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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
24 janvier 2013 (24.01.2013)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/011205 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C10G 3/00 (2006.01) *C10L 1/04* (2006.01)
C10L 1/02 (2006.01) *C10G 1/00* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2012/000276

(22) Date de dépôt international :
9 juillet 2012 (09.07.2012)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1102241 19 juillet 2011 (19.07.2011) FR

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

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **GUILLON, Emmanuelle** [FR/FR]; 48 rue Charles de Gaulle, F-69390 Vourles (FR). **CABIAC, Amandine** [FR/FR]; 4, place Raspail, F-69007 Lyon (FR). **TOTH, Eszter** [FR/FR]; 48 rue Longefer, F-69008 Lyon (FR).

(74) Mandataire : **NGUYEN, Jean-Paul**; IFP Energies Nouvelles, Chef de Département - Propriété Industrielle, 1 & 4 avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).

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

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

Publiée :

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

(54) **Title** : FLEXIBLE METHOD OF TRANSFORMING LIGNOCELLULOSIC BIOMASS INTO HYDROCARBONS

(54) **Titre** : PROCÉDÉ FLEXIBLE DE TRANSFORMATION DE BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE EN HYDROCARBURES

(57) **Abstract** : The invention describes a method of producing hydrocarbons from lignocellulosic biomass comprising at least: - one step of pretreating said lignocellulosic biomass load, after which at least two fractions Ra and Ea are obtained, one step of converting at least one part of fraction Ra of the pretreated load, in the presence of a heterogeneous catalyst, containing a metal, in the presence of hydrogen, in an aqueous medium, leading to the formation of oxygenated products, after which an effluent Eb is obtained, and one step of deoxygenating at least one part of the oxygenated compounds formed in the previous step, in the presence of hydrogen, in an aqueous medium, after which effluent Ee is obtained.

(57) **Abrégé** : L'invention décrit un procédé de production d'hydrocarbures à partir de biomasse lignocelluiosique comprenant au moins : - une étape de prétraitement de ladite charge biomasse lignocelluiosique à l'issue de laquelle on obtient au moins deux fractions Ra et Ea, une étape de conversion d'au moins une partie de la fraction Ra de la charge prétraitée, en présence d'un catalyseur hétérogène, contenant un métal, en présence d'hydrogène, en milieu aqueux, conduisant à la formation de produits oxygénés, à l'issue de laquelle on obtient un effluent Eb, et une étape de déoxygénation d'au moins une partie des composés oxygénés formés à l'étape précédente, en présence d'hydrogène, en milieu aqueux, à l'issue de laquelle on obtient un effluent Ee

WO 2013/011205 A1

Domaine de l'invention

La présente invention porte sur un procédé de transformation de biomasse lignocellulosique en bioproduits. Sous le terme bioproduit, on entend les produits des industries de l'énergie, de la chimie et des matériaux issus de matières premières végétales. Les bioproduits peuvent être notamment des bases hydrocarbures, utilisables comme biocarburants donc incorporables au pool carburant ou bien des intermédiaires chimiques utilisés dans le domaine de la pétrochimie

Art Antérieur

La biomasse lignocellulosique représente une des ressources renouvelables les plus abondantes et les moins coûteuses. Le terme biomasse lignocellulosique (BLC) ou lignocellulose englobe plusieurs produits présents en quantités variables selon son origine : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. L'hémicellulose et la cellulose constituent la partie carbohydrate de la lignocellulose. Par biomasse lignocellulosique, on entend par exemple les produits issus de l'exploitation forestière et les sous-produits issus de l'agriculture comme la paille ainsi que certains végétaux dédiés à haut rendement agricole. Ces différentes molécules sont responsables des propriétés intrinsèques de la paroi végétale et s'organisent en un enchevêtrement complexe.

La production d'hydrocarbures à partir de biomasse lignocellulosique permet à la fois de réduire la dépendance énergétique vis-à-vis du pétrole et de préserver l'environnement à travers la diminution des émissions de gaz à effet de serre sans utiliser de ressources destinées aux usages alimentaires.

La biomasse lignocellulosique représente essentiellement une source d'hydrates de carbones, elle est composée de trois principaux constituants : la cellulose, l'hémicellulose qui est un polysaccharide essentiellement constitué de pentoses et d'hexoses et la lignine qui est une macromolécule de structure complexe et de haut poids moléculaire, composé d'alcools aromatiques reliés par des liaisons éther.

La transformation catalytique d'une ressource renouvelable issue de la biomasse telle que la cellulose, qui est un polymère cristallin du glucose, présente de grands enjeux. En effet, la cellulose du fait de sa structure, est connue pour être très résistante aux transformations.

Aujourd'hui la production de biocarburants de seconde génération à partir de biomasse lignocellulosique fait l'objet de nombreux travaux. On peut citer la voie dite "biochimique" de production d'éthanol, selon un procédé qui comprend des étapes de prétraitement d'un substrat cellulosique ou lignocellulosique, d'hydrolyse enzymatique du substrat prétraité puis de fermentation alcoolique de l'hydrolysat obtenu. On peut citer également la production de carburants par des procédés dits thermochimiques, incluant des étapes de gazéification ou de pyrolyse.
Ces types de procédés sont très énergivores et l'intérêt de développer des procédés moins consommateurs d'eau et d'énergie est important. L'utilisation de procédés de catalyse hétérogène présente un avantage certain dans ce contexte.

La valorisation de la biomasse lignocellulosique ou de la cellulose contenue dans la biomasse par catalyse hétérogène est décrite dans la littérature. La demande de brevet EP-A1-B 2011 569 décrit l'hydrolyse de la cellulose en sorbitol et en mannitol, en milieu aqueux avec des catalyseurs métalliques hétérogènes. Toutefois, les rendements sont faibles et les catalyseurs décrits sont souvent peu stables.

La demanderesse a découvert un procédé de transformation de la biomasse lignocellulosique en bioproduits, utilisables comme carburants qui permet de limiter le nombre d'étapes élémentaires de transformation, en utilisant des catalyseurs hétérogènes particuliers stables mécaniquement et dans le temps en milieu aqueux.

Objet de l'invention

La présente invention décrit un procédé de production d'hydrocarbures à partir de biomasse lignocellulosique comprenant au moins :
- une étape de prétraitement de ladite charge biomasse lignocellulosique à l'issue de laquelle on obtient au moins deux fractions Ra et Ea,
- une étape de conversion d'au moins une partie de la fraction Ra de la charge prétraitée, en présence d'un catalyseur hétérogène, contenant un métal, en présence d'hydrogène, en milieu aqueux, conduisant à la formation de produits oxygénés, à l'issue de laquelle on obtient un effluent Eb, et
- une étape de déoxygénation d'au moins une partie des composés oxygénés formés à l'étape précédente, en présence d'hydrogène, en milieu aqueux, à l'issue de laquelle on obtient un effluent Ee

Le procédé peut également comprendre, de façon optionnelle, au moins une ou plusieurs des étapes suivantes :

-une étape de purification d'au moins un des effluents

-une étape de transformation d'au moins une partie des produits provenant de l'effluent Ee en produits hydrocarbonés,

-une étape d'hydrogénation d'au moins une partie des produits provenant de l'effluent Ea au cours de laquelle au moins une partie des monosaccharides de la charge est transformée en composés saturés contenus dans un effluent Ed,

-une étape de production d'hydrogène à partir de composés hémicellulosiques provenant de la fraction Ea, ayant éventuellement subi l'étape de purification et/ou l'étape d'hydrogénation, ou

-une étape d'hydrogénolyse en amont de l'étape de production d'hydrogène d'au moins une partie de l'effluent Ea éventuellement purifié

l'hydrogène produit pouvant être utilisé dans l'une des étapes de conversion de la fraction Ra en produits oxygénés, de déoxygénation, d'hydrogénolyse et/ou de transformation en produits hydrocarbonés.

