gibbsite and their transition forms. Cheap catalytic material may be lime, brine and/or bauxite dissolved in a base (NaOH), or natural clays dissolved in an acid or a base, or fine powder cement from a kiln.

[0039] The term "hydrotalcites" as used herein include hydrotalcite *per se*, as well as other mixed metal oxides and hydroxides having a hydrotalcite-like structure, as well as metal hydroxyl salts.

[0040] The catalytically active material may comprise a catalytic metal. The catalytic metal may be used in addition to or in lieu of the catalytically active inorganic oxide. The metal may be used in its metallic form, in the form of an oxide, hydroxide, hydroxyl oxide, a salt, or as a metallo-organic compound, as well as materials comprising rare earth metals (e.g. bastnesite).

[0041] Preferably, the catalytic metal is a transition metal, more preferably a non-noble transition metal. Specifically preferred transition metals include iron, zinc, copper, nickel, and manganese, with iron being the most preferred.

[0042] There are several ways in which the catalytic metal compound can be introduced into the reaction mixture. For example, the catalyst may be added in its metallic form, in the form of small particles. Alternatively, the catalyst may be added in the form of an oxide, hydroxide, or a salt. In one preferred embodiment, a water-soluble salt of the metal is mixed with the carbon based energy source and the inert particulate inorganic material in the form of an aqueous slurry. In this particular embodiment, it may be desirable to mix the particles of the biomass with the aqueous solution of the metal salt before adding the inert particulate inorganic material, so as to make sure that the metal impregnates the biomass material. It is also possible to first mix the biomass with the inert particulate inorganic material, prior to adding the aqueous solution of the metal salt. In yet another embodiment, the aqueous solution of the metal salt is the first mixed with the particulate inert

11

inorganic material, whereupon the material is dried prior to mixing it with the particulate biomass. In this embodiment, the inert inorganic particles are converted to heterogeneous catalyst particles.

[0043] The specific nature of the inert particulate inorganic material is not of critical importance for the process of the present invention, as its main function is to serve as a vehicle for heat transfer. Its selection will in most cases be based on considerations of availability and cost. Suitable examples include quartz, sand, volcanic ash, virgin (that is, unused) inorganic sandblasting grit, and the like. Mixtures of these materials are also suitable. Virgin sandblasting grit is likely to be more expensive than materials such as sand, but it has the advantage of being available in specific ranges of particle size and hardness.

[0044] When used in a fluidized bed process, the inert particulate inorganic material will cause a certain level of abrasion of the walls of the reactor, which is typically made of steel. Abrasion is generally undesirable, as it causes an unacceptable reduction in the useful life of the reactor. In the context of the present invention, a moderate amount of abrasion may in fact be desirable. In case there is abrasion, such abrasion could introduce small particles of metal into the reaction mixture, comprising the metal components of the steel of the reactor (mainly Fe, with minor amounts of, for example, Cr, Ni, Mn, etc.). This could impart a certain amount of catalytic activity to the inert particulate inorganic material. It will be understood that the term "inert particulate inorganic material" as used herein includes materials that are by their nature inert, but have acquired a certain degree of catalytic activity as a result of having been contacted with, for example metal compounds.

[0045] Sandblasting grit that has previously been used in a sandblasting process is particularly suitable for use in the process of the present invention. Used sandblasting grit is considered a waste material, which is abundantly available at a low cost. Preferred are sandblasting grit materials that have been used in the sandblasting of metal surfaces. During the sandblasting process the grit becomes intimately mixed with minute particles of the metal being sandblasted. In many cases the sandblasted metal is steel. Grit that has been used in the sandblasting of

steel presents an intimate mixture comprising small particles of iron, and lesser quantities of other suitable metals such as nickel, zinc, chromium, manganese, and the like. Being in essence a waste product, grit from a sandblasting process is abundantly available at a low cost. Nevertheless, it is a highly valuable material in the context of the process of the present invention.

[0046] The effective contacting of the carbon based energy source, the inert inorganic material and the catalytic material is essential and can proceed via various routes. The two preferred routes are:

[0047] The dry route, whereby a mixture of the particulate biomass material and the inert inorganic material is heated and fluidized, and the catalytic material is added as fine solid particles to this mixture.

[0048] The wet route, whereby the catalytic material is dispersed in a solvent and this solvent is added to the mixture of particulate biomass material and the inert inorganic material. A preferred solvent is water.

[0049] The term "fine particulate biomass" as used herein refers to biomass material having a mean particle size in the range of from 0.1 mm to 3 mm, preferably from 0.1 mm to 1 mm.

[0050] Biomass from sources such as straw and wood may be converted to a particle size in the range of 5 mm to 5 cm with relative ease, using techniques such as milling or grinding. For an effective thermal conversion it is desirable to further reduce the mean particle size of the biomass to less than 3 mm, preferably less than 1 mm. Comminuting biomass to this particle size range is notoriously difficult. It has now been discovered that solid biomass may be reduced in particle size to a mean particle size range of from 0.1 mm to 3 mm by abrading biomass particles having a mean particle size in the range of 5 mm to 50 mm in a process involving mechanical mixing of the biomass particles with an inorganic particulate material and a gas.

[0051] Abrasion of particles in a fluid bed process is a known, and in most contexts an undesirable phenomenon. In the present context this phenomenon is used to advantage for the purpose of reducing the particle size of solid biomass material.

[0052] Thus, in one embodiment of the present invention, biomass particles having a particle size in the range of from 5 mm to 50 mm are mixed with inorganic particles having a particle size in the range of from 0.05 mm to 5 mm. This particulate mixture is agitated with a gas. As the inorganic particles have a hardness that is greater than that of the biomass particles, the agitation results in a reduction of the size of the biomass particles. Suitably this process is used for reducing the particle size of the biomass to 0.1 to 3 mm.

[0053] The amount of agitation of the particulate mixture determines to a large extent the rate of size reduction of the biomass particles. In order of increasing abrasion activity, the agitation may be such as to form a fluid bed, a bubbling or ebullient bed, a spouting bed, or pneumatic conveyance. For the purpose of the present invention, spouting beds and pneumatic conveyance are the preferred levels of agitation.

[0054] The gas may be air, or may be a gas having a reduced level of oxygen (as compared to air), or may be substantially oxygen-free. Examples include steam, nitrogen, and gas mixtures as may be obtained in a subsequent thermal conversion of the fine biomass particles. Such gas mixtures may comprise carbon monoxide, steam, and/or carbon dioxide.

[0055] The abrasion process may be carried out at ambient temperature, or at an elevated temperature. The use of elevated temperatures is preferred for biomass particles containing significant amounts of moisture, because it results in a degree of drying of the biomass particles. Drying increases the hardness of the biomass particles, making the particles more susceptible to size reduction by abrasion. Preferred drying temperatures range from about 50 to 150 °C. Higher temperatures are possible, in particular if the agitating gas is oxygen-poor or substantially oxygen-free.

[0056] Preferred for use in the abrasion process are those inorganic particles that will be used in a subsequent thermal conversion process according to the present invention. In a still further preferred embodiment the catalytic material is also present during the abrasion process. It is believed that some of the catalytic

material, if present during the abrasion process, becomes embedded in the biomass particles, which makes the subsequent thermal conversion process more effective.

[0057] In a particularly preferred embodiment of the present invention, biomass particles having a particle size in the range of 5 mm to 50 mm are mixed with inert inorganic particles and a catalytic material. This mixture is agitated by a gas, preferably resulting in the formation of a spouting bed or pneumatic conveyance. After the biomass particles reach a mean particle size in the range of 0.1 mm to 3 mm the temperature is increased to 150 to 600 °C.

[0058] The small biomass particles obtained in the abrasion process are particularly suitable for conversion to a bioliquid in a suitable conversion process. Examples of suitable conversion processes include hydrothermal conversion, enzymatic conversion, pyrolysis, catalytic conversion, and mild thermal conversion.

[0059] In an alternate embodiment of step a), particles of the carbon-based energy carrier material are covered with the very small particles of a catalytic material. Conceptually, the particles of the carbon-based energy carrier material are dusted with a coating of catalyst particles. Although both the energy carrier material and the catalytic material are solids, by providing catalyst particles that are much smaller than the particles of the energy carrier material it is possible to provide a very intimate contact between the energy carrier particles and the catalyst particles. As a result it is possible to catalytically convert at least the outer shell of the energy carrier particles, so as to make these particles more susceptible to conversion to liquid fuel components in a subsequent process.

[0060] As a first step, carbon-based energy carrier material is provided in the form of small particles. This may be by the grinding, milling, and the like. The most suitable method for making these small particles depends on the nature of the carbon-based energy carrier material. For example, coal may be milled in a ball mill or a hammer mill; other materials may be more conveniently treated in a grinder.

15

The appropriate method may be selected by the skilled person based on general criteria of the feasibility, cost, and hardness of the material to be ground.

[0061] If the energy carrier is tar sand the particles comprise sand grains coated or partially coated with a heavy hydrocarbon mixture. In general these particles already have the appropriate size for the process of the present invention. In any event, it is generally not practical to reduce the size of these tar sand particles.

[0062] The particle size  $d_e$  of the particulate carbon-based energy carrier material preferably is in the range of from 5 mm to 100 micrometers.

[0063] The catalyst material is provided in the form of particles having an average particle size  $d_c$  in the range of from 1000 nm to 10 nm. Particles of this size may be obtained by forming inorganic materials from a solution or a slurry, and controlling the conditions so as to favor the formation of particles within this size range. Processes of this kind are well-known, and are not part of the present invention. In an alternate process, inorganic materials may be formed into particles of the desired size by exfoliating or peptizing larger particles.

[0064] In a preferred embodiment, the ratio  $d_e/d_c$  is in the range of 50,000 to 500. Particle size ratios within these ranges ensure is that the particles of the carbon-based energy carrier material may be coated with a dusting of particles of the catalytic material.

[0065] The particles of the carbon-based energy carrier material and the particles of the catalyst are mixed together. This mixing may be done by any suitable method known to the skilled person. The appropriate method will depend on the nature of the carbon-based energy carrier material. In general, methods used for reducing

the particle size of the carbon-based energy carrier material tend to be also suitable for this mixing step.

[0066] Preferably, the energy carrier particles and cut his particles are makes in a weight ratio in the range of from 1000:1 to 10:1, preferably from 100:1 to 30:1. These weight ratios ensure that a sufficient number of catalyst particles are available to provide at least a partial coating of the energy carrier particles.

[0067] An important aspect of the present invention is the reaction temperature in step b) of less than 450 °C, preferably less than 400 °C. More preferably the reaction temperature is less than 350 °C, still more preferably less than 300 °C, and most preferably less than 250 °C. This reaction temperature is made possible by using a catalytic material selected from the group of cationic clays, anionic clays, natural clays, hydrotalcite-like materials, layered materials, ores, minerals, metal oxides, hydroxides and carbonates of the alkaline and alkaline earth metals, and mixtures thereof.

[0068] The catalyst particles are of a size suitable for heterogeneous catalysis. As a general rule, small catalyst particle sizes are preferred in heterogeneous catalysis, because the smaller a particle the greater the fraction of the available atoms that are present at the surface of the particle. Therefore, particle sizes of less than 100 microns are suitable, particles of less than 1,000 nanometers being preferred. It is in general not desirable to use particles smaller than about 100 nm. Although the catalytic activity of such smaller particles is greater, it requires disproportionately greater amounts of energy to create such small particles, and the small particles make it more difficult to separate the particles from product streams after catalytic pyrolysis.

[0069] The carbon-based energy carrier material may be from mineral, synthetic or biological origin. Materials from mineral origin include heavy crudes, shale oils, tars (e.g., from tar sands) and bitumen. Materials from synthetic origin include waste

supplies of synthetic resins. These synthetic resins may be virgin materials, for example rejects from molding and drawing operations, and used materials, such as recycled packaging materials. Materials from biological origin include biomass, in particular solid biomass containing cellulose, lignin, and lignocellulose. A preferred biomass is biomass of aquatic origin, such as algae.

[0070] The carbon-based energy carrier material is either a viscous liquid or a solid, making it difficult to establish an intimate contact between the carbon-based energy carrier material and the particulate catalyst material. It may be necessary to mill the carbon-based energy carrier material together with the particulate catalyst material. In a preferred embodiment of the process, the particulate catalyst material may be "sand blasted" onto the carbon-based energy carrier material. For this purpose the particulate catalyst material is taken up in a stream of inert gas, and the inert gas is caused to flow, e.g., by means of a compressor. In this manner the catalyst particles are given a velocity of at least 1 m/s, preferably at least 10 m/s.

[0071] The stream of gas is then impinged upon the carbon-based energy carrier material. Due to their kinetic energy the catalyst particles penetrate the carbon-based energy carrier material, thereby providing the necessary intimate contact.

[0072] The sand blasting of particles onto the carbon-based energy carrier material causes mechanical breakup of the latter, which is of particular advantage if this material is a solid. The effect can be reinforced by mixing the catalyst particles with particulate inert material. Preferably the inert material has a particle size similar to that of the catalyst material.

[0073] In a particularly preferred embodiment of the process, step a) is carried out in a chemical reactor, such as a fluidized bed reactor, a riser reactor, or a downer reactor. Conveniently, step b) may be carried out in the same reactor as step a).

[0074] In step b) reaction products are formed having molecular weights such that these products are in gas or liquid form when at room temperature. At the reaction temperature these reaction products are all in the gas form, which is referred to herein as "reaction products in the vapor phase". It is an important aspect of the

-14-

present invention that the reaction products in the vapor phase are quickly separated from the particulate catalyst material. Specifically, the reaction products in the vapor phase are separated from the catalyst particles within 10 seconds after they are formed, preferably within 5 seconds, more preferably within 3 seconds. The reaction products generally comprise hydrocarbons and steam.

[0075] This separation may be accomplished by applying reduced pressure to the zone of the reactor where this separation takes place. Preferably the reduced pressure is a "vacuum" of less than 500 mBar.

[0076] This rapid separation of the reaction products from the catalyst material is an important factor in limiting the degradation of the reaction products. Degradation can be diminished further by rapidly cooling the reaction products after they are separated from the catalyst material. If the separation step involves applying reduced pressure, some cooling of the reaction products will occur as a result of their adiabatic expansion. Further cooling may be accomplished by any means known in the art, for example by pumping the reaction products through a heat exchanger in counter-flow with a cooling medium, such as chilled water.

[0077] Preferably, the reaction products are cooled to a temperature below 200 °C, preferably below 150 °C, within 10 seconds, preferably within 3 seconds, after being separated from the catalytic material.

[0078] Some reaction products remain adsorbed to the catalyst particles after separating step c). These materials may be removed by stripping, using methods well known in the art. For example, stripping conditions as used in FCC units are suitable. Although the reaction products removed by stripping may have been in contact with the catalyst material longer than the desired 10 seconds, these materials are not necessarily fully deteriorated.

[0079] During the reaction coke may form on the catalyst surface. This coke can be burned off by exposing the catalyst to an oxidative environment, such as air, at elevated temperature. This optional step may be carried out in a regenerator of the type known from FCC processes.

[0080] This burning-off step results in the production of CO<sub>2</sub>. In a preferred embodiment this CO<sub>2</sub> is used in the production of biomass, for example by spraying it onto crops or trees under conditions that are favorable for photosynthesis.

[0081] The heat generated during the optional regeneration step may be used to supply the heat for the endothermic reaction of step b). To this end, hot catalyst particles from the regenerator are recycled to step a) or b) of the process. The amount of coke deposit may be such that the amount of heat generated during the regeneration step may be greater than what is needed for fueling the conversion reaction. If this is the case, excess heat may be removed from the process by cooling the catalyst particles to a desired temperature prior to recycling them into the reactor. The desired temperature is determined by the heat balance for the process, and the desired reaction temperature for step b). Accordingly, the desired temperature of the catalyst particles just prior to recycle may be determined in a manner similar to that used in FCC processes.

[0082] If heat is removed from the regenerated catalyst particles, this heat may be used for generating steam, hot water, or electricity.

[0083] In a preferred embodiment the process is carried out in an FCC unit. It may be desirable to carry out step a) in a pretreatment reactor, prior to introduction of the carbon-based energy carrier material into the riser of the FCC unit.

[0084] In a preferred embodiment of the invention a reactive gas is present during at least part of step b). This reactive gas may have oxidative or reductive properties, or the reactive gas may be reactive in isomerisation or alkylation properties. Examples of reactive gases having oxidative properties include air and oxygen, as well as mixtures of oxygen and an inert gas such as nitrogen.