Le procédé selon la présente invention présente l'avantage de comprendre un nombre d'étapes limitées pour la formation d'hydrocarbures à partir de biomasse.

Les produits obtenus à l'issue de l'étape de déoxygénation peuvent être directement utilisés comme carburants ou comme intermédiaires chimiques.

Un objet de la présente invention est l'utilisation des bioproduits obtenus comme carburants.

L'objectif de l'étape de prétraitement est de modifier les propriétés physiques et physicochimiques de la biomasse lignocellulosique. L'étape de prétraitement permet d'extraire, par déstructuration d'une partie ou de l'intégralité de la biomasse, une fraction Ea et une fraction Ra. La nature des fractions Ea et Ra dépend du type de prétraitement réalisé. Par exemple, la fraction Ra peut contenir de préférence en majorité de la cellulose dont la réactivité a été améliorée. La fraction Ea peut contenir de préférence de l'hémicellulose partiellement ou totalement hydrolysée en monosaccharides tels que des pentoses et des hexoses et/ ou de la lignine.

L'objectif de l'étape de conversion de la fraction Ra est de transformer au moins une fraction de la biomasse prétraitée en un mélange de composés oxygénés.

L'objectif de l'étape de déoxygénation est de diminuer la teneur oxygène de la charge. Selon les conditions opératoires, une partie de l'effluent en sortie de l'étape de déoxygénation comprend majoritairement des composés hydrocarbures ou des composés contenant une teneur diminuée en oxygène par rapport à l'effluent issu de l'étape de conversion de la fraction Ra.

L'objectif de l'étape de transformation en hydrocarbures est de convertir les effluents obtenus en sortie de l'étape de déoxygénation, qui sont partiellement ou totalement déoxygénés en molécules directement valorisables en biocarburants ou bioproduits utilisables comme intermédiaires chimiques, après une éventuelle séparation.

L'étape de production d'hydrogène est une étape optionnelle de reformage en phase aqueuse des composés issus de l'hémicellulose provenant de l'étape de prétraitement, ayant éventuellement subi au préalable une étape d'hydrogénation et/ou de purification.

L'étape d'hydrogénolyse permet de transformer les composés oxygénés comprenant n atomes de carbone en composés oxygénés contenant n' atomes de carbone avec n'<n. La charge utilisée pendant cette étape peut contenir des composés hydrogénés ou non hydrogénés, ayant éventuellement subi préalablement l'étape de prétraitement. L'objectif de cette étape est d'améliorer le rendement en hydrogène.

Description détaillée de l'invention

Charge

La biomasse contient une quantité importante d'eau; les éléments constitutifs de cette dernière sont donc exprimés en pourcentage de matière sèche.

La matière première lignocellulosique peut être constituée de bois ou de déchets végétaux. D'autres exemples non limitatifs de matière biomasse lignocellulosique sont les résidus d'exploitation agricole (paille, herbes, tiges, noyaux, coquilles...), les résidus d'exploitation forestière (produits de première éclaircie, écorces, sciures, copeaux, chutes...), les produits d'exploitation forestière, les cultures dédiées (taillis à courte rotation), les résidus de l'industrie agro-alimentaire (résidu de l'industrie du coton, bambou, sisal, banane, maïs, panicum virgatum, alfalfa, noix de coco, bagasse...), les déchets organiques ménagers, les

déchets des installations de transformation du bois, les bois usagés de construction, du papier, recyclé ou non.

La cellulose $(C_6H_{10}O_5)_n$ représente la majeure partie de la composition de la biomasse lignocellulosique. C'est un homopolymère linéaire semi-cristallin du glucose.
La teneur en cellulose de la charge selon l'invention est supérieure à 20% en poids de la masse sèche totale, de manière préférée supérieure à 25% en poids de la masse sèche totale en de manière très préférée supérieure à 30% en poids de la masse sèche totale .

L'autre carbohydrate entrant dans la composition de la biomasse lignocellulosique est l'hémicellulose. La masse sèche d'hémicellulose dans la charge selon l'invention est inférieure à 50% poids de la masse sèche totale de manière préférée inférieure à 45% en poids de la masse sèche totale et de manière très préférée inférieure à 40% en poids de la masse sèche totale. Contrairement à la cellulose, ce polymère est constitué en majorité de monomères de pentoses (cycles à cinq atomes) et hexoses (cycles à 6 atomes). L'hémicellulose est un hétéropolymère possédant un degré de polymérisation inférieur à celui de la cellulose (30-200).

La lignine est une macromolécule amorphe présente dans les composés lignocellulosiques dans des proportions variables selon l'origine du matériau. La masse sèche de lignine dans la biomasse lignocellulosique est inférieure à 50% en poids de la masse sèche totale de manière préférée inférieure à 40% en poids de la masse sèche totale et de manière très préférée inférieure à 35% en poids de la masse sèche totale. Sa fonction est le renforcement mécanique, l'hydrophobisation et le soutien des végétaux. Cette macromolécule riche en motifs phénoliques peut être décrite comme résultant de la combinaison de trois unités monomères de type propyl-méthoxy-phénols. Sa masse molaire varie de 5000 g/mol à 10000 g/mol pour les bois durs et atteint 20000 g/mol pour les bois tendres.

La charge lignocellulosique est souvent décrite par la quantité de ces différents éléments constitutifs majoritaires.

	Cellulose	Hémi-cellulose	Lignine
Bois dur	40-55%	24-40%	18-25%
Bois tendre	40-50%	25-35%	25-35%
Pailles	30-45%	22-37%	15-23%
Herbes	25-40%	35-50%	10-30%

La biomasse lignocellulosique possède également éventuellement une fraction de produits extractibles à l'eau ou au solvant comme par exemple acétone ainsi que des cendres.

La biomasse lignocellulosique contient en outre des éléments cationiques. On peut citer par exemple des impuretés de métaux comme Fe, Zn, Cu, des alcalins comme Li, Na ou K et alcalins terreux comme Mg, Ca.
La biomasse lignocellulosique peut également contenir des éléments anioniques tels que par exemple les ions chlorure, sulfate, nitrite, nitrate, phosphates.
La quantité de ces impuretés présentes dans la biomasse lignocellulosique d'origine est inférieure à 15% pds de la masse sèche de biomasse, de manière préférée inférieure à 10% de la masse .

La charge biomasse lignocellulosique est utilisée dans le procédé selon l'invention sous sa forme brute, c'est-à-dire dans son intégralité de ces trois constituants cellulose, hémicellulose et lignine. La biomasse brute se présente généralement sous forme de résidus fibreux ou poudre. En général, elle est broyée ou déchiquetée pour permettre son transport.

Les charges de type amidon ne font pas partie de la définition de la biomasse lignocellulosique utilisée comme charge dans le procédé selon la présente invention.

Les pourcentages indiqués ci-après sont donnés en base masse sèche.

L'étape de prétraitement

Lors de cette étape, la biomasse subit un prétraitement afin d'augmenter la réactivité et l'accessibilité d'une de ses parties constitutives avant sa transformation. Ces prétraitements, connus de l'homme de l'art, sont de nature mécanique, thermochimique, thermo-mécanico-

chimique et/ou biochimique et peuvent provoquer la décristallinisation partielle ou totale de la cellulose, la solubilisation de l'hémicellulose et/ou de la lignine en totalité ou en partie ou l'hydrolyse partielle de l'hémicellulose suivant le type de traitement.

L'étape de prétraitement permet de produire deux fractions principales Ea et Ra.

- une fraction Ra contenant au moins,
    - moins de 80%poids de lignine (base masse sèche), de préférence moins de 70%poids et encore plus préférentiellement moins de 60%poids de lignine
    - plus de 10%poids de cellulose (base masse sèche), de préférence plus de15% poids et encore plus préférentiellement plus de 20%poids de cellulose,
    - moins de 60%poids d'hémicellulose partiellement ou totalement solubilisée (base masse sèche), de préférence moins de 55%poids et encore plus préférentiellement moins de 50%poids d'hémicellulose partiellement ou totalement solubilisée,

- un effluent Ea contenant au moins,
    - moins de 80%poids de lignine (base masse sèche), de préférence moins de 70%poids et encore plus préférentiellement moins de 60%poids de lignine
    - moins de 20%poids de cellulose (base masse sèche), de préférence moins de 15%poids et encore plus préférentiellement moins de 10%poids de cellulose
    - plus de 5%poids d'hémicellulose partiellement hydrolysées, de préférence plus de 10% poids et encore plus préférentiellement plus de 15%poids d'hémicellulose partiellement hydrolysée.

Par exemple, on peut citer comme prétraitement envisageable, sans être exhaustif, la cuisson acide, la cuisson alcaline, l'extrusion alcaline, l'explosion à la vapeur en conditions acides, l'explosion à l'ammoniac, le traitement Organosolv et le prétraitement par des acides organiques, l'acide phosphorique ou des liquides ioniques.

Le prétraitement réalisé selon le procédé de l'invention peut être mis en œuvre de plusieurs façons. Les compositions des fractions Ea et Ra différent en fonction du choix du prétraitement.

Selon un premier mode de réalisation, le prétraitement réalisé est de type explosion à la vapeur en condition acide. La charge est mise en contact avec un acide dilué, de concentration comprise entre 0,05 et 1 N pendant plusieurs heures. L'acide est choisi parmi l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide acétique ou l'acide trifluoroacétique. Le substrat lignocellulosique est ainsi fragilisé par un début d'hydrolyse de l'hémicellulose. La biomasse est égouttée et mise en température comprise entre 150 et 300 °C par contactage direct avec de la vapeur dans un réacteur fermé sous forte pression comprise entre 1,5 et 2,5 MPa. Le temps de séjour est de l'ordre de la minute dans ce réacteur. L'ensemble est brutalement détendu. Les hémicelluloses sont hydrolysées en sucres et solubilisées dans l'eau et constituent la fraction Ea. La fraction des hémicelluloses hydrolysées est supérieure à 60%, préférentiellement à 70% et très préférentiellement à 80%. La cellulose et la lignine restent dans la fraction solide Ra. La partie solide est envoyée après pressage et lavage vers l'étape de conversion en produits oxygénés. La perte de solide dans ces étapes de pressage et de lavage est inférieure à 5%, préférentiellement inférieure à 3 % et encore plus préférentiellement inférieure à 2%.

Après un prétraitement par explosion à la vapeur en condition acide, on obtient donc deux fractions :

- Ea contenant
  - plus de 65%poids d'hémicelluloses hydrolysées en sucres et solubles dans l'eau, de préférence plus de 75 %poids, de façon plus préférée plus de 80%poids, et encore plus préférentiellement plus de 85%poids
  - moins de 10%poids de lignine et préférentiellement moins de 5%poids
  - moins de 15% poids de cellulose et préférentiellement moins de 10% poids
- Ra contenant une fraction solide contenant:
  - plus de 45 % poids de cellulose, préférentiellement plus de 50% et encore plus préférentiellement plus de 60 %poids
  - moins de 50%poids de lignine et préférentiellement moins de 30%poids

- moins de 20%poids d'hémicelluloses résiduelles et préférentiellement moins de 15%poids.

Selon ce mode de réalisation, la fraction Ea constitue la charge de l'étape d'hydrogénation. La fraction Ra constitue la charge de l'étape de conversion de la charge prétraitée en composés oxygénés.

Selon un second mode de réalisation, le prétraitement est de type Organosolv, et la charge est mise en contact avec une solution aqueuse de méthanol, d'éthanol, de butanol, de n-butylamine, d'acétone, d'éthylène glycol etc... La concentration de la solution aqueuse en composé organique est supérieure 50 % masse, préférentiellement supérieure à 60 % masse. La charge est chauffée à une température comprise entre 150 °C et 300 °C. Dans le réacteur, la lignine est dissoute, ainsi qu'une majeure partie des hémicelluloses. On parle ici de délignification. Le solide Ra, contenant majoritairement la cellulose, est séparé de la fraction liquide et envoyé vers l'étape de conversion en composés oxygénés. Le composé organique du solvant est séparé de la fraction liquide par évaporation. La lignine est précipitée avec un lavage à l'eau. On obtient ainsi une fraction R'a solide très riche en lignine. Le liquide résiduel est distillé afin de séparer les sucres issus de l'hydrolyse des hémicelluloses du composé organique du solvant. On obtient ainsi une fraction Ea riche en pentoses. Ledit composé organique du solvant est recyclé.

Après un prétraitement de type Organosolv, on obtient une fraction

- Ea contenant
  - plus de 65%poids d'hémicelluloses hydrolysées en sucres et solubles dans l'eau, de préférence plus de 75 %poids, de façon plus préférée plus de 80%poids, et encore plus préférentiellement plus de 85%poids
  - moins de 10%poids de lignine et préférentiellement moins de 5%poids
  - moins de 15% poids de cellulose et préférentiellement moins de 10% poids
- Ra contenant :
  - une fraction solide contenant plus de 80%poids de cellulose et préférentiellement plus de 90 %poids
  - moins de 10%poids de lignine résiduelle et préférentiellement moins de 5%poids

- moins de 15%poids des hémicelluloses résiduelles et préférentiellement moins de 10%poids

- R'a contenant :
  - une fraction solide contenant plus de 80%poids de lignine et préférentiellement plus de 90 %poids
  - moins de 10%poids de cellulose résiduelle et préférentiellement moins de 5%poids

moins de 10%poids d'hémicelluloses résiduelles et préférentiellement moins de 5%poids.

Ce mode de réalisation permet de séparer les trois constituants majoritaires de la biomasse lignocellulosique: la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. Selon ce mode de réalisation la fraction Ea constitue la charge de l'étape d'hydrogénation. La fraction Ra constitue la charge de l'étape de conversion en produits oxygénés. La fraction R'a, riche en lignine peut être valorisée par toute technique connue de l'homme de l'art, en énergie, carburants ou produits chimiques.