[0085] Examples of gases having reductive properties include carbon monoxide, hydrogen sulfide, and hydrogen. Hydrogen may be less preferred, as it may require a high pressure.

[0086] Gases having alkylation or isomerisation properties include iso-butane, naphtene, volatile organic acids, and the like.

[0087] A particularly preferred embodiment is illustrated in Figure 1. The figure represents a three-stage process for the mild pyrolysis of a carbon-based energy carrier. The process will be described with reference to biomass, specifically wood chips, as the carbon-based energy carrier. It will be understood that this process is suitable for other forms of biomass, as well as for mineral forms of carbon-based energy carriers.

[0088] Figure 1 shows a fluid bed drying and grinding unit 10. Particulate biomass, such as wood chips or saw dust, is introduced into this unit 10, and blended with a fluid bed of catalyst particles. This mixing may take place at ambient temperature, but it is preferred to operate unit 10 at an elevated temperature. Preferably the temperature is kept at below about 200 °C. The mechanical impact of the catalyst particles impinging on the biomass particles provides a grinding action, thereby further reducing the particle size of the biomass. In addition the fluid flow in the fluid bed provides a degree of drying of the biomass particles.

[0089] From unit 10 the biomass/catalyst mixture is conveyed to downer reactor 20. At the top of reactor 20 a stream of catalyst particles is introduced at elevated temperature, for example 400 °C. The biomass stream undergoes catalytic pyrolysis in reactor 20, whereby volatile reaction products and char and coke are formed. Char and coke deposit onto the catalyst particles. The volatile reaction products are removed from the reactor at the bottom, and separated into non-condensable flue gas (CO, CO<sub>2</sub>), and liquid reaction products.

[0090] The coke- and char containing catalyst particles are conveyed to fluid bed regeneration unit 30. In unit 30 the char and coke are burned off in an oxygen-containing atmosphere such as oxygen or air. In regeneration unit 30 the temperature rises to well above 400 °C, for example to about 650 °C. The hot catalyst stream from regenerator 30 is conveyed to a first heat exchanger 40, where the temperature is reduced to about 400 °C. Heat recovered from the catalyst stream is utilized to generate steam, which may be used as-is in other parts of the plant, may be converted to electric energy and used as such, or sold, etc.

[0091] A portion of the catalyst stream from heat exchanger 40 is conveyed to the top of downer reactor 20. Another portion is conveyed to a second heat exchanger 50, where it is cooled to the temperature desired for drying and grinding unit 10, e.g., less than 200 °C. Heat recovered from heat exchanger 50 may be used to generate steam or electric energy, for use in other parts of the plant, or sold.

[0092] It will be understood that the process may be optimized by varying the temperature at the exit of heat exchanger 40 (and hence the temperature at the top of reactor 20); the temperature at the exit of heat exchanger 50 (and hence the temperature in dryer/grinder 10), the ratio of catalyst streams 41 and 51, etc. In general it is desirable to operate reactor 20 at as low a temperature as possible, preferably below 350 °C, more preferably below 300 °C.

[0093] Instead of downer reactor 20 a riser reactor may be used. It will be understood that in such an arrangement the catalyst and the feed will be introduced at the bottom of the reactor, and product and used catalyst will be collected at its top.

#### [0094] FLASH PYROLYSIS TEST

Flash Pyrolysis Tests (FPT) were carried out in the set-up shown in Figure 2.

[0095] The set-up consisted of a feeding section (4) with an automated valve (5) for N<sub>2</sub> pulsing to convey biomass or biomass/catalyst sample (1) into a bench-scale cyclonic reactor (2). Heating of the reactor was provided by electrical oven (3) and the temperature was controlled by a thermocouple (9). Carrier gas (N<sub>2</sub>, 30 l/min) is continuously sent into bottom part of the reactor. Liquefied products were collected in a cooler (6) immersed in liquid nitrogen (7). Frozen liquid products that did not stick to the cooler walls were collected by micro-filter (8).

[0096] Flash pyrolysis of biomass or a biomass/catalyst mixture (1) was performed in bench-scale cyclonic reactor (2). The reactor was preheated by electrical oven (3) to the experiment temperature. During all experiments the reactor was flashed with N<sub>2</sub> (30 l/min). Biomass (about 1 g) was placed in the feed supply section (4) above the reactor and sent to the reactor with a short pulse of N<sub>2</sub>, using automated valve

-18-

(5). To collect liquefied products in a sufficient amount for the following characterization, each experiment contained at least 4 pulses with at least 1 min between pulses (time required to load new portion of sample into the feed section). Liquefied products were collected in a cooler (6) which was kept at *minus* 196 °C (7). Due to high carrier gas flow some "frozen" liquid went through the cooler and was collected as particles by an outlet micro-filter (8). After the micro-filter carrier gas and non-condensed products went to vent.

[0097] After pyrolysis experiments the cooler and the micro-filter were heated to room temperature and condensed products were thoroughly washed by acetone (about 750-800 ml of acetone per experiment). Afterwards acetone was removed using a vacuum rotary evaporator at room temperature.

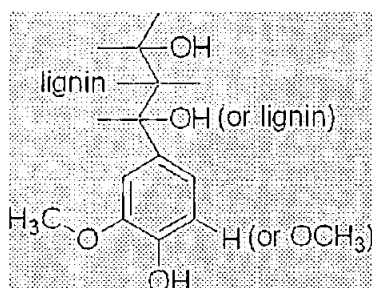
[0098] Chemicals

All chemicals were from Sigma-Aldrich.

Xylan:

Sigma-Aldrich cat N° X4252. Name: Xylan from beechwood (synonym: Poly( $\beta$ -D-xylopyranose[1 $\rightarrow$ 4])); Quality >90% xylose residues.

Lignin: Sigma-Aldrich cat N° 371017. Name: Lignin, organosolv;



Cellulose A: Sigma-Aldrich cat N° 43,523-6 ; Cellulose

microcrystalline, powder;

High purity cellulose powders for partition chromatography.

Bulking agent, opacifier, anti-caking agent, extrusion aid and stabilizer for foams and emulsions.

Features and Benefits Amorphous regions are hydrolyzed leaving crystalline microfibrils. Forms thixotropic gels, good thermal stability.

Form: microcrystalline powder

pH 5-7 (11 wt. %)

bulk density 0.6 g/mL (25°C)

#### [0099] DIFFERENTIAL THERMAL GRAVIMETRY

Thermal decomposition of the samples was performed using a Mettler-Toledo TGA/SDTA851e thermobalance. A simplified scheme of the unit is shown in Figure 3

[00100] Thermobalance 19 is used as follows. The sample (10-15 mg) contained in an aluminum cup (70 ml) (11) was placed on a cup holder (12) which contained a thermocouple for measuring the sample temperature. Via sample holder (13) the cup was connected to a balance (14) placed in thermostatic block (15) to provide high quality measurement of the sample weight change under thermal treatment. The sample was heated by electrical oven (16) up to desired temperature (max 1100 °C) with a required heating rate (in our experiments 5 °C/min). Inert gas (in our case Ar) was provided into the oven via a gas capillary (17). The balance was protected from possible formation of dangerous gases during the experiments by a protective gas supplied continuously via tube (18).

[00101] Experiments were conducted with wood particles of Canadian pine (*pinus canadiensis*). Particles were obtained from a wood mill in the form of shavings, having a particle size in the range of 1 – 10 mm. These shavings were either milled for 5 minutes in a coffee grinder to a particle size of 0.5 – 1 mm ("pine saw dust"), or to a particle size of about 0.2 mm ("pine powder") in a planetary high energy mill (Pulverisette 5).

[00102] Samples were subjected to temperature programmed heating in the above-described thermobalance. The weight of the sample was recorded as a function of temperature. The derivative of this curve was also recorded (referred to as "DTG signal" in Figures 4 through 8). The minimum of this curve corresponds to the inflection point of the TG curve, and provides an indication of the decomposition temperature (" $T_D$ ") of the sample. Experiments were conducted with pure cellulose, xylan (which served as a model compound for hemicellulose), pure lignin, pine saw dust, and pine powder.

[00103] In order to measure the effect of the addition of a particulate inorganic material samples were ground together with the inorganic particulate material for 120 minutes in a planetary high energy mill (Pulverisette 5 type). The samples were subjected to temperature programmed decomposition. The decomposition  $T_D$  temperature and the residue at 600 °C were recorded. Representative curves are presented in Figures 4 to 8.

[00104] Figure 4 shows the DTG curve for pine powder.  $T_D$  was 345 °C; the residue was 22 wt%.

[00105] Figure 5 shows the DTG curve for pine powder co-milled with 20%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .  $T_D$  was 232 °C; the residue was 24%.

[00106] Figure 6 shows the DTG curve for pine powder co-milled with 20%  $\text{MgO}$ .  $T_D$  was 340 °C; the residue was 17%.

[00107] Figure 7 shows the DTG curve for pine powder co-milled with 20% calcined hydrotalcite.  $T_D$  was 342 °C; the residue was 19%.

[00108] Figure 8 shows the DTG curve for pine powder co-milled with non-calcined hydrotalcite.  $T_D$  was 350 °C; the residue was 13%.

[00109] Results from the experiments are collected in Table 1

| Sample | $T_D$ (°C) | % Residue (wt %) |
|--------|------------|------------------|
|--------|------------|------------------|

LB

|                                                                |     |    |
|----------------------------------------------------------------|-----|----|
| Cellulose (pure)                                               | 325 | 10 |
| xylan                                                          | 270 | 34 |
| lignin (pure)                                                  | 342 | 42 |
| pine saw dust                                                  | 345 | 34 |
| pine powder                                                    | 345 | 22 |
| pine saw dust + 50% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>            | 276 | 34 |
| pine powder + 20% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>              | 232 | 24 |
| pine powder + 20% CaCl <sub>2</sub>                            | 295 | 33 |
| pine powder + 20% NaCl                                         | 313 | 31 |
| pine powder + ZrO <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 356 | 19 |
| pine powder + 20% MgO                                          | 340 | 17 |
| pine powder + 20% HTC <sup>(1)</sup>                           | 350 | 13 |
| pine powder + 20% CBV300 <sup>(2)</sup>                        | 335 | 11 |
| pine powder + 20%<br>Zn(OH)CO <sub>3</sub>                     | 345 | 20 |
| pine powder + 20% HTC <sup>(3)</sup>                           | 326 | 21 |
| xylan + 20% ZrO <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>   | 266 | 30 |
| xylan + 20% NaCl                                               | 266 | 30 |
| xylan + 20% LiNO <sub>3</sub>                                  | 263 | 20 |

- (1) hydrotalcite (non-calcined)
- (2) a commercial silica/alumina/zeolite(Y) catalyst supplied by Zeolyst
- (3) hydrotalcite (calcined), supplied by Reheis

[00110] In a separate comparative experiment pine saw dust, pine powder and pine powder co-milled with 20%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  were subjected to flash pyrolysis as described above. Flash pyrolysis of pine saw dust and pine powder produced a black oil of poor quality and smell, and a low pH. Flash pyrolysis of the pine powder sample co-milled with 20%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  produced an oil that was lighter in color and judged to be of much better quality.

## WHAT IS CLAIMED IS:

1. A process for converting a solid or highly viscous carbon-based energy carrier material to liquid and gaseous reaction products, said process comprising the steps of:
  - a) contacting the carbon-based energy carrier material with a particulate catalyst material
  - b) converting the carbon-based energy carrier material at a reaction temperature between 200 °C and 450 °C, thereby forming reaction products in the vapor phase;
  - c) separating the vapor phase reaction products from the particulate catalyst material within 10 seconds after said reaction products are formed;
  - d) optionally quenching the reaction products to a temperature below 200 °C.
2. The process of claim 1 comprising the additional step of stripping reaction products from the particulate catalyst material.
3. The process of claim 1 or 2 comprising the additional step of burning off any coke formed on the particulate catalyst material.

4. The process of claim 2 or 3 comprising the further step of recycling the particulate catalyst material to step a) or b).
5. The process of any one of the preceding claims whereby a reactive gas is present during step b).
6. The process of claim 5 wherein the reactive gas has oxidative or reductive properties.
7. The process of claim 5 wherein the reactive gas is reactive in isomerisation or alkylation reactions.
8. The process of claim 6 wherein the reactive gas comprises oxygen, hydrogen, hydrogen sulfide, or carbon monoxide.
9. The process of claim 7 wherein the reactive gas comprises iso-butane, naphthene, or a volatile organic acid.
10. The process of any one of the preceding claims wherein the catalytic material comprises cationic clays, anionic clays, natural clays, hydrotalcite-like materials, layered materials, ores, minerals, metal oxides, hydroxides and carbonates of the alkaline and alkaline earth metals, or mixtures thereof.

11. The process of any one of the preceding claims wherein the carbon-based energy carrier material is of mineral origin.
12. The process of claim 11 wherein the carbon-based energy carrier material is a tar, a heavy crude, or a bitumen.
13. The process of any one of claims 1 through 10 wherein the carbon-based energy carrier material is a synthetic polymer.
14. The process of any one of claims 1 through 10 wherein the carbon-based energy carrier material is a solid biomass.
15. The process of claim 14 wherein the solid biomass comprises cellulose, lignin, or lignocellulose.
16. The process of claim 14 wherein the solid biomass is of aquatic origin.
17. The process of any one of claims 3 – 16 whereby the CO<sub>2</sub> is utilized in the production of biomass.
18. The process of claim 17 whereby the CO<sub>2</sub> is utilized in the production of aquatic biomass.

-26-

19. The process of any one of the preceding claims wherein step a) comprises milling of the carbon-based energy carrier material in the presence of the particulate catalyst material.
20. The process of any one of the preceding claims wherein step a) comprises the steps of:
- (i) taking up the particulate catalyst material in a stream of a carrier gas;
  - (ii) causing the gas stream to flow such that the particulate catalyst material reaches a velocity of at least 1 m/s, preferably at least 10 m/s
  - (iii) impinging the catalyst particles onto the carbon-based energy carrier material.
21. The process of claim 17 wherein the carrier gas further comprises a particulate inert material.
22. The process of claim 17 or 18 wherein step a) is carried out in a fluidized bed, a riser reactor, or a downer reactor.
23. The process of any one of the preceding claims wherein the reaction temperature in step b) is less than 350 °C, preferably less than 300 °C, more preferably less than 250 °C.
24. The process of any one of the preceding claims wherein the vapor phase reaction products comprise steam, hydrocarbons, or a mixture thereof.

-27-

25. The process of claim 3 wherein the coke is burned off with air.
26. The process of claim 3 or 22 comprising the further step of cooling the particulate catalyst material after the coke has been burned off.
27. The process of claim 23 whereby heat recovered from the particulate catalyst material is used for generating steam, hot water, or electricity.
28. The process of any one of the preceding claims whereby at least step b) is carried out in an FCC unit.
29. The process of any one of the preceding claims whereby at least step b) is carried out in a downer.

32

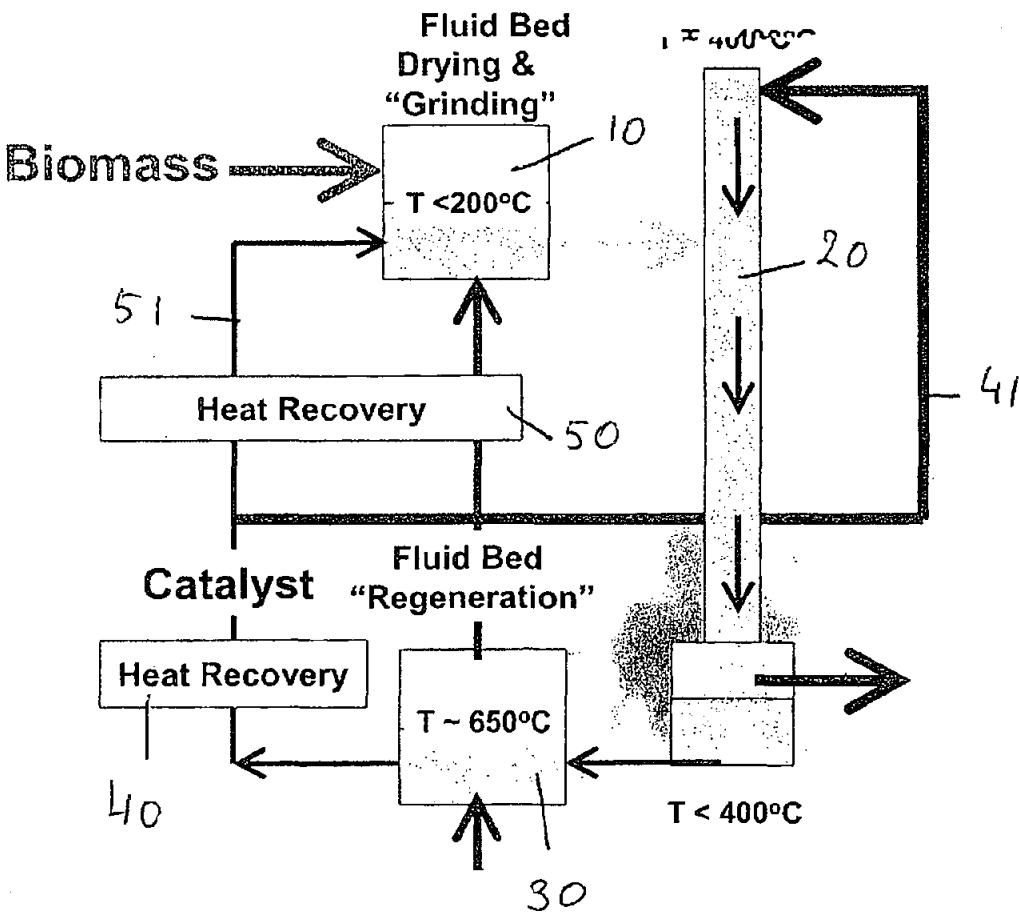


Figure 1

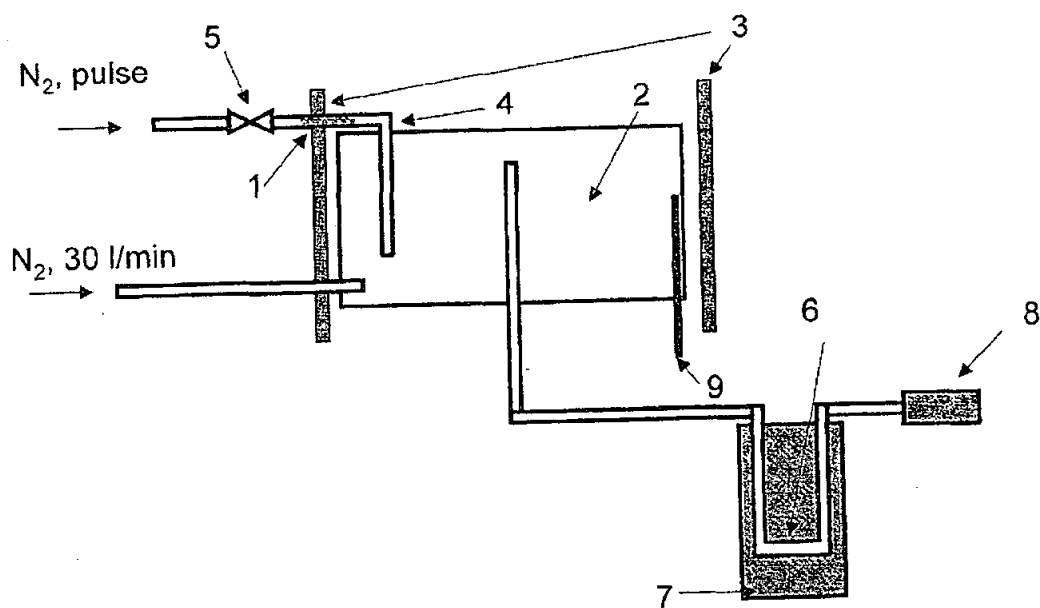


Figure 2

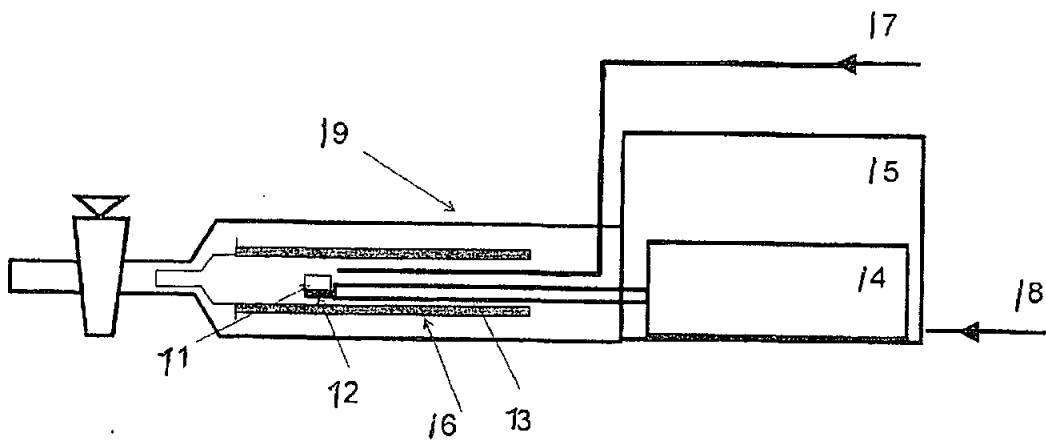


Figure 3

25

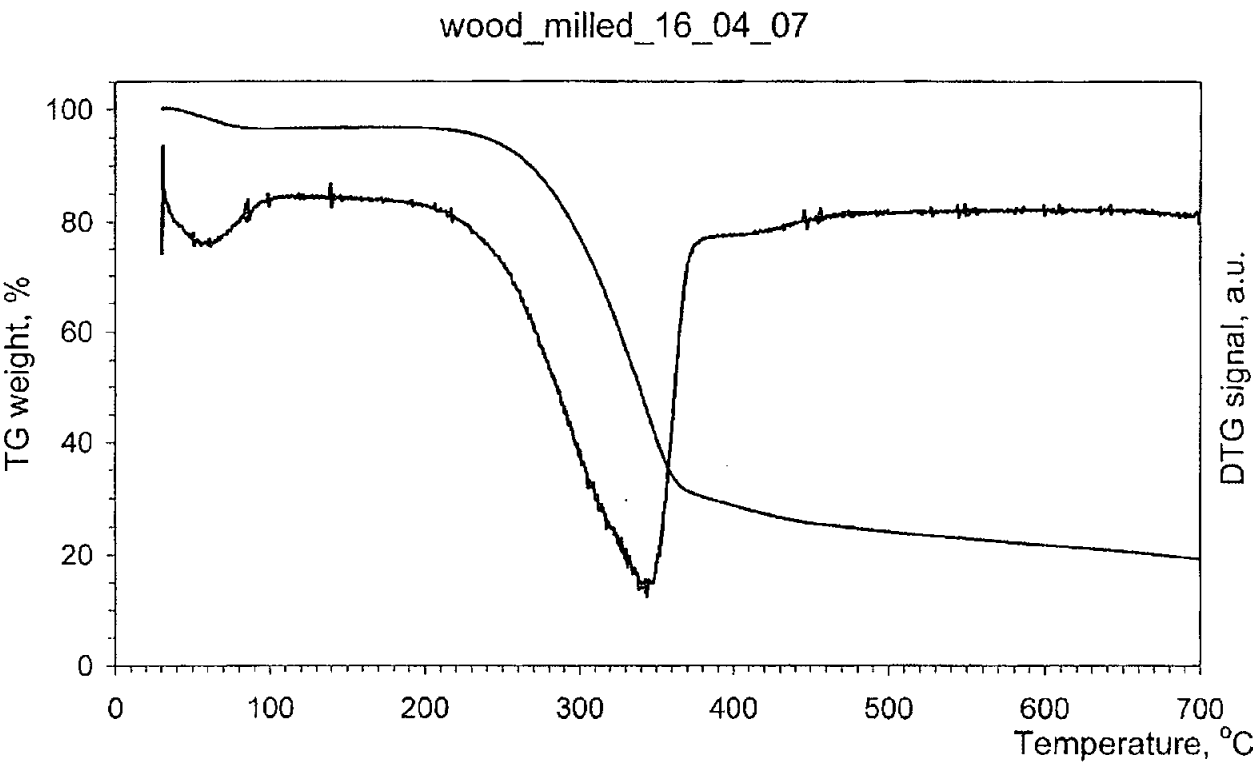


Figure 4

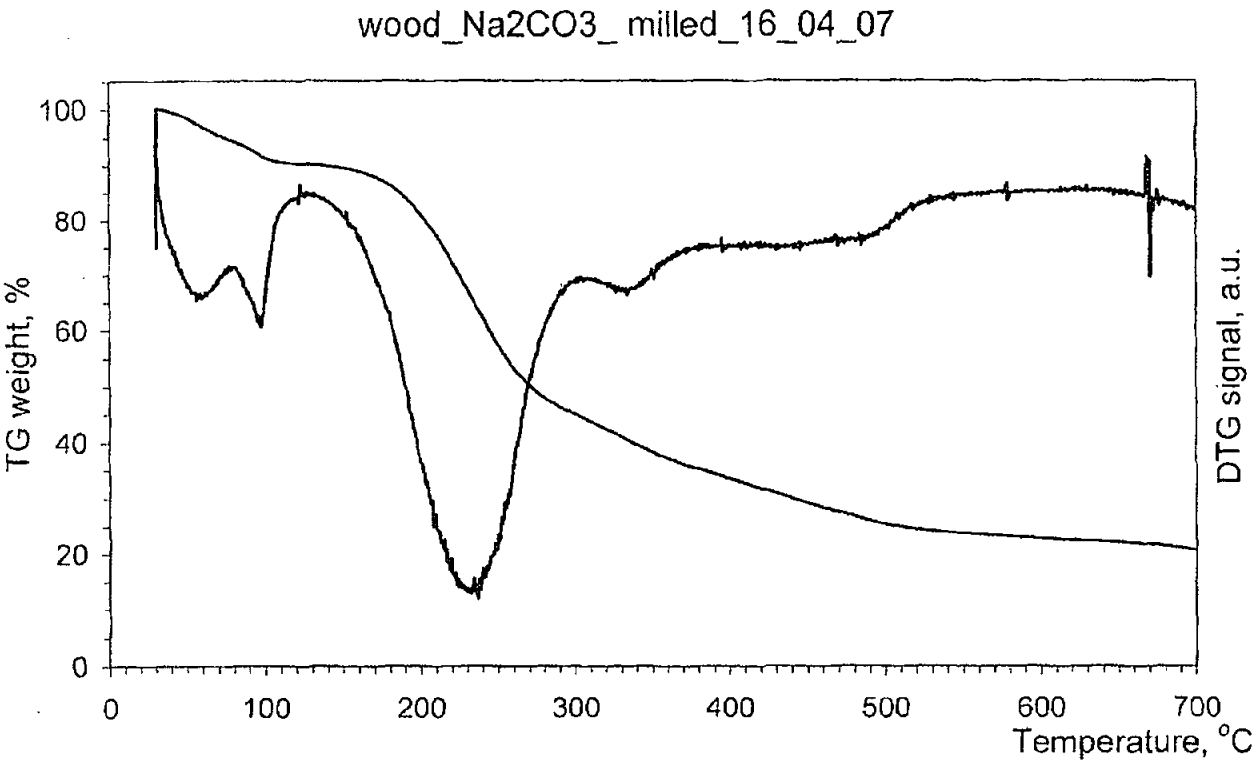


Figure 5

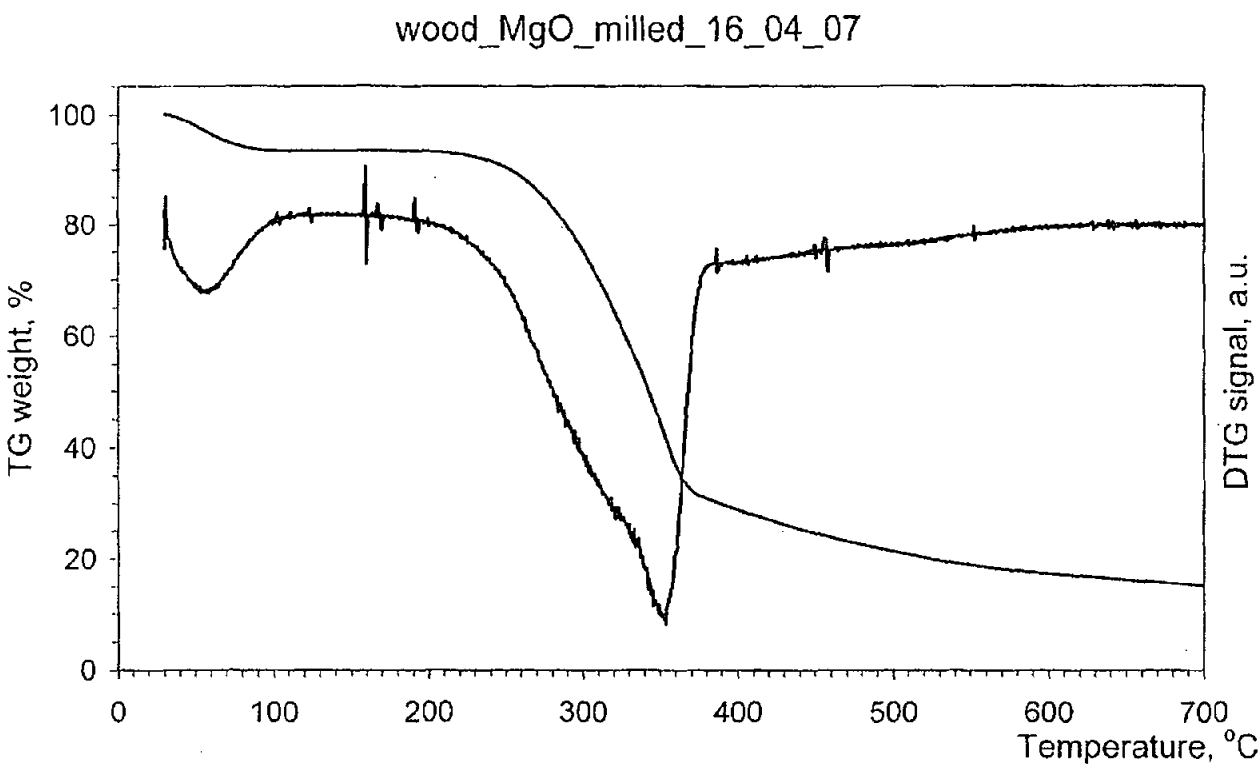


Figure 6

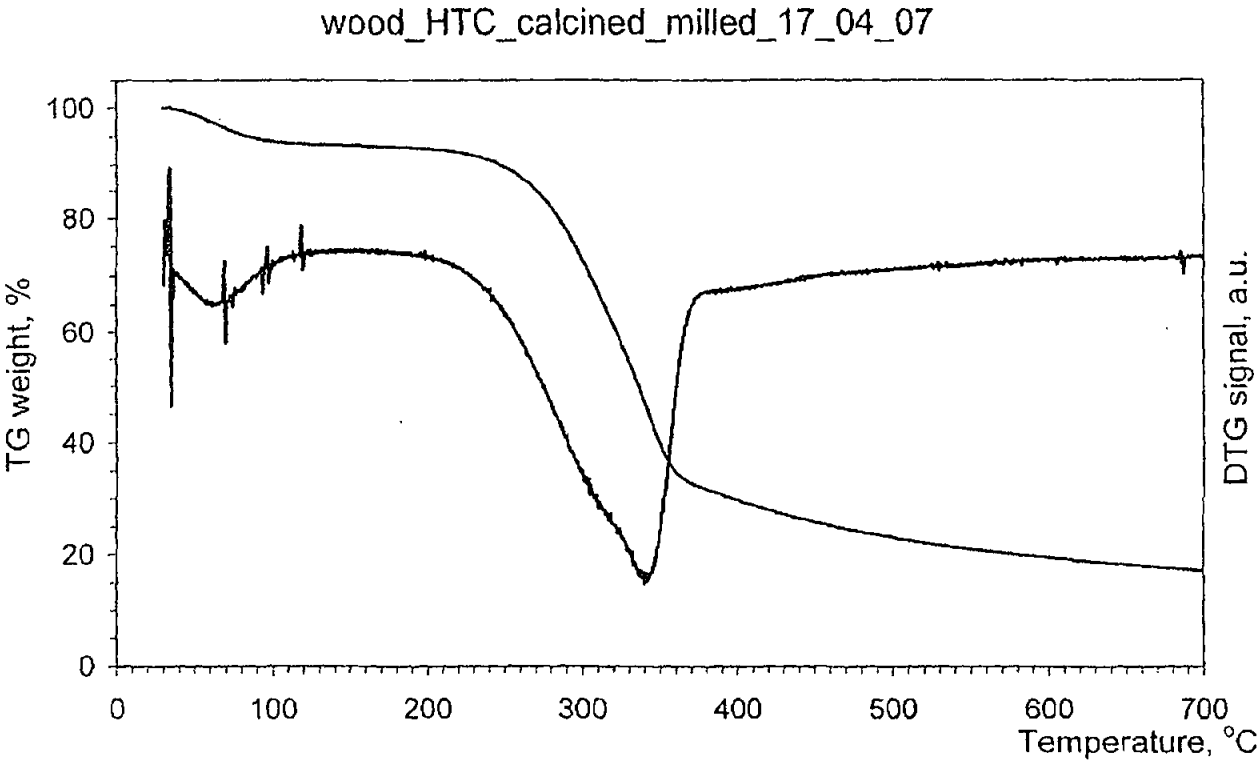


Figure 7

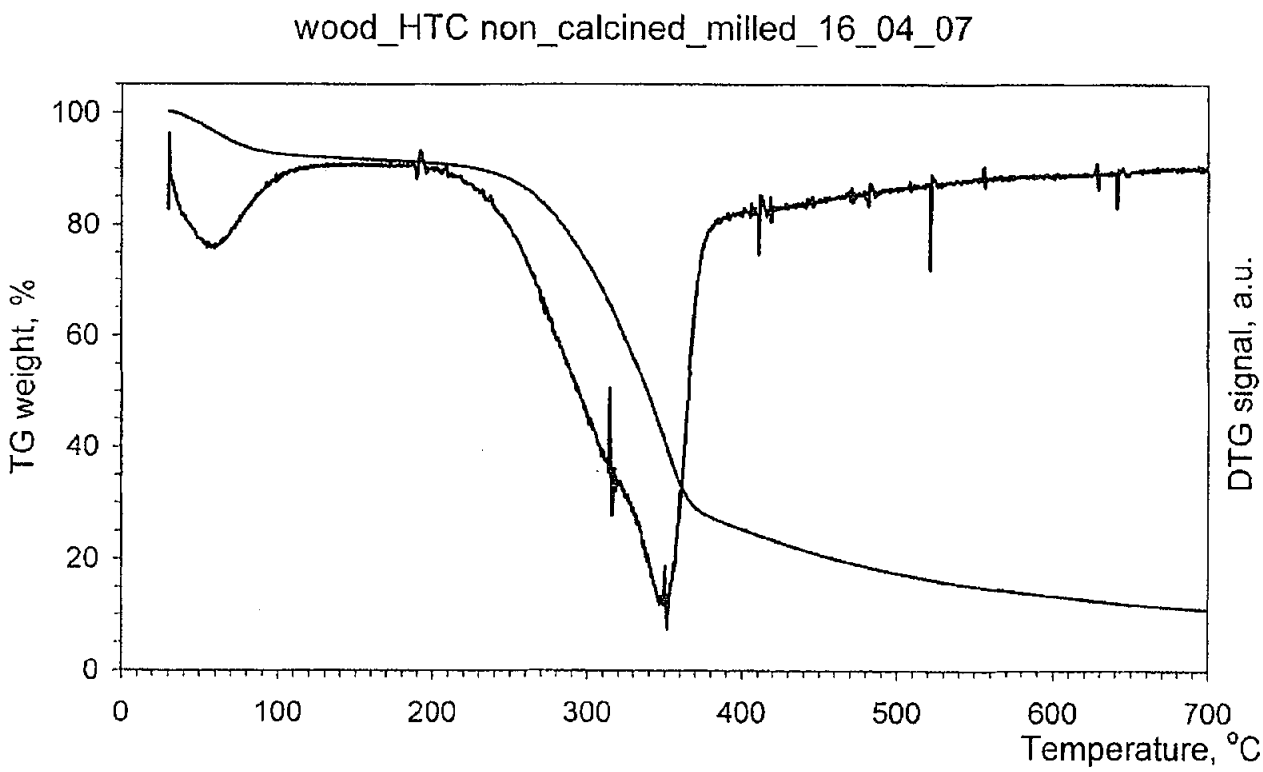


Figure 8

**PROCESO MEJORADO PARA CONVERTIR MATERIAL PORTADOR DE**  
**ENERGÍA A BASE DE CARBÓN**

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

5

1. Campo de la Invención

[0001] La presente invención se relaciona con un proceso catalítico para  
convertir un material portador de energía a base de carbón a un combustible  
10 líquido o gaseoso.

2. Descripción de la Técnica Relacionada

[0002] En la medida en que el suministro de crudo ligero disminuye, los  
15 materiales alternativos se están desarrollando como una fuente de combustibles  
líquidos y gaseosos. Los materiales alternativos que se consideran incluyen  
portadores de energía mineral, tales como crudos pesados, esquisto bituminoso,  
brea (por ejemplo, de arenas impregnadas de brea) y bitumen.

20 [0003] Los materiales alternativos incluyen además suministros de desperdicios  
de resinas sintéticas. Estas resinas sintéticas pueden ser materiales vírgenes, por  
ejemplo rechazos de operaciones de moldeo y extracción, y materiales utilizados,  
tal como materiales de empaque reciclados.

25 [0004] Aún otra fuente potencialmente la más importante, de material  
alternativo portador de energía a base de carbón incluye la biomasa, en particular  
biomasa que contiene celulosa, lignina, y hemicelulosa.

[0005] Se han desarrollado procesos para convertir estos materiales a combustibles líquidos y gaseosos. Se han propuesto catalizadores para uso en tales procesos. Aún cuando se utilizan catalizadores, sin embargo, la reacción de conversión requiere temperaturas de reacción relativamente altas, a menudo que exceden 450 °C. La exposición de los productos de reacción a estas condiciones de reacción da como resultado un deterioro significativo de los productos de reacción. Como resultado, los materiales valiosos se convierten a materiales indeseables tales como el gas, carbón sintético y coque, que ensucian y desactivan las partículas catalizadoras y reducen el rendimiento del proceso de reacción. Adicionalmente el biocombustible, que es el principal producto de reacción, es de pobre calidad y requiere un tratamiento prolongado costoso para que éste sea adecuado como un combustible de transporte o una fuente de químicos de alto valor.

[0006] La presente invención suministra un proceso mejorado para convertir un material portador de energía a base de carbón a un combustible líquido o gaseoso. El proceso se caracteriza porque la temperatura de conversión es menor de 450 °C, preferiblemente menos de 400 °C, y porque el tiempo de exposición de los productos de reacción a temperaturas elevadas y en contacto con el material catalítico se mantiene corto.

#### RESUMEN DE LA INVENCION

[0007] La presente invención se relaciona con un proceso para convertir un material portador de energía a base de carbón sólido o altamente viscoso a

productos de reacción líquidos y gaseosos, dicho proceso comprende las etapas de:

[0008] a) poner en contacto un material portador de energía a base de carbón  
5 con un material catalizador de partícula

[0009] b) convertir el material portador de energía a base de carbón a una  
temperatura de reacción entre 200 °C y 450 °C, preferiblemente  
entre 250 °C y 350 °C, formando de esta manera los productos de  
10 reacción en la fase de vapor.

[0010] Etapa a) puede comprender las etapas de suministrar partículas al  
material portador de energía a base de carbón, y recubrir estas partículas con  
partículas más pequeñas del material catalizador.

15

[0011] En un proceso alternativo, la etapa a) puede comprender las etapas de  
(i) poner en contacto el material portador de energía a base de carbón con un  
precursor del material catalítico; y (ii) formar el material catalítico *in situ*.

20 [0012] En aún otra modalidad la etapa a) comprende la etapa de poner en  
contacto el material portador de energía a base de carbón con un lecho fluido de  
material catalizador de partícula. Opcionalmente esta etapa de proceso se lleva a  
cabo a temperatura elevada. Puede estar presente una transferencia de calor  
media.

25

[0013] Es posible agregar más material catalítico a la etapa b). Este material catalítico puede ser el mismo que el agregado en la etapa a), o este puede ser un material catalítico diferente.

5 [0014] En una modalidad preferida, el proceso comprende la etapa adicional de:

c) separar los productos de reacción de la fase de vapor del material catalizador en partícula a los 10 segundos después de que se forman dichos productos de reacción;

10

[0015] En una modalidad preferida adicional la etapa c) se sigue por:

[0016] d) apagar los productos de reacción a una temperatura por debajo de 200 °C.

15

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0017] La Figura 1 muestra una representación esquemática de una modalidad de una unidad de proceso para llevar a cabo un proceso de acuerdo con la  
20 presente invención.

[0018] La Figura 2 muestra una configuración experimental para conducir experimentos de pirolisis.

25 [0019] La Figura 3 es una representación esquemática de un termobalance.

[0020] La Figura 4 muestra una curva DTG para polvo de pino.

[0021] La Figura 5 muestra una curva DTG para polvo de pino co-molido con 20% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

5 [0022] La Figura 6 muestra una curva DTG para polvo de pino co-molido con 20% de  $\text{MgO}$ .

[0023] La Figura 7 muestra una curva DTG para polvo de pino co-molido con 20% de hidrotalcita calcinada.

10

[0024] La Figura 8 muestra una curva DTG para polvo de pino co-molido con hidrotalcita no calcinada.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS MODALIDADES PREFERIDAS

15

[0025] La siguiente es una descripción de ciertas modalidades de la invención, dadas solo por vía de ejemplo.

[0026] En un aspecto, la presente invención se relaciona con un pre-  
20 tratamiento de materiales portadores de energía a base de carbón en partícula con el fin de hacer esos materiales susceptibles a una conversión a un combustible líquido bajo condiciones relativamente medias.

[0027] Los materiales portadores de energía a base de carbón para uso en el  
25 proceso de la presente invención son materiales sólidos y materiales que se podrían clasificar como líquidos, pero que tienen muy alta viscosidad. En este documento, los materiales se denominarán como "sólidos". Se entenderá que,

como se utiliza aquí, el término sólido comprende líquidos altamente viscosos. En el caso de las arenas con brea, las "partículas" comprenden granos de arena que se cubren con brea. Para propósitos de la presente invención estos granos de arena recubiertos se consideran partículas de un portador de energía basado en