Un autre mode de réalisation connu de l'homme de métier permettant de séparer les trois fractions de la biomasse lignocellulosique est par exemple le procédé utilisant de l'acide phosphorique lors de l'étape de prétraitement. La charge est mise en contact avec une solution d'acide phosphorique concentré.
Dans cette première étape, la cellulose et l'hémicellulose sont dissoutes et légèrement hydrolysées. Les liens cellulose-hémicellulose/lignine sont rompus.
De l'acétone est ajouté afin de précipiter la cellulose et l'hémicellulose dissoutes et de dissoudre partiellement la lignine (étape de précipitation). On effectue ensuite un lavage à l'acétone qui élimine la majeure partie de l'acide phosphorique et la lignine dissoute. On obtient ainsi la fraction R'a, riche en lignine.
Les solides (cellulose et hémicellulose) sont envoyés vers une étape de lavage à l'eau qui élimine l'acétone et dissout l'hémicellulose. L'acétone et l'hémicellulose peuvent être séparés par distillation. On obtient ainsi la fraction Ea. La cellulose résiduelle, soit la fraction Ra, sous forme solide, est ensuite envoyée vers l'étape de conversion en produits oxygénés.

Le fractionnement obtenu à l'issue de ce prétraitement est du même type que celui décrit précédemment pour un prétraitement de type Organosolv.

Selon un autre mode de réalisation, l'étape de prétraitement peut être réalisée par explosion à l'ammoniac, la charge étant mise en contact avec une solution ammoniac/eau sous forte pression pendant quelques minutes dans un réacteur fermé. L'ensemble est brutalement détendu. L'ammoniac a une action de gonflement sur les fibres de cellulose qui améliore leur accessibilité au cours de l'étape d'hydrolyse acide. La vapeur flashée contenant majoritairement de l'ammoniac et de l'eau est recyclée. La partie liquide/solide est envoyée vers une colonne à distiller afin de récupérer le reste de l'ammoniac dissous. Le fond de colonne, contenant le substrat prétraité, est envoyé vers l'étape de conversion en produits oxygénés. La composition du substrat prétraité est sensiblement la même que le substrat en entrée du prétraitement, cependant sa structure a changé. Il s'agit d'un procédé de prétraitement de type déstructurant.

On obtient alors une fraction Ra de composition chimique sensiblement équivalente à celle de la charge:

- plus de 20%poids de cellulose, préférentiellement plus de 25%poids, et encore plus préférentiellement plus de 30%poids
- moins de 50%poids d'hémicellulose, de préférence moins de 45%poids et de préférence moins de 40% poids
- moins de 50%poids de lignine, de préférence moins de 40%poids et encore plus préférentiellement moins de 35%poids

L'étape de prétraitement est de préférence réalisée selon le premier mode de réalisation, soit par explosion acide à la vapeur.

Selon la nature du prétraitement, une étape de lavage et de neutralisation des fractions Ra et Ea peut être envisagée.

Etape de conversion en produits oxygénés

La charge solide Ra issue de l'étape de prétraitement est envoyée vers l'étape de conversion en produits oxygénés.

Dans le cas où la charge biomasse prétraitée contient encore une fraction lignine, celle-ci étant solide, elle pourra être filtrée, isolée, éliminée si nécessaire et sinon convertie à l'issue de l'étape de conversion.

Lors de cette étape, la biomasse prétraitée issue de l'étape de prétraitement est mise en contact avec un catalyseur hétérogène contenant un métal supporté sur un support.

Le métal présent dans le catalyseur mis en œuvre lors de cette étape dans le procédé selon la présente invention est un métal choisi parmi un métal des groupes 8 à 11 de la classification périodique. Le métal est choisi parmi Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt ou Cu, Au, Ag.

De manière préférée, le métal est choisi parmi Pt, Ni, Ru, Cu. De manière très préférée, le métal est le platine.

Les précurseurs de métal peuvent être, sans en limiter l'origine, des complexes organiques métalliques, des sels de métaux. On citera par exemple pour les sels de métaux, les chlorures métalliques, les nitrates métalliques.
Le support du catalyseur est choisi parmi les supports de type alumine, zircone, charbon, silice, éventuellement dopés avec des hétéroéléments comme le tungstène, l'étain, l'antimoine, le cobalt, le phosphore, la lanthane, l'yttrium ou le molybdène à l'exclusion de tout support zéolithique et de type résines. De préférence, le support est de l'alumine.
De préférence, le support ne présente pas d'acidité de Bronsted. Le support exclut les silicoaluminates cristallisés (zéolithes) ou non.

Le métal est déposé sur le support par imprégnation à sec ou en excès, par toute méthode connue de l'homme de l'art.

La teneur pondérale du métal introduit est avantageusement comprise entre 0,01 et 10% poids, et préférentiellement entre 0,05 et 5% poids par rapport à la masse totale du catalyseur.

L'étape d'introduction du métal est suivie d'une étape de traitement thermique. Le traitement thermique est avantageusement réalisé entre 300°C et 700°C. L'étape de traitement thermique peut être suivie d'un traitement de réduction en température. Le traitement

thermique réducteur est avantageusement réalisé à une température comprise entre 200°C et 600°C sous flux ou atmosphère d'hydrogène.
L'étape de réduction peut être réalisée in-situ c'est-à-dire dans le réacteur où se déroule la réaction, avant l'introduction de la charge réactionnelle. La réduction peut également être réalisée ex-situ.

La taille des particules métalliques du catalyseur mis œuvre dans le procédé selon l'invention est de manière préférée inferieure à 10nm.

Les catalyseurs utilisés dans l'étape de conversion du procédé selon la présente invention peuvent être sous forme de poudre, d'extrudés, de billes ou de pastilles. La mise en forme peut être réalisée avant ou après l'introduction du métal.

Les catalyseurs utilisés sont caractérisés par les techniques connues de l'homme du métier. On citera par exemple, pour caractériser la phase métallique, la microscopie à transmission.

L'étape de conversion de la charge prétraitée comprend la réaction de ladite charge dans un milieu contenant de l'eau en présence de la composition catalytique décrite ci dessus.

Par milieu contenant de l'eau on désigne les milieux liquides conventionnels (comme par exemple l'éthanol ou l'eau) et les milieux non conventionnels comme les liquides ioniques ou les milieux supercritiques de densité type liquide.
La teneur massique en eau dans le milieu est généralement supérieure à 1%. Le milieu peut aussi consister entièrement d'eau. De préférence, le milieu est de l'eau.

L'étape de conversion est peut être effectuée en présence d'un gaz choisi parmi l'air, un gaz neutre (N_2, He, Ar...) ou un gaz réducteur comme l'hydrogène. De préférence, l'hydrogène est utilisé car on observe une meilleure conversion de la cellulose.

L'étape de conversion en produits oxygénés est opérée à des températures comprises entre 160°C et 270°C, de préférence entre 175 et 240°C, et à une pression comprise entre 0,5 et 20 MPa, de préférence entre 2 et 10 MPa.

La réaction peut être opérée selon différents modes de réalisation. Ainsi, la réaction peut être mise en œuvre en discontinu ou en continu, par exemple en lit fixe. On peut opérer en réacteur fermé ou semi-ouvert.

Le catalyseur est introduit à raison d'une quantité correspondant à un rapport massique biomasse/catalyseur compris entre 1 et 1000, de préférence entre 1 et 500, de préférence entre 1 et 100, de préférence entre 1 et 50 et encore préférentiellement entre 1 et 25.

Le catalyseur introduit dans le réacteur peut subir une étape de traitement thermique réducteur avant l'introduction de la charge réactionnelle. Le traitement thermique réducteur est réalisé à une température comprise entre 200°C et 600°C sous flux ou atmosphère d'hydrogène

La biomasse prétraitée est introduite à raison d'une quantité correspondant à un rapport massique (milieu contenant de l'eau)/biomasse compris entre 1 et 1000, de préférence entre 1 et 500 et encore préférentiellement entre 5 et 100. Le taux de dilution de la biomasse est donc entre 1:1 et 1:1000, de préférence entre 1:1 et 1:500 et encore préférentiellement entre 1:5 et 1:100.

Si l'on choisit une mise en œuvre en continu, la vitesse massique horaire (débit de charge base masse sèche /masse de catalyseur) est comprise entre 0.01 et 5 h^{-1}, de préférence entre 0.02 et 2 h^{-1}.
Si la mise en œuvre de l'étape b) est de type en batch, la durée de réaction varie de 0.5 à 48h, de préférence de 0.5 à 24h.

Selon un premier mode de réalisation, la charge prétraitée à transformer lors de l'étape de conversion est introduite sous forme solide.
Dans un second mode de réalisation, la charge solide est préhydrolysée en polymères de sucres hydrosolubles (hydrolyse partielle) avant l'étape de conversion en produits oxygénés proprement dite, ce qui permet d'utiliser un réacteur en continu pour l'étape de conversion. La quantité de sucres monosaccharides en C5 et C6 de la fraction préhydrolysée est inférieure à 20%pds de matière sèche, de préférence inférieure à 10%pds de matière sèche. Le jus préhydrolysé contient principalement des oligomères du glucose, tels que cellobiose, cellotriose, cellotetraose, etc. La teneur en polymères de sucres hydrosolubles est supérieure à 70%poids de matière sèche et de préférence supérieure à 80%pds de matière sèche. Cette préhydrolyse peut être réalisée selon toute technique connue de l'homme de

l'art comme par exemple de préférence une hydrolyse en milieu acide dilué ou en milieu eau surchauffée.

Une variante du procédé selon l'invention consiste à introduire un acide dans le milieu réactionnel, pendant l'étape de conversion en produits oxygénés, en présence du catalyseur hétérogène. De préférence, l'acide est un acide minéral , par exemple choisi parmi HNO_3, H_2SO_4 ou HCl. L'acide peut également provenir de l'étape de préhydrolyse si on n'effectue pas d'étapes de neutralisation entre les étapes de préhydrolyse et l'étape de conversion en produits oxygénés.

Selon un mode de réalisation, l'hydrogène utilisé dans l'étape de conversion en produits oxygénés provient de la transformation de la fraction hémicellulose de la biomasse et est obtenu lors de l'étape de production d'hydrogène décrite ci-après.

Dans une variante du procédé, les hémicelluloses hydrolysées sont converties au préalable en oxygénés de plus bas poids moléculaire tel que par exemple en éthylèneglycol et propylène glycol dans une étape d'hydrogénolyse.

Selon un second mode de réalisation du procédé selon l'invention, les fractions Ra et Ea issues de l'étape de prétraitement sont envoyés ensemble à l'étape de conversion en produits oxygénés. Dans ce cas, la source d'hydrogène est une source externe.

A l'issue de l'étape de conversion en produits oxygénés, les effluents sont filtrés et éventuellement additivés d'eau pour constituer la charge de l'étape de déoxygénation. Aucun ajout d'autres hydrocarbures n'est réalisé à cette étape.

Les effluents obtenus à l'issue de l'étape de conversion en produits oxygénés sont constitués de différents sucres alcools à 5 ou 6 atomes de carbone tels que le sorbitol, mannitol, xylitol, et d'autre produits tels que le propylèneglycol, éthylèneglycol, acide formique, acide lévulinique, hexanedione, HMF. De préférence, parmi les composés oxygénés, les sucres alcools représentent plus de 30%pds, de préférence plus de 40%, encore plus préférentiellement plus de 50% poids de la fraction oxygénée obtenue à l'issue de l'étape de conversion.

Le propylène glycol représente plus de 10%pds et de préférence plus de 20%pds
L'éthylène glycol représente plus de 5%pds et de préférence plus de 8%pds
Le 5-hexanedione représente moins de 10%pds et de préférence moins de 5%pds
L'acide formique représente moins de 10%pds et de préférence moins de 5%pds
L'acide lactique représente moins de 10%pds et de préférence moins de 5%pds
L'acide lévulinique représente moins de 10%pds et de préférence moins de 5%pds
Le 5HMF représente moins de 10%pds et de préférence moins de 5%pds
Le glucose représente moins de 5%pds et de préférence moins de 2%pds
Les oligomères solubles tels que cellobiose, représentent moins de 10%pds et de préférence moins de 5%pds
Les autres produits solubles représentent moins de 10%pds et de préférence moins de 5%pds

La fraction solide non convertie est inférieure à 20%pds, de préférence inférieure à 5%pds

L'étape de déoxygénation

Cette étape est une étape de transformation en phase aqueuse de l'effluent issu de l'étape de conversion en produits oxygénés.

Préalablement à l'étape de déoxygénation, l'effluent Eb peut subir une étape optionnelle de purification, et/ou de dilution ou concentration du milieu aqueux.

L'étape de déoxygénation de l'effluent Eb est opérée à des températures comprises entre 100°C et 400°C, de préférence entre 150°C et 300°C, et à une pression comprise entre 0,5 MPa et 20 MPa, de préférence entre 1 MPa et 10 MPa. De préférence, la pression est choisie de façon à maintenir le milieu réactionnel en phase liquide et/ ou supercritique.

Si l'on choisit un procédé en continu, la vitesse massique horaire (débit de charge base masse sèche masse de catalyseur est entre 0,01 et 5 h^{-1}, de préférence entre 0,02 et 2 h^{-1}.

La charge venant de l'étape d'hydrogénation peut éventuellement etre additivée avec de l'eau ou bien séchée pour ajuster le pourcentage de composés CxHyOz dans la charge.

La réaction peut être opérée selon différents modes de réalisation. Ainsi, la réaction peut être mise en œuvre en discontinu ou en continu, par exemple en lit fixe. On peut opérer en réacteur fermé ou en réacteur semi-ouvert. De manière préférée, la réaction est réalisée en continu, par exemple en lit fixe.

L'étape de déoxygénation de l'effluent Eb est opérée de préférence sous hydrogène. L'hydrogène provient d'une source externe ou de l'étape optionnelle de production d'hydrogène du procédé selon l'invention.

Dans un mode de réalisation préféré, l'étape de déoxygénation produit des hydrocarbures de type alcanes, principalement à 5 et 6 atomes de carbone, tel que la quantité de normal pentane nC5 et normal heptane nC6 soit supérieure à 50%pds, de préférence à 60%pds.

Dans un second mode de réalisation, la production de monooxygénés CxHyOz de type alcools, aldéhydes, acides, sous forme hétérocyclique ou non, de préférence de type alcools, est réalisée. La teneur en composés monooxygénés est de préférence supérieure à 50%pds, de préférence supérieure à 60% pds de matière sèche.

La réaction est réalisée en présence d'un catalyseur, de préférence un catalyseur hétérogène choisi par l'Homme du métier pour obtenir l'effluent Ee. Par exemple et de préférence, le catalyseur est composé d'une phase métallique (monométallique ou multimétallique) dispersée sur un support.

De préférence la phase métallique est choisie parmi les catalyseurs monométalliques à base de Pt, Ni, Pd, Ru, Rh, Co, Cu, Ir et les catalyseurs bimétalliques NiSn, RePt, FePt, SnPt, CuPt, IrPt, CoPt, RhPt, OsPt, RuPt.