5 carbón.

[0028] Los materiales se pueden formar en partículas, cuyas partículas tienden a retener la integridad en o cerca de las condiciones ambientales de temperatura y presión. Ejemplos de tales materiales incluyen carbón, arenas con brea, esquisto

10 bituminoso, y biomasa.

[0029] Preferiblemente la etapa a) resulta en un contacto íntimo de las partículas catalizadoras con el portador de energía a base de carbón. Un proceso involucra suministrar partículas del material portador de energía a base de carbón,

15 y recubrir estas partículas con partículas más pequeñas de un material catalítico. Las partículas recubiertas se someten a tratamiento térmico, durante el cual el material portador de energía se sensibiliza.

[0030] Otro proceso para sensibilizar el material portador de energía a base de

20 carbón es adecuado para materiales portadores de energía que contienen un polímero de origen fotosintético. En este proceso, partículas pequeñas de un material inorgánico se incrustan dentro del material polimérico de origen fotosintético. Este proceso se describe en detalle en nuestra solicitud de patente co-pendiente titulada "*Method of making a polymeric material of photosynthetic*

25 *origin comprising particulate inorganic material*", cuyas descripciones se incorporan aquí como referencia.

[0031] Aún otro proceso para sensibilizar el material portador de energía a base de carbón comprende la etapa de poner en contacto el material portador de energía a base de carbón con productos de reacción obtenidos en la etapa b) del proceso de la presente invención. Se entenderá que cuando el proceso se inicia aún no está disponible ningún producto de reacción. Por lo tanto, en esta etapa, el material portador de energía a base de carbón se puede sensibilizar por algún otro método. También es posible iniciar la reacción con material no sensibilizado, y llevar a cabo la etapa de pirolisis bajo condiciones convencionales de temperatura y presión. Por ejemplo, la reacción se puede iniciar a una temperatura de hasta 600 grados centígrados, y una presión entre 1 y cinco bares. Bajo estas condiciones, se producen cantidades relativamente grandes de ácidos orgánicos y materiales fenólicos. Aunque es deseable desde la perspectiva de la necesidad de hacer combustibles líquidos útiles, este producto de reacción es prácticamente adecuado para mezclar con el material portador de energía a base de carbón para propósitos de sensibilización. Una vez se forma suficiente producto de reacción para operar la reacción con un suministro continuo de material sensibilizado, las condiciones de pirolisis se pueden cambiar entonces a una temperatura de menos de 500 grados centígrados y, opcionalmente, una presión de menos de un bar.

[0032] Otra modalidad es particularmente adecuada si el portador de energía a base de carbón es una biomasa, en particular biomasa sólida en partícula. En esta modalidad la biomasa se pone en contacto con un material catalítico en partículas y un medio de transferencia de calor.

[0033] Se ha encontrado que la conversión térmica de los materiales de biomasa se puede llevar a cabo a condiciones medias de temperatura si el proceso se lleva a cabo en la presencia de ambos medios de transferencia de

calor, por ejemplo un material inorgánico en partículas inerte, y un material catalíticamente activo.

[0034] En una modalidad específica el material inorgánico en partículas se  
5 utiliza el cual es tanto un medio de transferencia de calor como un catalizador.

[0035] En una modalidad específica, el material catalíticamente activo es un  
óxido inorgánico en forma de partícula. Preferiblemente, el óxido inorgánico en  
partícula se selecciona del grupo que consiste de óxido refractario, arcillas,  
10 hidrotalcitas, aluminosilicatos cristalinos, sales hidroxilo en capas, y mezclas de  
éstos.

[0036] Ejemplos de óxidos inorgánicos refractarios incluyen alúmina, sílice,  
sílice-alúmina, titania, zirconia, y similares. Los óxidos refractarios que se prefieren  
15 tienen una superficie específica alta. Específicamente, los materiales preferidos  
tienen un área de superficie específica determinada mediante el método Brunauer  
Emmett ("BET") de por lo menos 50 m<sup>2</sup>/g.

[0037] Los materiales de arcilla adecuados incluyen tanto arcillas catiónicas  
20 como aniónicas. Ejemplos adecuados incluyen esmectita, bentonita, sepiolita,  
atapulcita, e hidrotalcita.

[0038] Otros hidróxidos de metal y óxidos de metal adecuados incluyen  
bauxita, gibsita y sus formas de transición. El material catalítico barato puede ser  
25 lima, sal muera y/o bauxita disuelta en una base (NaOH), o arcillas naturales  
disueltas en un ácido o base, o cemento de polvo fino proveniente de un horno.

[0039] El término "hidrotalcitas" como se utiliza aquí incluye hidrotalcita *per se*, así como también otros óxidos e hidróxidos de metal mezclados que tienen una estructura similar a la hidrotalcita, así como también sales de hidroxilo metálicas.

5 [0040] El material catalíticamente activo puede comprender un metal catalítico. El metal catalítico se puede utilizar además o en lugar del óxido inorgánico catalíticamente activo. El metal se puede utilizar en su forma metálica, en la forma de un óxido, hidróxido, óxido hidroxilo, una sal, o como un compuesto orgánico metálico, así como también materiales que comprenden metales de tierras raras  
10 (por ejemplo, bastnesita).

[0041] Preferiblemente, el metal catalítico es un metal de transición, más preferiblemente un metal de transición no noble. Los metales de transición específicamente preferidos incluyen hierro, zinc, cobre, níquel, y manganeso,  
15 siendo el más preferido el hierro.

[0042] Hay varias maneras en las cuales el compuesto de metal catalítico se puede introducir en la mezcla de reacción. Por ejemplo, el catalizador se puede agregar en su forma metálica, en la forma de partículas pequeñas.  
20 Alternativamente, el catalizador se puede agregar en la forma de un óxido, hidróxido, o una sal. En una modalidad preferida, una sal soluble en agua del metal se mezcla con la fuente de energía a base de carbón y el material inorgánico en partículas inerte en la forma de una suspensión acuosa. En esta modalidad particular, puede ser deseable mezclar las partículas de biomasa con la  
25 solución acuosa de la sal metálica antes de agregar el material inorgánico inerte en partículas, con el fin de estar seguro que el metal impregna el material de biomasa. También es posible primero mezclar la biomasa con un material

49

inorgánico inerte en partículas, antes de agregar la solución acuosa de la sal metálica. En aún otra modalidad, la solución acuosa de la sal metálica se mezcla primero con el material inorgánico inerte en partículas, donde el material se seca antes de mezclarlo con la biomasa en partícula. En esta modalidad, las partículas  
5 inorgánicas inertes se convierten a partículas de catalizador heterogéneas.