Le support est choisi, par exemple, parmi les oxydes seuls ou en mélange alumine, titane, silice, zircone, cérine, niobium, les aluminosilicates cristallisés ou non, comme les zéolithes ou les solides mésostructurés, les aluminophosphates, les composés carbonés amorphes ou cristallisés, comme par exemple les charbons actifs, les noirs de carbones, les nanotubes de carbone, les carbones mésostructurés, les fibres de carbones. Les solides tels que alumine, cerine, oxyde de titane, oxyde de niobium ou zircone dopé par un élément W, Sn, Sb, Mo sont également choisis.

De préférence, le support présente une acidité, de type Bronsted et/ou Lewis. Le support est de préférence hydrothermalement stable, c'est-à-dire stable dans des conditions alliant l'eau et la température.

La teneur en métal est comprise entre 0,1% et 10% par rapport au poids du catalyseur et de manière préférée entre 0,1 et 5% poids.

Le catalyseur introduit dans le réacteur peut subir une étape de traitement thermique réducteur avant l'introduction de la charge réactionnelle. Le traitement thermique réducteur est réalisé à une température comprise entre 200°C et 600°C sous flux ou atmosphère d'hydrogène.

Selon un mode de réalisation de l'invention, les étapes de conversion de la fraction Ra en produits oxygénés et de déoxygénation se font dans le même réacteur.

L'étape de purification

Cette étape de purification est optionnelle et vise à diminuer la teneur en impuretés des fractions Ea et/ou Eb, ayant potentiellement subi une étape d'hydrogénation.

Elle étape est réalisée sur l'effluent de sortie de l'étape d'hydrolyse et/ou de l'étape d'hydrogénation et/ou de la fraction Ea obtenue à l'étape de prétraitement.

L'étape de purification est avantageusement mise en œuvre par des moyens connus de l'homme du métier, tels que par exemple l'adsorption sur solide choisis parmi les tamis moléculaires, le charbon actif, l'alumine.

L'étape d'hydrogénation

La charge de l'étape d'hydrogénation est l'effluent Ea contenant des sucres issus des hémicelluloses, éventuellement purifiée. De manière préférée, la charge de l'étape d'hydrogénation est un effluent Ea purifié.

L'étape d'hydrogénation de l'effluent Ea est réalisée dans un milieu contenant de l'eau en présence d'un catalyseur. Les conditions opératoires et le catalyseur, connues de l'Homme

du métier permettent d'obtenir un effluent de sortie de l'étape d'hydrogénation composé majoritairement de sucres alcools.

De préférence, le milieu est de l'eau. La concentration du milieu peut être ajustée par dilution, c'est-à-dire par ajout de solvant, le solvant étant de préférence de l'eau, ou par évaporation, c'est-à-dire en enlevant du solvant du milieu réactionnel permettant d'augmenter la concentration des réactifs.

L'étape d'hydrogénation de l'effluent Ea contenant des monosaccharides, de préférence purifié selon l'invention est opéré à des températures comprises entre 40°C et 300°C, de préférence entre 60°C et 250°C, et à une pression comprise entre 0,5 MPa et 20 MPa, de préférence entre 1 MPa et 15 MPa.

La réaction peut être opérée selon différents modes de réalisation. Ainsi, la réaction peut être mise en œuvre en discontinu ou en continu, par exemple en lit fixe ou en réacteur slurry. On peut opérer en réacteur fermé ou en réacteur semi-ouvert. De manière préférée, la réaction est réalisée en continu, par exemple en cuve agitée continue.

L'étape d'hydrogénation de l'effluent Ea contenant des monosaccharides, éventuellement et de préférence purifié est opéré est présence d'hydrogène pur ou en mélange.

La réaction est réalisée en présence d'un catalyseur, de préférence un catalyseur hétérogène, choisi par l'Homme du métier, pour transformer l'effluent Ea contenant des monosaccharides en effluent contenant des sucres alcools.
Par exemple, le catalyseur est composé d'une phase métallique massique ou dispersée sur un support. La phase métallique est choisie de préférence parmi Pt, Ni, Pd, Ru, Rh, Co, Cu, Ir, Sn seuls ou en mélange.
De manière préférée, le catalyseur massique est par exemple par le nickel de Raney.
Si le catalyseur comprend un métal dispersé sur un support, le support est hydrothermalement stable, c'est-à-dire stable dans des conditions alliant l'eau et la température.
De manière préférée, le support du catalyseur est choisi parmi les oxydes seuls ou en mélange alumine, titane, silice, zircone, cérine, niobium et les supports carbonés.

La teneur en métal est comprise entre 0,1% et 100% par rapport au poids du catalyseur et de manière préférée entre 0,5 et 100% poids.

Le catalyseur est préparé selon toute technique connue de l'Homme du Métier, comme par exemple pour les catalyseurs métalliques dispersés sur un support l'échange ionique, l'imprégnation, le dépôt en phase vapeur suivie d'une étape de traitement thermique.

Le catalyseur introduit dans le réacteur peut subir une étape de traitement thermique réducteur avant l'introduction de la charge réactionnelle. Le traitement thermique réducteur est réalisé à une température comprise entre 200°C et 600°C sous flux ou atmosphère d'hydrogène.

Si la réaction est conduite en réacteur fermé, le catalyseur est introduit dans le réacteur à raison d'une quantité correspondant à un rapport massique charge sèche/catalyseur compris entre 0,1 et 1000, de préférence entre 0,5 et 500, de préférence entre 1 et 100, de préférence entre 1 et 50 et encore préférentiellement entre 1 et 25.

Si l'on choisit un procédé en continu, la vitesse massique horaire (débit de charge base masse sèche par masse de catalyseur est entre 0,01 et 5 h^{-1}, de préférence entre 0,02 et 2 h^{-1}.

En sortie de réaction, la fraction liquide contient de l'eau, des monosaccharides non transformés, des sucres alcools et des composés saturés. Elle est séparée de la fraction gazeuse contenant de l'hydrogène. De préférence, la fraction gaz contient majoritairement de l'hydrogène et des composés COx.

L'hydrogène utilisé pour l'étape d'hydrogénation peut provenir en totalité ou en partie de l'étape de production d'hydrogène.

L'étape d'hydrogénation permet donc de produire une fraction Ed contenant au moins, en %pds (MS)

- masse monosaccharides inférieure à 25%, de préférence inférieure à 15 % et encore plus préférentiellement inférieure à 25 %
- masse sucres alcools supérieure à 50%, de préférence supérieure à 60%, et encore plus préférentiellement supérieure à 70%
- masse de composés saturés autres que les sucres alcools tels que par exemple THF, MTHF, MeOH inférieure à 20% et préférentiellement inférieure à 15%

en présence d'eau.

L'étape de transformation en produits hydrocarbonés

Cette étape est une étape optionnelle de transformation de l'effluent Ee issu de l'étape de déoxygénation.

Selon un premier mode de réalisation, les effluents Ee de l'étape de déoxygénation sont transformés par catalyse acide en carburant de type essence. La transformation se déroule sur un catalyseur acide, de préférence acide de Bronsted, de type silicoaluminate cristallisé, de préférence zéolithique. Les zéolithes préférées possèdent une structure à pores moyens (10MR), parmi elles, les structures MFI, EUO, IM-5, TON sont préférées. Parmi MFI, ZSM-5 préférée. Le catalyseur peut contenir éventuellement un métal. Le platine et le gallium sont préférés.
La réaction se déroule à des températures comprises entre 250 et 500°C, de préférence entre 300 et 450°C et dans des conditions de pression comprises entre 0,1 et 8 MPa, de préférence entre 3 et 7 MPa.

Un procédé cyclique est préféré avec régénération fréquente du catalyseur par combustion simple sous air. Par exemple, les réacteurs sont en lit fixe, en swing ou bien le procédé est de type CCR (continous catalyst regeneration).

Selon un deuxième mode de réalisation, l'effluent Ee est déshydraté puis oligomerisé pour produire une effluent dont plus de 50% de ce dernier a une température d'ébullition est supérieure à 150°C, de préférence plus de 60%pds et manière encore plus préféré supérieure à 70%pds. La déshydratation s'opère de préférence sur un catalyseur acide, acide de Bronsted de préférence, par exemple de préférence de type alumine, zéolithe. Après élimination de l'eau présente au sien des oléfines formés, l'effluent oléfinique est oligomérisé sur un catalyseur hétérogène acide, de type silice-alumine ou zéolithe te que MFI, MOR ou NU-86.

Dans un troisième mode de réalisation, l'étape de transformation en molécules hydrocarbonées possédant des propriétés carburant améliorée met en œuvre une réaction d'isomérisation.
La transformation se déroule sur des catalyseurs acides de type platine sur support alumine chlorée. La réaction se déroule entre 40°C et 250°C, de préférence entre 80°C et 200°C, et dans des conditions de pression d'hydrogène de 0,5 à 5 MPa, de préférence de 1 à 4 MPa.

La transformation peut également être réalisée avec des catalyseurs de type platine sur zéolithe (type MFI). La réaction se déroule entre 40°C et 350°C, de préférence entre 150°C et 300°C, et dans des conditions de pression d'hydrogène de 0,5 à 5 MPa, de préférence de 1 à 4 MPa.

L'étape d'hydrogénolyse

La charge de l'étape d'hydrogénolyse, éventuellement purifiée, peut contenir des composés oxygénés hydrogénés ou non hydrogénés.

De manière préférée, la charge de l'étape d'hydrogénolyse est un effluent Ea ayant subi l'étape d'hydrogénation.

De manière très préférée, la charge de l'étape d'hydrogénolyse est un effluent Ea ayant subi l'étape d'hydrogénation et de purification.

L'étape d'hydrogénolyse de composés oxygénés est réalisée dans un milieu contenant de l'eau en présence d'un catalyseur et sous atmosphère réductrice.
L'étape d'hydrogénolyse est opérée à des températures comprises entre 100°C et 400°C, de préférence entre 150°C et 300°C, et à une pression d'hydrogène comprise entre 0,5 MPa et 20 MPa, de préférence entre 1 MPa et 10 MPa.

La réaction peut être opérée selon différents modes de réalisation. Ainsi, la réaction peut être mise en œuvre en discontinu ou en continu, par exemple en lit fixe. On peut opérer en réacteur fermé ou en réacteur semi-ouvert. De manière préférée, la réaction est réalisée en continu, par exemple en lit fixe.

La réaction est réalisée en présence d'un catalyseur, de préférence un catalyseur hétérogène choisi par l'Homme du métier pour obtenir l'effluent Eg. Par exemple, le catalyseur est composé d'une phase métallique dispersée sur un support.
La phase métallique est choisie de préférence parmi Pt, Ni, Pd, Ru, Rh, Co, Cu, Ir et les bimétalliques NiSn, RePt, FePt, SnPt, CuPt, IrPt, CoPt, RhPt, OsPt, RuPt.

Le support est choisi, par exemple, parmi les oxydes seuls ou en mélange alumine, titane, silice, zircone, cérine, niobium, les aluminosilicates cristallisés comme les zéolithes ou les solides mésostructurés, les aluminophosphates, les composés carbonés amorphes ou

cristallisés, comme par exemple les charbons actifs, les noirs de carbones, les nanotubes de carbone, les carbones mésostructurés, les fibres de carbones.
De préférence, le support est hydrothermalement stable, c'est-à-dire stable dans des conditions alliant l'eau et la température. De manière préférée, le support du catalyseur est choisi parmi les oxydes seuls ou en mélange alumine, titane, silice, zircone, cérine, niobium et les supports carbonés.

La teneur en métal est comprise entre 0,1% et 10% par rapport au poids du catalyseur et de manière préférée entre 0,1 et 5% poids.

Le catalyseur introduit dans le réacteur peut subir une étape de traitement thermique réducteur avant l'introduction de la charge réactionnelle. Le traitement thermique réducteur est réalisé à une température comprise entre 200°C et 600°C sous flux ou atmosphère d'hydrogène.
Si la réaction est conduite en réacteur fermé, le catalyseur est introduit dans le réacteur à raison d'une quantité correspondant à un rapport massique charge sèche/catalyseur compris entre 0.1 et 1000, de préférence entre 0.5 et 500, de préférence entre 1 et 100, de préférence entre 1 et 50 et encore préférentiellement entre 1 et 25.
Si l'on choisit un procédé en continu, la vitesse massique horaire (débit de charge massique masse de catalyseur est entre 0,01 et 5 h^{-1}, de préférence entre 0,02 et 2 h^{-1}.

L'étape de production d'hydrogène

Cette étape est une étape de reformage en phase aqueuse d'une charge contenant des composés contenus dans l'hémicellulose partiellement totalement hydrolysée provenant de l'étape de prétraitement, ayant éventuellement subi au préalable une étape d'hydrogénation et/ou de purification. Elle permet de transformer une partie ou tout d'une charge contenant des composés oxygénés en hydrogène, CO ou CO_2.
De préférence, si nécessaire, avant l'étape de production d'hydrogène une étape de neutralisation est réalisée pour éliminer l'acide contenu dans la charge.

La charge de l'étape de production d'hydrogène contient une fraction Ea issue de l'étape de prétraitement. Cette charge contient donc des monosaccharides issus de l'hydrolyse partielle ou totale de la fraction hémicellulosique de la biomasse lignocellulosique contenue dans la fraction Ea.

La charge de l'étape de production d'hydrogène peut également être la fraction Ea ayant subit une étape de purification au préalable.

La charge de l'étape de production d'hydrogène peut également être une fraction Ea partiellement hydrogénée selon une étape d'hydrogénation. Dans cette configuration, la charge de l'étape de production d'hydrogène est composée en partie de composés oxygénés hydrogénés.

La charge de l'étape de production d'hydrogène peut également être une fraction Ea ayant subit une étape de purification et partiellement hydrogéné selon une étape d'hydrogénation. Dans cette configuration, la charge de l'étape de production d'hydrogène est la charge Ea hydrogénée avec une teneur en impuretés cationiques et anioniques avec une masse impuretés cationiques inférieure à 10%, de préférence inférieure à 8% et une masse impuretés anioniques inférieure à 10%, de préférence inférieure à 8%. L'étape de purification peut être réalisée avant ou après l'étape d'hydrogénation. La charge de l'étape de production d'hydrogène sera dans les deux configurations purifiée et hydrogénée.

De manière préférée, la charge de l'étape de production d'hydrogène est un effluent Ea hydrogéné.

De manière très préférée, la charge de l'étape de production d'hydrogène est un effluent Ea hydrogéné et purifié.

Le procédé de transformation de l'effluent Ea contenant des sucres issus des hémicelluloses, de préférence hydrogénée et purifiée est réalisée dans un milieu contenant de l'eau en présence d'un catalyseur.