[0043] La naturaleza específica del material inorgánico inerte en partículas no es de importancia crítica para el proceso de la presente invención, como su función principal es servir como un vehículo para transferir calor. Su selección  
10 estará en la mayoría de los casos basada en consideraciones de disponibilidad y costo. Ejemplos adecuados incluyen cuarzo, arena, ceniza volcánica, arenilla inorgánica virgen de chorreado con arena (que está, inutilizada), y similares. Las mezclas de estos materiales también son adecuadas. La arenilla de chorreado de arena virgen es probablemente más costosa que los materiales tales como la  
15 arena, pero ésta tiene la ventaja de estar disponible en rangos específicos de tamaño de partícula y dureza.

[0044] Cuando se utiliza en un proceso de lecho fluidizado, el material inorgánico inerte en partículas originará un cierto nivel de abrasión de las paredes  
20 del reactor, que es típicamente hecho de acero. La abrasión es generalmente indeseable, en la medida en que ésta origina una reducción inaceptable en la vida útil del reactor. En el contexto de la presente invención, puede de hecho ser deseable una cantidad moderada de abrasión. En el caso de que haya abrasión, tal abrasión podría introducir partículas pequeñas de metal en la mezcla de  
25 reacción, que comprende los componentes de metal del acero del reactor (principalmente Fe, con cantidades menores de, por ejemplo, Cr, Ni, Mn, etc.). Esto podría impartir una cierta cantidad de actividad catalítica al material

inorgánico inerte en partículas. Se entenderá que el término “material inorgánico en partículas inerte” como se utiliza aquí incluye materiales que son por su naturaleza inertes, pero que han adquirido cierto grado de actividad catalítica como resultado de haber sido contactados con, por ejemplo compuestos metálicos.

[0045] La arenilla del chorreado con arena que se ha utilizado previamente en un proceso de chorreado con arena se particularmente adecuada para el uso en el proceso de la presente invención. La arenilla del chorreado con arena utilizada se considera un material de desperdicio, que está abundantemente disponible a bajo costo. Los materiales de arenilla del chorreado con arena son los preferidos que se han utilizado en el chorreado con arena de superficies metálicas. Durante el proceso de chorreado con arena la arenilla se mezcla íntimamente con partículas diminutas del metal que se está chorreando con arena. En muchos casos el metal de chorreo con arena es acero. La arenilla que se ha utilizado en el chorreado con arena de acero presenta una mezcla íntima que comprende partículas pequeñas de hierro, y cantidades menores de otros metales adecuados tales como níquel, zinc, cromo, manganeso, y similares. Siendo en esencia un producto de desperdicio, la arenilla del proceso de chorreado con arena está abundantemente disponible a un bajo costo. Sin embargo, éste es un material altamente valioso en el contexto del proceso de la presente invención.

[0046] La puesta en contacto efectiva de la fuente de energía a base de carbón, el material inorgánico inerte y el material catalítico es esencial y puede proceder por vía de varias rutas. Las dos rutas preferidas son:

[0047] La ruta seca, por medio de la cual una mezcla de material de biomasa en partícula y el material inorgánico inerte se calienta y fluidiza, y el material catalítico se agregan como partículas sólidas finas a esta mezcla.

- 5 [0048] La ruta húmeda, por medio de la cual el material catalítico se dispersa en un disolvente y este disolvente se agrega a la mezcla del material de biomasa en partículas y el material inorgánico inerte. Un disolvente preferido es agua.

- [0049] El término "biomasa en partícula fina" como se utiliza aquí se refiere a  
10 un material de biomasa que tiene un tamaño de partícula medio en el rango de desde 0.1 mm a 3 mm, preferiblemente desde 0.1 mm a 1 mm.

- [0050] La biomasa de fuentes tales como paja y madera se pueden convertir a un tamaño de partícula en el rango de 5 mm a 5 cm con facilidad relativa,  
15 utilizando técnicas tales como el molido o triturado. Para una conversión térmica efectiva es deseable reducir adicionalmente el tamaño medio de la partícula de la biomasa a menos de 3 mm, preferiblemente menos de 1 mm. Desmenuzar la biomasa a este rango de tamaño de partícula es notoriamente difícil. Se ha descubierto ahora que la biomasa sólida se puede reducir en tamaño de partícula  
20 a un rango de tamaño de partícula medio de desde 0.1 mm a 3 mm al someter a abrasión partículas de biomasa que tengan un tamaño de partícula medio en el rango de 5 mm a 50 mm en un proceso que involucra el mezclado mecánico de las partículas de biomasa con un material en partícula inorgánico y un gas.

- 25 [0051] La abrasión de partículas en un proceso de lecho fluido se conoce, y en la mayoría de los contextos un fenómeno indeseable. En el presente contexto este



fenómeno se utiliza como ventaja con el propósito de reducir el tamaño de la partícula del material de biomasa sólido.

[0052] Así, en una modalidad de la presente invención, las partículas de biomasa que tengan un tamaño de partícula en el rango de 5 mm a 50 mm se mezclan con partículas inorgánicas que tengan un tamaño de partícula en el rango de 0.05 mm a 5 mm. Esta mezcla en partícula se agita con un gas. Como las partículas inorgánicas tienen una dureza que es mayor que aquella de las partículas de biomasa, la agitación resulta en una reducción del tamaño de las partículas de biomasa. Este proceso se utiliza adecuadamente para reducir el tamaño de partícula de la biomasa de 0.1 a 3 mm.

[0053] La cantidad de agitación de la mezcla de partícula determina en gran proporción la rata de reducción del tamaño de las partículas de biomasa. Con el fin de incrementar la actividad, la agitación puede ser tal como para formar un lecho fluido, un lecho de burbujeo o de ebullición, un lecho en chorro, o un transporte neumático. Para el propósito de la presente invención, los lechos de chorro y del transporte neumático son los niveles de agitación preferidos.

[0054] El gas puede ser aire, o puede ser un gas que tiene un nivel reducido de oxígeno (comparado con el aire), o puede estar sustancialmente libre de oxígeno. Ejemplos incluyen vapor, nitrógeno, y mezclas de gas como se pueden obtener en una conversión térmica posterior de las partículas de biomasa finas. Tales mezclas de gas pueden comprender monóxido de carbón, vapor, y/o dióxido de carbón.

[0055] El proceso de abrasión se puede llevar a cabo a temperatura ambiente, o a una temperatura elevada. Se prefiere el uso de temperaturas elevadas para las partículas de biomasa que contienen cantidades significativas de humedad, en razón a que ésta resulta en un grado de sequedad de las partículas de biomasa.

5 El secado incrementa la dureza de las partículas de biomasa, haciendo las partículas más susceptibles a la reducción de tamaño mediante abrasión. Las temperaturas de secado preferidas varían desde aproximadamente 50 a 150 °C. Son posibles temperaturas mayores, en particular si el gas de agitación es pobre en oxígeno o sustancialmente libre de oxígeno.

10

[0056] Se prefiere para uso en el proceso de abrasión aquellas partículas inorgánicas que se utilizarán en un proceso de conversión térmico posterior de acuerdo con la presente invención. En una modalidad preferida adicional el material catalítico también está presente durante el proceso de abrasión. Se cree

15 que algo del material catalítico, si está presente durante el proceso de abrasión, se incrustará en las partículas de biomasa, lo que hace el proceso de conversión térmica posterior más efectivo.

[0057] En una modalidad particularmente preferida de la presente invención,

20 las partículas de biomasa que tengan un tamaño de partícula en el rango de 5 mm a 50 mm se mezclan con partículas inorgánicas inertes y un material catalítico. Esta mezcla se agita con un gas, preferiblemente que resulta en la formación de un lecho de chorro o un transporte neumático. Después de que las partículas de biomasa alcanzan un tamaño de partícula medio en el rango de 0.1 mm a 3 mm la

25 temperatura se incrementa a 150 a 600 °C.

[0058] Las partículas de biomasa pequeñas obtenidas en el proceso de abrasión son particularmente adecuadas para la conversión a un bio-líquido en un proceso de conversión adecuado. Ejemplos de los procesos de conversión adecuados incluyen conversión hidrotérmica, conversión enzimática, pirolisis, conversión catalítica, y conversión térmica media.

[0059] En una modalidad alternativa de la etapa a), las partículas del material portador de energía a base de carbón se cubren con las partículas muy pequeñas del material catalítico. Conceptualmente, las partículas del material portador de energía a base de carbón se hacen polvo con un recubrimiento de partículas catalizadoras. Aunque tanto el material portador de energía como el material catalítico son sólidos, al suministrar partículas catalizadoras que son mucho más pequeñas que las partículas del material portador de energía es posible suministrar un contacto muy íntimo entre las partículas portadoras de energía y las partículas de catalizador. Como resultado es posible convertir catalíticamente por lo menos una cubierta exterior de las partículas portadoras de energía, con el fin de hacer estas partículas más susceptibles a conversión a componentes combustibles líquidos en un proceso posterior.

[0060] Como una primera etapa, el material portador de energía basado en carbón se suministra en la forma de partículas pequeñas. Esto se puede hacer mediante triturado, molido, y similar. El método más adecuado para hacer estas partículas pequeñas depende de la naturaleza del material portador de energía a base de carbón. Por ejemplo, el carbón se puede moler en un molino de bola o en un molino de martillo; otros materiales pueden ser más convenientemente tratados en una trituradora. El método apropiado se puede seleccionar por la persona

experta con base en el criterio general de factibilidad, costo, y dureza del material que se va a moler.

[0061] Si el portador de energía es arena con brea las partículas comprenden  
5 granos de arena recubiertos o parcialmente recubiertos con una mezcla de hidrocarburo pesado. En general estas partículas ya tienen el tamaño apropiado para el proceso de la presente invención. En cualquier evento, es generalmente no práctico reducir el tamaño de estas partículas de arena con brea.

10 [0062] El tamaño de partícula  $d_e$  del material portador de energía a base de carbón en partículas preferiblemente está en el rango de 5 mm a 100 micrómetros.

[0063] El material catalizador se suministra en la forma de partículas que tienen un tamaño de partícula promedio  $d_c$  en el rango de 1000 nm a 10 nm. Las  
15 partículas de este tamaño se pueden obtener al formar materiales inorgánicos de una solución o una suspensión, y controlar las condiciones con el fin de favorecer la formación de partículas dentro de este rango de tamaño. Los procesos de esta clase se conocen bien, y no son parte de la presente invención. En un proceso alternativo, los materiales inorgánicos se pueden formar en partículas del tamaño  
20 deseado al exfoliar o peptidizar partículas mayores.

[0064] En una modalidad preferida, la proporción  $d_e/d_c$  está en el rango de 50,000 a 500. Las proporciones de tamaño de partícula dentro de estos rangos aseguran que las partículas del material portador de energía a base de carbón se  
25 puedan recubrir con un polvo de partículas del material catalítico.

[0065] Las partículas del material portador de energía a base de carbón y las partículas del catalizador se mezclan. Este mezclado se puede hacer mediante cualquier método adecuado conocido por la persona experta. El método apropiado dependerá de la naturaleza del material portador de energía a base de carbón. En general, los métodos utilizados para reducir el tamaño de partícula del material portador de energía a base de carbón tienden también a ser adecuados para esta etapa de mezclado.

[0066] Preferiblemente, las partículas portadoras de energía y el corte de sus partículas se hace en una proporción en peso en el rango de desde 1000:1 a 10:1, preferiblemente, desde 100:1 a 30:1. Estas proporciones en peso aseguran que un número suficiente de partículas catalizadoras están disponibles para suministrar por lo menos un recubrimiento parcial de las partículas portadoras de energía.

[0067] Un aspecto importante de la presente invención es la temperatura de reacción en la etapa b) de menos de 450 °C, preferiblemente menos de 400 °C. Más preferiblemente la temperatura de reacción es de menos de 350 °C, aún más preferiblemente menos de 300 °C, y más preferiblemente menos de 250 °C. Esta temperatura de reacción se hace posible al utilizar un material catalítico seleccionado del grupo de arcillas catiónicas, arcillas aniónicas, arcillas naturales, materiales similares a hidrotalcita, materiales en capas, menas, minerales, óxidos de metal, hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos y alcalino térreos, y mezclas de éstos.

[0068] Las partículas del catalizador son de un tamaño adecuado para la catálisis heterogénea. Como regla general, los tamaños pequeños de partícula de catalizador se prefieren en la catálisis heterogénea, porque entre más pequeña la

partícula mayor la fracción de los átomos disponibles que están presentes en la superficie de la partícula. Por lo tanto, los tamaños de partícula de menos de 100 micrómetros son adecuados, las partículas de menos de 1,000 nanómetros se prefieren. Es en general no deseable utilizar partículas más pequeñas de  
5 aproximadamente 100 nm. Aunque la actividad catalítica de tales partículas más pequeñas es mayor, se requiere desproporcionadamente mayores cantidades de energía para crear tales partículas pequeñas, y las partículas pequeñas hacen más difícil separar las partículas provenientes de corrientes de producto después de la pirolisis catalítica.

10

[0069] El material portador de energía basado en carbón puede ser de origen mineral, sintético o biológico. Los materiales de origen mineral incluyen crudos pesados, esquisto bituminoso, breas (por ejemplo, provenientes de arenas con brea) y bitumen. Los materiales de origen sintético incluyen suministros de  
15 desperdicio de resinas sintéticas. Estas resinas sintéticas pueden ser materiales vírgenes, por ejemplo rechazos de operaciones de moldeo y arrastre, y materiales utilizados, tales como materiales de empaque reciclados. Los materiales de origen biológico incluyen biomasa, en particular biomasa sólida que contiene celulosa, lignina, y lignocelulosa. Una biomasa preferida es la biomasa de origen acuático,  
20 tal como algas.

[0070] El material portador de energía a base de carbón es un líquido viscoso o un sólido, haciendo difícil establecer un contacto íntimo entre el material portador de energía a base de carbón y el material catalizador en partícula. Puede ser  
25 necesario moler el material portador de energía a base de carbón con el material catalizador en partícula. En una modalidad preferida del proceso, el material catalizador en partícula puede ser "chorreado con arena" sobre el material

portador de energía a base de carbón. Para este propósito el material catalizador en partícula se toma en una corriente de gas inerte, y el gas inerte se hace que fluya, por ejemplo, por medio de un compresor. De esta manera las partículas de catalizador se les da una velocidad de por lo menos 1 m/s, preferiblemente por lo  
5 menos 10 m/s.

[0071] La corriente de gas es luego incidida sobre el material portador de energía a base de carbón. Debido a su energía cinética las partículas de catalizador penetran el material portador de energía a base de carbón,  
10 suministrando de esta manera el contacto íntimo necesario.

[0072] El chorreado con arena de las partículas sobre el material portador de energía a base de carbón origina la ruptura mecánica del último, lo cual es de particular ventaja si el material es un sólido. El efecto se puede reforzar al mezclar  
15 las partículas de catalizador con un material inerte en partículas. Preferiblemente el material inerte tiene un tamaño en partículas similar a aquel del material del catalizador.

[0073] En una modalidad particularmente preferida del proceso, la etapa a) se  
20 lleva a cabo en un reactor químico, tal como un reactor de lecho fluidizado, un reactor elevador, o un reactor de disminución. De manera conveniente, la etapa b) se puede llevar a cabo en el mismo reactor que la etapa a).

[0074] En la etapa b) los productos de reacción se forman teniendo pesos  
25 moleculares de tal forma que estos productos están en forma de gas o líquida cuando están a temperatura ambiente. A la temperatura de reacción estos productos de reacción están todos en forma de gas, a lo que se hace referencia

aquí como "productos de reacción en la fase de vapor". Es un aspecto importante de la presente invención que los productos de reacción en la fase de vapor se separen rápidamente del material catalizador en partícula. Específicamente, los productos de reacción en la fase de vapor se separan de las partículas catalizadoras a los 10 segundos después de que ellos se forman, preferiblemente a los 5 segundos, más preferiblemente a los 3 segundos. Los productos de reacción generalmente comprenden hidrocarburos y vapor.

[0075] Esta separación se puede lograr al aplicar presión reducida a la zona del reactor donde tiene lugar esta separación. Preferiblemente la presión reducida es un "vacío" de menos de 500 mBar.

[0076] Esta rápida separación de los productos de reacción provenientes del material catalizador es un factor importante para limitar la degradación de los productos de reacción. La degradación se puede disminuir adicionalmente al enfriar rápidamente los productos de reacción después de que ellos se separan del material catalizador. Si la etapa de separación involucra aplicar presión reducida, algún enfriamiento de los productos de reacción ocurrirá como resultado de la expansión adiabática. El enfriamiento adicional se puede lograr por cualquier medio conocido en la técnica, por ejemplo al bombear los productos de reacción a través de un intercambiador de calor en un contra flujo con un medio de enfriado, tal como agua fría.

[0077] Preferiblemente, los productos de reacción se enfrían a una temperatura por debajo de 200 °C, preferiblemente por debajo de 150 °C, a los 10 segundos, preferiblemente a los 3 segundos, después de ser separado del material catalítico.

[0078] Algunos productos de reacción permanecen adsorbidos a las partículas de catalizador después de separar la etapa c). Estos materiales se pueden remover mediante pelado, utilizando métodos bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, las condiciones de pelado como se utilizan en las unidades FCC son adecuadas. Aunque los productos de reacción removidos mediante pelado pueden haber estado en contacto con el material catalizador más de los 10 segundos deseados, estos materiales no se deterioran necesariamente de forma completa.

[0079] Durante la reacción el coque se puede formar sobre la superficie del catalizador. Este coque se puede quemar al exponer el catalizador a un ambiente oxidante, tal como aire, a temperatura elevada. Esta etapa opcional se puede llevar a cabo en un regenerador del tipo conocido de los procesos FCC.

[0080] Esta etapa de quemado da como resultado la producción de CO<sub>2</sub>. En una modalidad preferida este CO<sub>2</sub> se utiliza en la producción de biomasa, por ejemplo al rociarla sobre cultivos o árboles bajo condiciones que sean favorables para la fotosíntesis.

[0081] El calor generado durante la etapa de regeneración opcional se puede utilizar para suministrar el calor para la reacción endotérmica de la etapa b). Para este fin, las partículas de catalizador calientes provenientes del regenerador se reciclan a la etapa a) o b) del proceso. La cantidad del depósito de coque puede ser tal que la cantidad de calor generado durante la etapa de regeneración puede ser mayor de lo que se necesita para aprovisionar de combustible la reacción de conversión. Si este es el caso, el exceso de calor se puede remover del proceso al enfriar las partículas de catalizador a una temperatura deseada antes de reciclarlas en el reactor. La temperatura deseada se determina mediante el

balance de calor para el proceso, y la temperatura de reacción deseada para la etapa b). De acuerdo con esto, la temperatura deseada de las partículas de catalizador justo antes de reciclar se puede determinar de una manera similar a aquella utilizada en los procesos FCC.

5

[0082] Si el calor se remueve de las partículas de catalizador regeneradas, este calor se puede utilizar para generar vapor, agua caliente, o electricidad.

[0083] En una modalidad preferida el proceso se lleva a cabo en una unidad FCC. Puede ser deseable llevar a cabo la etapa a) en un reactor de pre-tratamiento, antes de la introducción del material portador de energía a base de carbón en el elevador de la unidad FCC.

[0084] En una modalidad preferida de la invención está presente un gas reactivo durante por lo menos parte de la etapa b). Este gas reactivo puede tener propiedades oxidativas o reductoras, o el gas reactivo se puede reactivar en isomerización o propiedades de alquilación. Ejemplos de gases reactivos que tienen propiedades oxidativas incluyen aire y oxígeno, así como también mezclas de oxígeno y un gas inerte tal como nitrógeno.

20

[0085] Ejemplos de gases que tienen propiedades reductivas incluyen monóxido de carbón, sulfuro de hidrógeno, e hidrógeno. El hidrógeno puede ser el menos preferido, en razón a que éste puede requerir una alta presión.

[0086] Los gases que tienen propiedades de alquilación o isomerización incluyen iso-butano, nafteno, ácidos orgánicos volátiles, y similares.

25

[0087] Una modalidad particularmente preferida se ilustra en la Figura 1. La figura representa un proceso de tres etapas para la pirolisis media del portador de energía a base de carbón. El proceso se describirá con referencia a la biomasa, específicamente pedazos de madera, como el portador de energía a base de carbón. Se entenderá que este proceso es adecuado para otras formas de biomasa, así como también para las formas de mineral de los portadores de energía a base de carbón.

[0088] La Figura 1 muestra una unidad de secado y de molido de lecho fluido 10. La biomasa en partícula, tal como pedazos de madera o aserrín, se introduce en esta unidad 10, y se mezcla con un lecho fluido de partículas de catalizador. Esta mezcla puede tener lugar a temperatura ambiente, pero se prefiere operar la unidad 10 a una temperatura elevada. Preferiblemente la temperatura se mantiene por debajo de aproximadamente 200 °C. El impacto mecánico de las partículas de catalizador que inciden sobre las partículas de biomasa suministran una acción de molido, reduciendo adicionalmente de esta manera el tamaño de partícula de la biomasa. Además el flujo de fluido en el lecho fluido suministra un grado de secado de las partículas de biomasa.

[0089] De la unidad 10 la mezcla de biomasa/catalizador se transporta al reactor de disminución 20. En la parte superior del reactor 20 se introduce una corriente de partículas catalizadoras a una temperatura elevada, por ejemplo 400 °C. La corriente de biomasa sufre pirolisis catalítica en el reactor 20, por medio del cual se forman los productos de reacción volátiles y carbón sintético y coque. El carbón sintético y el coque se depositan sobre las partículas de catalizador. Los productos de reacción volátiles se remueven del reactor en el fondo, y se separan

en un gas de chimenea no condensable (CO, CO<sub>2</sub>), y los productos de reacción líquidos.

[0090] Las partículas de catalizador que contienen coque y carbón sintético se transportan a la unidad de regeneración de lecho fluido 30. En la unidad 30 el carbón sintético y el coque se queman en una atmósfera que contiene oxígeno tal como oxígeno o aire. En la unidad de regeneración 30 la temperatura se eleva bien por encima de 400 °C, por ejemplo a aproximadamente 650 °C. La corriente de catalizador caliente proveniente del regenerador 30 se transporta a un primer intercambiador de calor 40, donde se reduce la temperatura a aproximadamente 400 °C. El calor recuperado de la corriente de catalizador se utiliza para generar vapor, que se puede utilizar como está en otras partes de la planta, se puede convertir a energía eléctrica y se utiliza como tal, o se vende, etc.

[0091] Se transporta una porción de la corriente de catalizador proveniente del intercambiador de calor 40 a la parte superior del reactor de disminución 20. Otra porción se transporta a un segundo intercambiador de calor 50, donde éste se enfría a la temperatura deseada para la unidad de secado y molido 10, por ejemplo, menos de 200 °C. El calor recuperado del intercambiador de calor 50 se puede utilizar para generar vapor o energía eléctrica, para uso en otras partes de la planta, o se vende.

[0092] Se entenderá que el proceso se puede optimizar al variar la temperatura a la salida del intercambiador de calor 40 (y de esta manera la temperatura en la parte superior del reactor 20); la temperatura a la salida del intercambiador de calor 50 (y de esta manera la temperatura en el secador/triturador 10), la proporción de las corrientes de catalizador 41 y 51, etc. En general es deseable

operar el reactor 20 a una temperatura tan baja como sea posible, preferiblemente por debajo de 350 °C, más preferiblemente por debajo de 300 °C.

[0093] En lugar de un reactor de disminución 20 se puede utilizar un reactor  
5 elevador. Se entenderá que en tal disposición el catalizador y la alimentación se introducirán en la parte inferior del reactor, y el producto y el catalizador utilizados se recolectarán en su parte superior.

#### [0094] PRUEBA DE PIROLISIS INSTANTÁNEA

10

Las Pruebas de Pirolisis Instantánea (FPT) se llevaron a cabo en la configuración mostrada en la Figura 2.

[0095] La configuración consistió de una sección de alimentación (4) con una  
15 válvula automatizada (5) para N<sub>2</sub> que pulsa para transportar la biomasa o la muestra de biomasa/catalizador (1) en un reactor ciclónico a escala de banco (2). El calentamiento del reactor se suministró mediante un horno eléctrico (3) y la temperatura se controló mediante una termocupla (9). El gas portador (N<sub>2</sub>, 30 l/min) se envía continuamente hacia la parte inferior del reactor. Los productos  
20 licuificados se recolectaron en un enfriador (6) sumergido en nitrógeno líquido (7). Los productos líquidos congelados que no se pegaron a las paredes del enfriador se recolectaron mediante un micro-filtro (8).

[0096] La pirolisis instantánea de la biomasa o una mezcla de  
25 biomasa/catalizador (1) se desarrolló en un reactor ciclónico a escala de banco (2). El reactor se precalentó con un horno eléctrico (3) a la temperatura de experimento. Durante todos los experimentos el reactor se destelló con N<sub>2</sub> (30

l/min). La biomasa (aproximadamente 1 g) se colocó en una sección de suministro de alimentación (4) por encima del reactor y se envió al reactor con un pulso corto de N<sub>2</sub>, utilizando una válvula automatizada (5). Para recolectar los productos licuificados en una cantidad suficiente para la siguiente caracterización, cada experimento contenía por lo menos 4 pulsos con por lo menos 1 min entre pulsos (tiempo requerido para cargar una nueva porción de la muestra en la sección de alimentación). Los productos licuificados se recolectaron en un enfriador (6) que se mantuvo a menos 496 °C (7). Debido al flujo de gas con alto portador algo del líquido "congelado" se envía a través del enfriador y se recolectó como partículas por un micro-filtro de salida (8). Después el gas portador de micro-filtro y los productos no condensados se enviaron a la ventila.

[0097] Después de los experimentos de pirolisis el enfriador y el micro-filtro se calentaron a temperatura ambiente y los productos condensados se lavaron completamente con acetona (aproximadamente 750-800 ml de acetona por experimento). Posteriormente se removió la acetona utilizando un evaporador rotatorio de vacío a temperatura ambiente.

[0098] Químicos

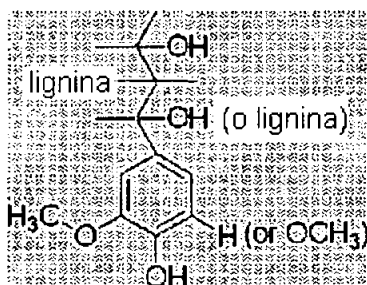
20

Todos los químicos fueron de Sigma-Aldrich.

Xilano:

25 Sigma-Aldrich cat No. X4252. Nombre: Xilano de madera haya (sinónimo: Poli(β-D-xilopiranos[1→4])); Calidad >90% de residuos de xilosa.

Lignina: Sigma-Aldrich cat No. 371017. Nombre: Lignina, organosolv;



- 5 Celulosa A: Sigma-Aldrich cat No. 43,523-6; Celulosa microcristalina, polvo;

Polvos de celulosa de alta pureza para cromatografía de partición.

Agente de masa, opacificador, agente anti-apelmazado, ayuda de extrusión y

- 10 estabilizador para espumas y emulsiones.

Características y Beneficios las regiones amorfas se hidrolizan dejando microfibrilas cristalinas. Forma geles tixotrópicos, buena estabilidad térmica.

- 15 Forma: polvo microcristalino

pH 5-7 (11 % en peso)

densidad de masa 0.6 g/mL (25°C)

20

[0099] GRAVIMETRÍA TÉRMICA DIFERENCIAL

La descomposición térmica de las muestras se desarrolló utilizando una termobalanza Mettler-Toledo TGA/SDTA851e. Un esquema simplificado de la unidad se muestra en la Figura 3.

5 [00100] La termobalanza 19 se utiliza como sigue. La muestra (10-15 mg) contenía una tasa de aluminio (70 ml) (11) se colocó en un soporte de copa (12) que contenía una termocupla para medir la temperatura de muestra. Por vía del soporte (13) la copa se conectó a una balanza (14) colocada en un bloque termostático (15) para suministrar una medición de alta calidad del cambio de  
10 peso de la muestra bajo tratamiento térmico. La muestra se calentó en un horno eléctrico (16) hasta la temperatura deseada (máximo 1100 °C) con la tasa de calentamiento requerida (en nuestros experimentos 5 °C/min). El gas inerte (en nuestro caso Ar) se suministró al horno por vía de capilares con gas (17). El balance se protegió de la posible formación de gases peligrosos durante los  
15 experimentos mediante un gas protector suministrado continuamente por vía del tubo (18).

[00101] Los experimentos se condujeron con partículas de madera de pino Canadiense (*pinus canadiensis*). Las partículas se obtuvieron de un molino de  
20 madera en la forma de raspados, que tienen un tamaño de partícula en el rango de 1 – 10 mm. Estos raspados se molieron durante 5 minutos en un molino de café a un tamaño de partícula de 0.5 – 1 mm ("aserrín de pino"), o a un tamaño de partícula de aproximadamente 0.2 mm ("polvo de pino") en un molino planetario de alta energía (Pulverisette 5).

25

[00102] Las muestras se sometieron al calor con temperatura programada en la termobalanza anteriormente descrita. El peso de las muestras se registró como

una función de la temperatura. El derivado de esta curva también se registró (denominado como "señal DTG" en las Figuras 4 a 8). El mínimo de esta curva corresponde al punto de inflexión de la curva TG, y suministra una indicación de la temperatura de descomposición (" $T_D$ ") de la muestra. Los experimentos se condujeron con celulosa pura, xilano (que sirvió como un compuesto modelo para hemicelulosa), lignina pura, aserrín de pino, y polvo de pino.

[00103] Con el fin de medir el efecto de adición de unas muestras de material inorgánico en partículas se molieron junto con el material en partícula inorgánico durante 120 minutos en un molino planetario con alta energía (Pulverisette tipo 5). Las muestras se sometieron a una descomposición con temperatura programada. La temperatura de descomposición  $T_D$  y el residuo a 600 °C se registraron. Las curvas representativas se presentan en las Figuras 4 a 8.

[00104] La Figura 4 muestra la curva DTG para el polvo de pino. El  $T_D$  fue de 345 °C; el residuo fue de 22% en peso.

[00105] La Figura 5 muestra la curva DTG para el co-molido de polvo de pino con 20% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . El  $T_D$  fue de 232 °C; el residuo fue de 24%.

[00106] La Figura 6 muestra la curva DTG para el co-molido de polvo de pino con 20% de  $\text{MgO}$ . El  $T_D$  fue de 340 °C; el residuo fue de 17%.

[00107] La Figura 7 muestra la curva DTG para el co-molido de polvo de pino con 20% de hidrotalcita calcinada. El  $T_D$  fue de 342 °C; el residuo fue de 19%.

[00108] La Figura 8 muestra la curva DTG para el co-molido de polvo de pino con hidrotalcita no calcinada. El T<sub>D</sub> fue de 350 °C; el residuo fue de 13%.

[00109] Los resultados de los experimentos se recolectaron en la Tabla 1.

5

| Muestra                                                          | T <sub>D</sub> (°C) | % de Residuo (% en peso) |
|------------------------------------------------------------------|---------------------|--------------------------|
| Celulosa (pura)                                                  | 325                 | 10                       |
| xilano                                                           | 270                 | 34                       |
| lignina (pura)                                                   | 342                 | 42                       |
| aserrín de pino                                                  | 345                 | 34                       |
| polvo de pino                                                    | 345                 | 22                       |
| aserrín de pino + 50% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>            | 276                 | 34                       |
| polvo de pino + 20% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>              | 232                 | 24                       |
| polvo de pino + 20% CaCl <sub>2</sub>                            | 295                 | 33                       |
| polvo de pino + 20% NaCl                                         | 313                 | 31                       |
| polvo de pino + ZrO <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 356                 | 19                       |
| polvo de pino + 20% MgO                                          | 340                 | 17                       |
| polvo de pino + 20% HTC <sup>(1)</sup>                           | 350                 | 13                       |
| polvo de pino + 20% CBV300 <sup>(2)</sup>                        | 335                 | 11                       |
| polvo de pino + 20% Zn(OH)CO <sub>3</sub>                        | 345                 | 20                       |
| polvo de pino + 20% HTC <sup>(3)</sup>                           | 326                 | 21                       |
| xilano + 20% ZrO <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>    | 266                 | 30                       |
| xilano + 20% NaCl                                                | 266                 | 30                       |
| xilano + 20% LiNO <sub>3</sub>                                   | 263                 | 20                       |

- (1) hidrotalcita (no calcinada)
- (2) un catalizador comercial de sílice/alúmina/zeolita (Y) suministrado por Zeolyst
- (3) hidrotalcita (calcinada), suministrada por Reheis

[00110] En un experimento comparativo separado aserrín de pino, polvo de pino y polvo de pino co-molido con 20% de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> se sometió a pirolisis instantánea como se describió anteriormente. La pirolisis instantánea del aserrín de pino y el polvo de pino produjo un aceite negro de pobre calidad y olor, y un bajo pH. La

pirolisis instantánea de la muestra de polvo de pino co-molido con 20% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  produjo un aceite que fue más ligero de color y se juzgó que era de mucha mejora calidad.

P 1

**REIVINDICACIONES:**

1. Un proceso para convertir un de material portador de energía altamente viscoso a base de carbón a productos de reacción líquido y gaseoso, dicho  
5 proceso comprende las etapas de:

a) poner en contacto el material portador de energía a base de carbón con un material catalizador en partícula

b) convertir el material portador de energía a base de carbón a una  
10 temperatura de reacción entre 200 °C y 450 °C, formado de esta manera los productos de reacción en la fase de vapor;

c) separar los productos de reacción en la fase de vapor del material catalizador en partícula a los 10 segundos después de que dichos productos de reacción se forman;

d) 15 apagar opcionalmente los productos de reacción a una temperatura por debajo de 200 °C.

2. El proceso de la reivindicación 1 que comprende la etapa adicional de pelar los productos de reacción del material catalizador en partícula.

20

3. El proceso de la reivindicación 1 o 2 que comprende la etapa adicional de quemar cualquier coque formado sobre el material catalizador en partícula.

4. El proceso de la reivindicación 2 o 3 que comprende la etapa adicional de  
25 reciclar el material catalizador en partícula de la etapa a) o b).

f2

5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes por medio del cual un gas reactivo está presente durante la etapa b).
6. El proceso de la reivindicación 5 en donde el gas reactivo tiene propiedades oxidativas o reductoras.
7. El proceso de la reivindicación 5 en donde el gas reactivo es reactivo en reacciones de isomerización o de alquilación.
8. El proceso de la reivindicación 6 en donde el gas reactivo comprende oxígeno, hidrógeno, sulfuro de hidrógeno, o monóxido de carbón.
9. El proceso de la reivindicación 7 en donde el gas reactivo comprende isobutano, nafteno, o un ácido orgánico volátil.
10. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el material catalítico comprende arcillas catiónicas, arcillas aniónicas, arcillas naturales, materiales similares a hidrotalcita, materiales en capa, menas, minerales, óxidos de metal, hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos y alcalino térreos, o mezclas de éstos.
11. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el material portador de energía a base de carbón es de origen mineral.
12. El proceso de la reivindicación 11 en donde el material portador de energía a base de carbón es una brea, un crudo pesado, o un bitumen.

f3

13. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en donde el material portador de energía a base de carbón es un polímero sintético.

14. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en donde el  
5 material portador de energía a base de carbón es una biomasa sólida.

15. El proceso de la reivindicación 14 en donde la biomasa sólida comprende celulosa, lignina, o lignocelulosa.

10 16. El proceso de la reivindicación 14 en donde la biomasa sólida es de origen acuático.

17. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 3 - 16 por medio de la cual el CO<sub>2</sub> se utiliza en la producción de biomasa.

15

18. El proceso de la reivindicación 17 por medio del cual el CO<sub>2</sub> se utiliza en la producción de biomasa acuática.

19. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde la  
20 etapa a) comprende moler el material portador de energía a base de carbón en la presencia del material catalizador en partícula.

20. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde la etapa a) comprende las etapas de:

25 (i) tomar el material catalizador en partícula en una corriente de un gas portador;

94

- (ii) hacer que la corriente de gas fluya de tal forma que el material catalizador en partícula alcance una velocidad de por lo menos 1 m/s, preferiblemente por lo menos 10 m/s
- (iii) hacer incidir las partículas de catalizador sobre el material portador de energía a base de carbón.

21. El proceso de la reivindicación 17 en donde el gas portador comprende además un material inerte en partícula.

22. El proceso de la reivindicación 17 o 18 en donde la etapa a) se lleva a cabo en un lecho fluidizado, un reactor elevador, o un reactor de disminución.

23. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde la temperatura de reacción en la etapa b) es de menos de 350 °C, preferiblemente menos de 300 °C, más preferiblemente menos de 250 °C.

24. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde los productos de reacción en fase de vapor comprenden vapor, hidrocarburos, o una mezcla de éstos.

25. El proceso de la reivindicación 3 en donde el coque se quema con aire.

26. El proceso de la reivindicación 3 o 22 que comprende la etapa adicional de enfriar el material catalizador en partícula después de que se ha quemado el coque.

15

27. El proceso de la reivindicación 23 por medio del cual el calor recuperado del material de catalizador en partícula se utiliza para generar vapor, agua caliente, o electricidad.

5 28. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes por medio del cual por lo menos la etapa b) se lleva a cabo en una unidad FCC.

29. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes por medio del cual por lo menos la etapa b) se lleva a cabo en un reductor.

**PROCESO MEJORADO PARA CONVERTIR MATERIAL PORTADOR DE**  
**ENERGÍA A BASE DE CARBÓN**

**RESUMEN:**

5

Se describe un proceso para convertir un sólido o un material portador de energía basado en carbón altamente viscoso a productos de reacción líquidos y gaseosos, dicho proceso comprende las etapas de: a) poner en contacto el material portador de energía a base de carbón con un material catalizador en partículas b) convertir el material portador de energía a base de carbón a una temperatura de reacción entre 200 °C y 450 °C, preferiblemente entre 250 °C y 350 °C, formando de esta manera los productos de reacción en la fase de vapor. En una modalidad preferida el proceso comprende la etapa adicional de: c) separar los productos de reacción de fase de vapor provenientes del material catalizador en partículas a los 10 segundos después de que se formen dichos productos de reacción; En una modalidad preferida adicional la etapa c) se sigue por: d) apagar los productos de reacción a una temperatura por debajo de 200 °C.

77

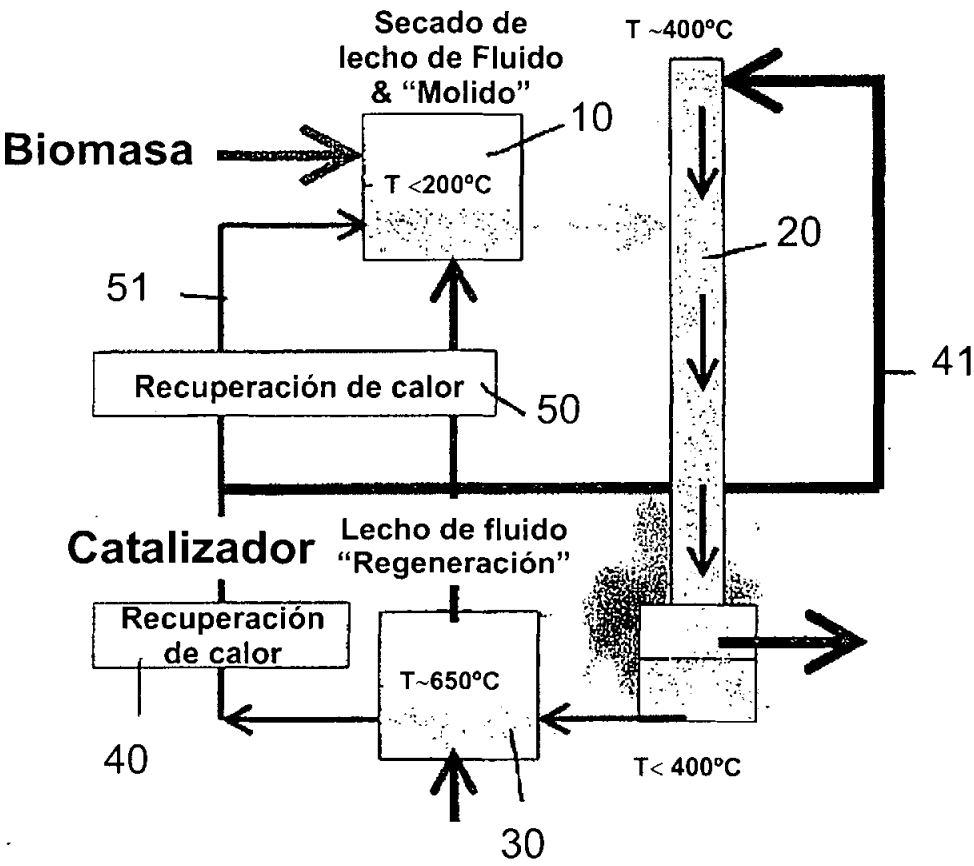


Figura 1

pg

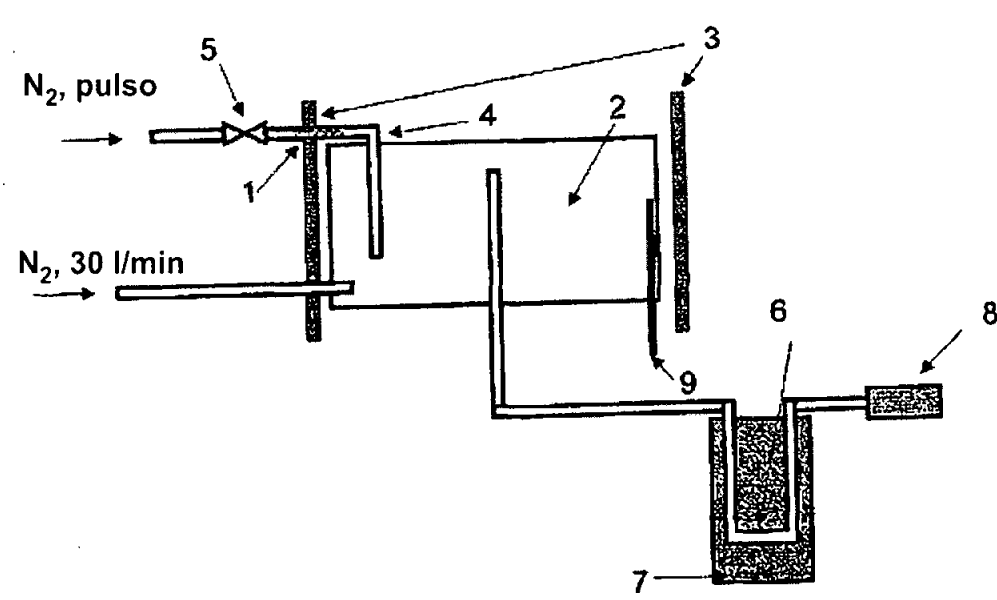


Figura 2

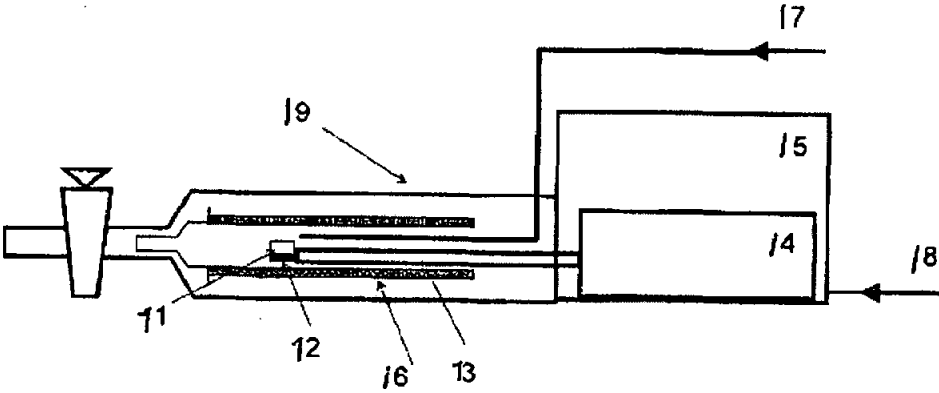


Figura 3

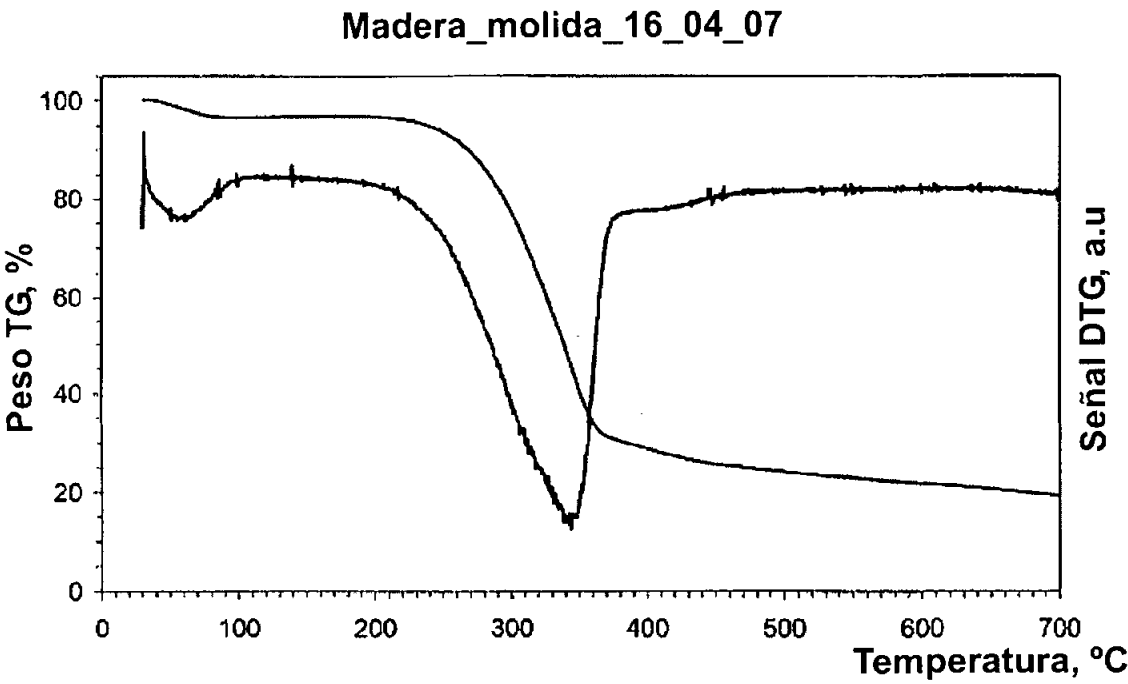


Figura 4

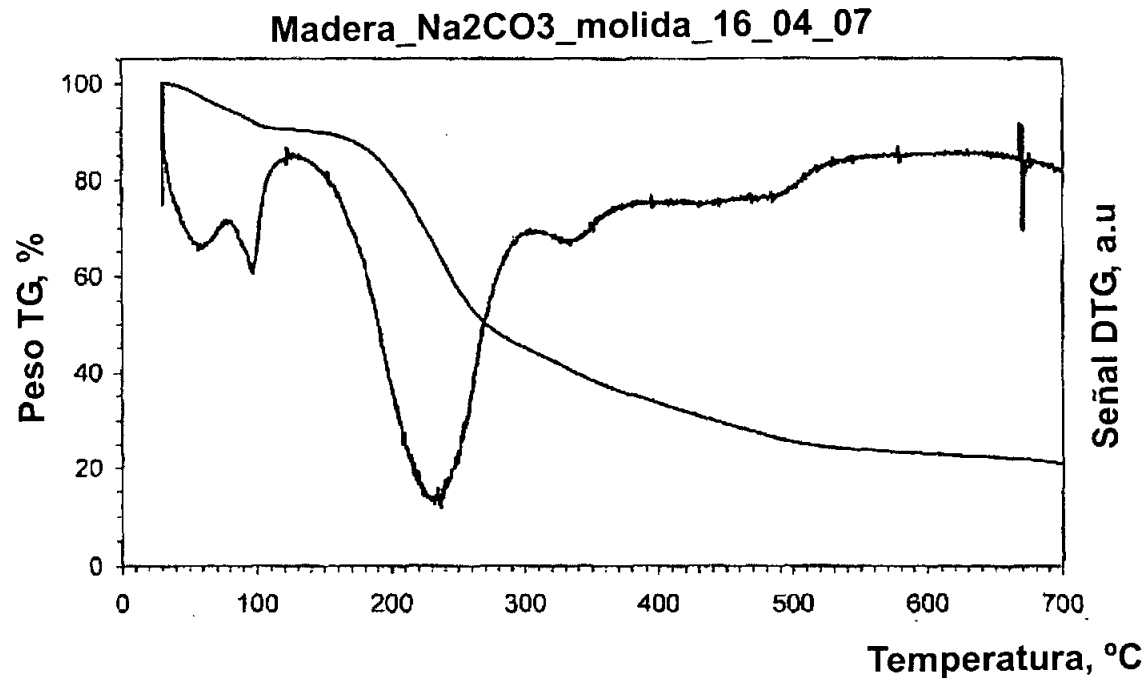


Figura 5

82

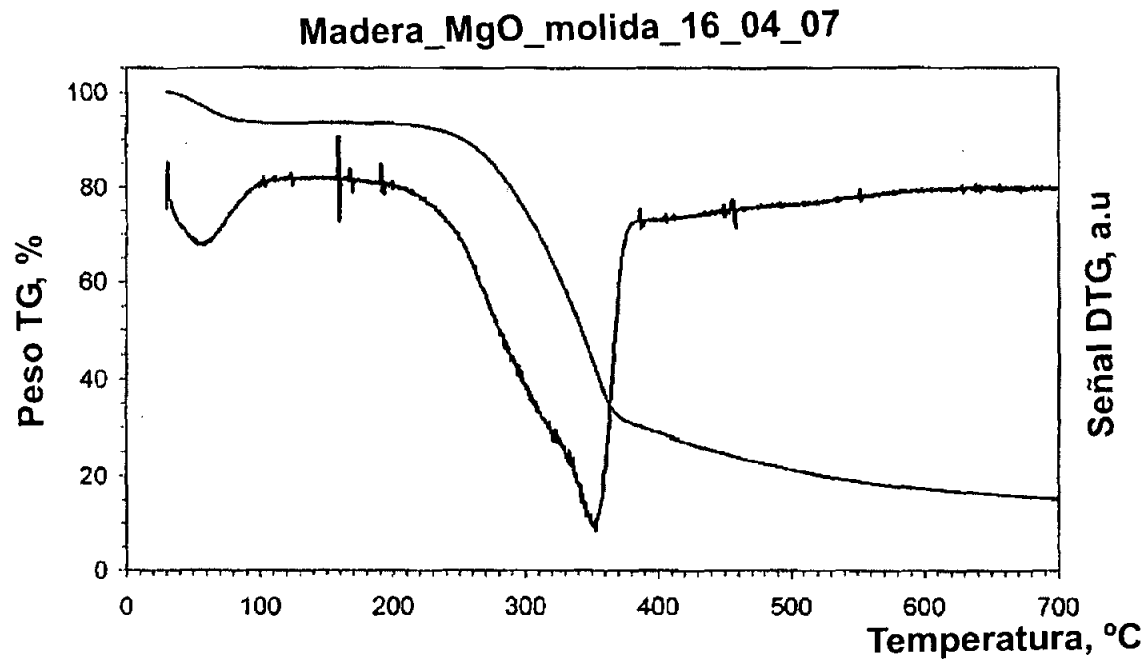


Figura 6

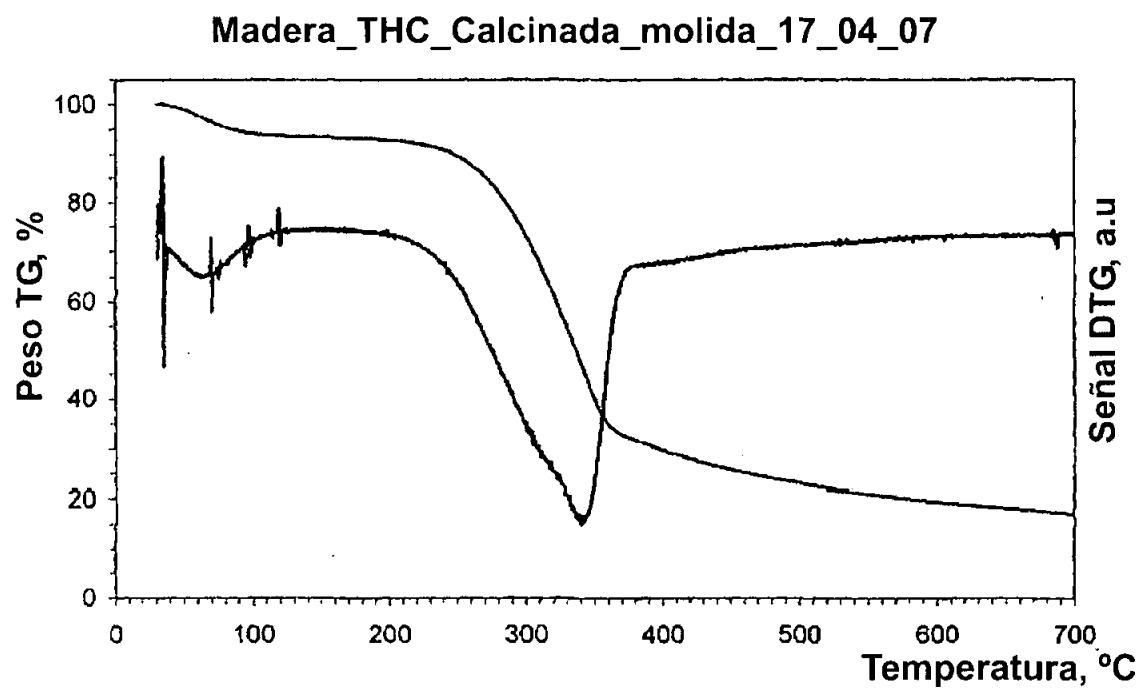


Figura 7

84

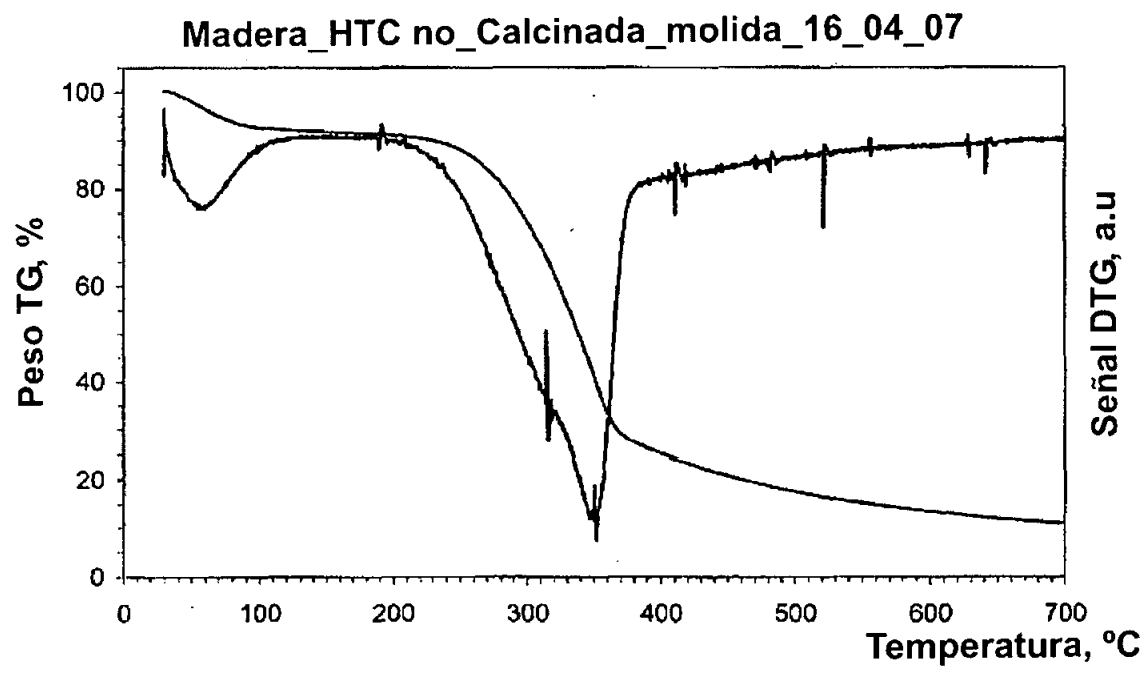


Figura 8

85

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2007/054375

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C10G1/00 C10G1/08 C10G11/00 C10B49/20

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 C10B

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 01/34725 A (TNO [NL]; BREM GERRIT [NL])<br>17 May 2001 (2001-05-17)<br>claims 1-9,15<br>page 14, line 17 - line 26<br>page 16, line 1 - line 4 | 1-29                  |
| X         | CA 1 123 774 A1 (CANADA MAJESTY IN RIGHT OF) 18 May 1982 (1982-05-18)<br>claims 1-3,6-9,12-14<br>figures 1,2                                      | 1-29                  |
| X         | WO 02/14040 A1 (RJ LEEGROUP INC [US])<br>21 February 2002 (2002-02-21)<br>claims 1-21                                                             | 1-29                  |
|           | -----<br>-/-                                                                                                                                      |                       |

☒ 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                                                                | *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                                               |
| *E* earlier document but published on or after the international filing date                                                                                            | *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                                                                      |
| *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) | *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. |
| *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means                                                                                            | *&* document member of the same patent family                                                                                                                                                                                                     |
| *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                   |

|                                                                                |                                                                      |
|--------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| Date of the actual completion of the international search<br><br>2 August 2007 | Date of mailing of the international search report<br><br>09/08/2007 |
|--------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|

|                                                                                                                                                                                         |                                               |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Name and mailing address of the ISA/<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Authorized officer<br><br>Zuurdeeg, Boudewijn |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2007/054375

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                       |
|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Category*                                            | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                   | Relevant to claim No. |
| X                                                    | CRAIG HULET ET AL: "A Review of Short Residence Time Cracking Processes"<br>INTERNATIONAL JOURNAL OF CHEMICAL REACTOR ENGINEERING, BERKELEY ELECTRONIC PRESS, BERKELEY, CA, US,<br>vol. 3, 2005, pages 1-76, XP008080585<br>ISSN: 1542-6580<br>paragraphs [0001], [2.1.2], [2.3.1], [3.1.2], [4.2.2]<br>tables 3.2,3.10,4.7<br>----- | 1-29                  |
| A                                                    | CA 1 163 595 A1 (UNIV SHERBROOKE)<br>13 March 1984 (1984-03-13)<br>-----                                                                                                                                                                                                                                                             |                       |
| P,A                                                  | LIN ET AL: "Catalytic conversion of commingled polymer waste into chemicals and fuels over spent FCC commercial catalyst in a fluidised-bed reactor"<br>APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL, ELSEVIER,<br>vol. 69, no. 3-4,<br>22 December 2006 (2006-12-22), pages 145-153, XP005812415<br>ISSN: 0926-3373<br>-----                  |                       |

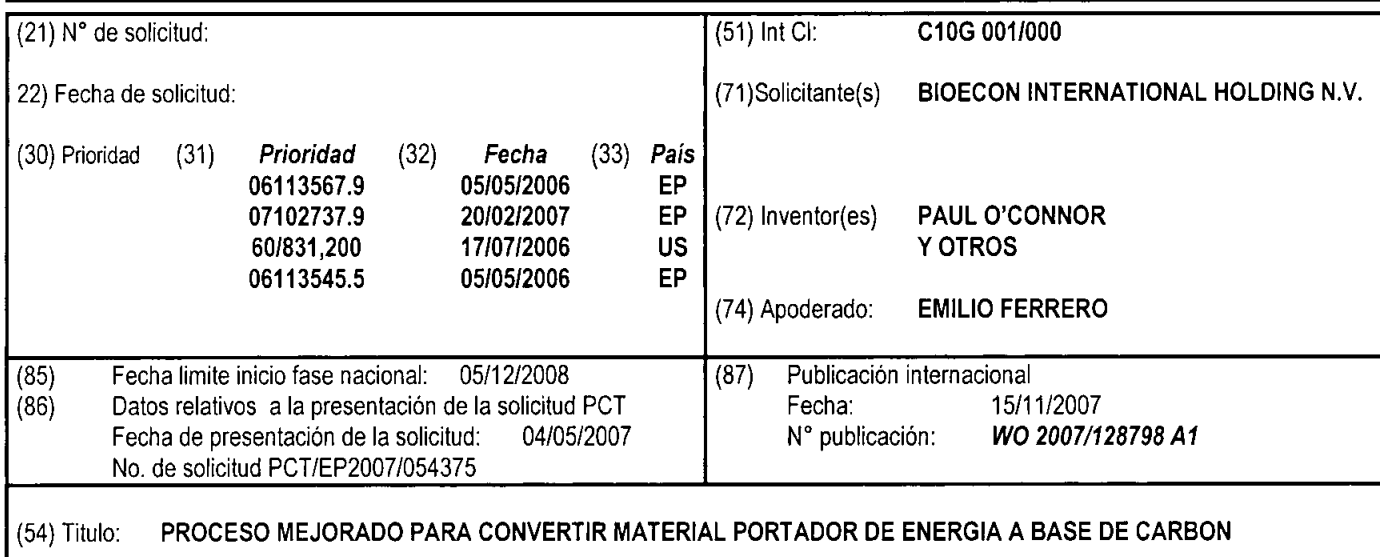
INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/054375

| Patent document<br>cited in search report |    | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|----|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 0134725                                | A  | 17-05-2001          | AT 257170 T                | 15-01-2004          |
|                                           |    |                     | AU 1190500 A               | 06-06-2001          |
|                                           |    |                     | CA 2391146 A1              | 17-05-2001          |
|                                           |    |                     | DE 69913994 D1             | 05-02-2004          |
|                                           |    |                     | DE 69913994 T2             | 09-12-2004          |
|                                           |    |                     | EP 1235886 A1              | 04-09-2002          |
|                                           |    |                     | US 7202389 B1              | 10-04-2007          |
| CA 1123774                                | A1 | 18-05-1982          | NONE                       |                     |
| WO 0214040                                | A1 | 21-02-2002          | AU 8119801 A               | 25-02-2002          |
|                                           |    |                     | AU 8322101 A               | 25-02-2002          |
|                                           |    |                     | BR 0107096 A               | 18-06-2002          |
|                                           |    |                     | CN 1388880 A               | 01-01-2003          |
|                                           |    |                     | JP 2004506780 T            | 04-03-2004          |
|                                           |    |                     | WO 0214742 A1              | 21-02-2002          |
| CA 1163595                                | A1 | 13-03-1984          | NONE                       |                     |

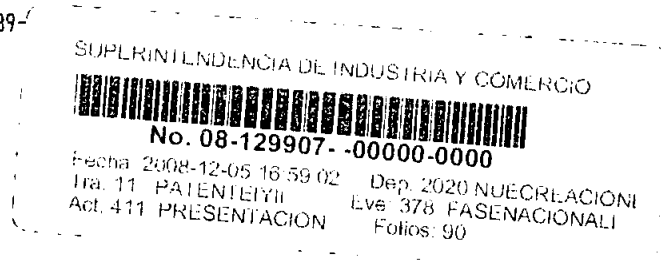


90

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 08 - 91,642  
FECHA : NOVIEMBRE 25 DE 2008



\*\*\*\*\* 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. \_\_\_\_\_

010 16819-841001-6

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-129907 - 00000-0000

Fecha: 2008-12-05 18:59:02 Dep: 2020 NUECREACION  
Tra: 11 PATENTE IYII Lve: 378 FASE NACIONAL I  
Act: 411 PRESENTACION Folios: 90



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 [ ]

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](mailto:info@sic.gov.co)  
[www.sic.gov.co](http://www.sic.gov.co)  
Bogotá, D.C., Colombia

**REPUBLICA DE COLOMBIA**  
**SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO**

Bogotá,  
2020

Doctor(a)  
FERRERO EMILIO

|            |                            |                   |
|------------|----------------------------|-------------------|
| REFERENCIA | Radicación No.             | 8 129907          |
|            | Solicitud internacional    | PCT/EP2007/054375 |
|            | Fecha inicio fase nacional | 05/12/2008        |
|            | Trámite                    | 11                |
|            | Evento                     | 378               |
|            | Actuación                  | 430               |
|            | Oficio No.                 | 0617              |

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.

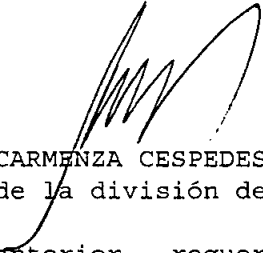
Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica No.10 de 2001.

---

Continúa en la página siguiente...

REPUBLICA DE COLOMBIA  
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación No.: 8 129907



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