De préférence, le milieu est de l'eau. La concentration du milieu peut être ajustée par dilution, c'est à dire ajout de solvant, de préférence de l'eau, ou évaporation, c'est à dire en enlevant du solvant du milieu réactionnel permettant d'augmenter la concentration des réactifs. De manière préférée, le milieu n'est pas dilué.

L'étape de production d'hydrogène qui consiste à transformer l'effluent Ea contenant des sucres issus des hémicellulose, de préférence hydrogénée et purifiée est opérée à des

températures comprises entre 100°C et 400°C, de préférence entre 150°C et 300°C, et à une pression comprise entre 0,5 MPa et 20 MPa, de préférence entre 1 MPa et 10 MPa. De préférence, la pression est choisie de façon à maintenir le milieu réactionnel en phase liquide et/ ou supercritique.

La réaction peut être opérée selon différents modes de réalisation. Ainsi, la réaction peut être mise en œuvre en discontinu ou en continu, par exemple en lit fixe. On peut opérer en réacteur fermé ou en réacteur semi-ouvert. De manière préférée, la réaction est réalisée en continu, par exemple en lit fixe.

La transformation de l'effluent Ea contenant des sucres issus des hémicelluloses est opérée sous tout type d'atmosphère.

La réaction est réalisée en présence d'un catalyseur, de préférence un catalyseur hétérogène choisi par l'Homme du métier pour obtenir l'effluent Eg. Par exemple, le catalyseur est composé d'une phase métallique dispersée sur un support.

La phase métallique est choisie de préférence parmi Pt, Ni, Pd, Ru, Rh, Co, Cu, Ir et les bimétalliques NiSn, RePt, FePt, SnPt, CuPt, IrPt, CoPt, RhPt, OsPt, RuPt.

Le support est choisi, par exemple, parmi les oxydes seuls ou en mélange alumine, titane, silice, zircone, cérine, niobium, les aluminosilicates cristallisés comme les zéolithes ou les solides mésostructurés, les aluminophosphates, les composés carbonés amorphes ou cristallisés, comme par exemple les charbons actifs, les noirs de carbones, les nanotubes de carbone, les carbones mésostructurés, les fibres de carbones.
De préférence, le support ne présente pas d'acidité ou présente une acidité de Brönsted faible. De préférence, le support est hydrothermalement stable, c'est-à-dire stable dans des conditions alliant l'eau et la température. De manière préférée, le support du catalyseur est choisi parmi les oxydes seuls ou en mélange alumine, titane, silice, zircone, cérine, niobium et les supports carbonés.

La teneur en métal est comprise entre 0,1% et 10% par rapport au poids du catalyseur et de manière préférée entre 0,1 et 5% poids.

Le catalyseur est préparé selon toute technique connue de l'Homme du Métier, comme par exemple l'échange ionique, l'imprégnation, le dépôt en phase vapeur suivie d'une étape de traitement thermique.

Le catalyseur introduit dans le réacteur peut subir une étape de traitement thermique réducteur avant l'introduction de la charge réactionnelle. Le traitement thermique réducteur est réalisé à une température comprise entre 200°C et 600°C sous flux ou atmosphère d'hydrogène.

Si la réaction est conduite en réacteur fermé, le catalyseur est introduit dans le réacteur à raison d'une quantité correspondant à un rapport massique charge séche/catalyseur compris entre 0.1 et 1000, de préférence entre 0.5 et 500, de préférence entre 1 et 100, de préférence entre 1 et 50 et encore préférentiellement entre 1 et 25.

Si l'on choisit un procédé en continu, la vitesse massique horaire (débit de charge base masse sèche par masse de catalyseur sèche est entre 0,01 et 5 h^{-1}, de préférence entre 0,02 et 2 h^{-1}.

En sortie de réaction, la fraction liquide contenant de l'eau et des sucres non réagis est séparée de la fraction gazeuse contenant de l'hydrogène, du CO_2, des alcanes légers.

La fraction gazeuse de sortie est purifiée de ses impuretés, notamment du CO_2 par une section réactionnelle connue de l'Homme du métier, par exemple un lavage aux amines.

L'hydrogène ainsi préparé peut être utilisé dans les étapes de conversion de la charge prétraitée en composés oxygénés, de déoxygénation, d'hydrogénolyse et/ou de transformation en produits hydrocarbonés du procédé selon la présente invention.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

Exemple 1 (conforme)

La biomasse de départ est de la paille de blé déchiquetée et mise sous la forme de copeaux. La composition de la biomasse lignocellulosique sèche est donnée dans le Tableau 1.

Tableau 1. Composition massique de la paille de blé initiale (base matière sèche)

	%pds
Hémicellulose	32.1
Lignine	21.3
Cellulose	46.6

La biomasse lignocellulosique de départ subit un prétraitement à l'exploitation à la vapeur qui permet d'isoler deux fractions dont les compositions sont détaillées dans le Tableau 2.
100 t de matière sèche de paille de blé est mis en contact avec une solution d'acide chlorhydrique de concentration 0,15 N pendant 5 heures. La charge est égouttée. Elle est par la suite mise en température (environ 210°C) par contactage direct avec de la vapeur dans un réacteur fermé sous une pression d'environ 2 MPa. L'ensemble est brutalement détendu. On obtient une fraction Ea liquide riche en sucres C5 hydrolysés et une fraction Ra solide riche en cellulose et en lignine. Les compostions des fractions Ea et Ra figurent dans le Tableau 2.

Tableau 2. Composition massique des fractions Ea) et Ra) en sortie du prétraitement d'explosion à la vapeur.

Nature	Fraction Ra %pds	Fraction Ea %pds
Sucres C5		70
Sucres C6		19
Hémicellulose	18,2	0,0
Lignine	24,1	4,0
Cellulose	57,7	7,0

La fraction Ra est transformée dans un réacteur batch fermé, en présence d'eau et d'un catalyseur hétérogène dans les conditions suivantes

- masse sèche de Ra / masse de catalyseur = 10
- masse sèche de Ra / masse d'eau = 1 /20
- durée de la réaction 12 heures
- 190°C, 5 MPa d'hydrogène

Le catalyseur est composé de 2%pds de platine déposé sur un support alumine, de type alumine gamma, de surface spécifique 200 m2/g. Le platine est déposé par imprégnation à sec d'acide hexachloroplatinique.

A l'issue de l'étape de conversion en produits oxygénés, après filtration de la partie solide, l'effluent Eb contient :

Tableau 3. Composition massique de la fraction Eb.

Nature	Eb (%pds)
sorbitol + mannitol	33,8
xylitol	22,1
propyleneglycol	17,3
ethyleneglycol	5,1
acide lactique	3,8
hydroxyméthylfurfural	0,9
acide levulinique	2,8
acide formique	3,1
5-hexanedione	2,5
oligomères solubles (cellobiose..)	1,5
autres produits solubles	4,5
glucose	0,6
fraction solide	2,0

Le pourcentage de sucres alcools est de 55.9%

La charge purifiée est transformée dans un réacteur en lit traversé avec un catalyseur Pt supporté sur silice alumine à 240°C sous 4,8 MPa d'hydrogène. La vitesse horaire massique est de $1h^{-1}$.

Le pourcentage de composés monooxygénés formés dans l'effluent Ee, après l'étape de déoxygénation, est de 63,2%

Exemple 2 (non conforme à l'invention)

La fraction Ra est transformée dans un réacteur batch fermé, en présence d'eau et d'un catalyseur hétérogène dans les conditions suivantes

- masse sèche de Ra / masse de catalyseur = 10
- masse sèche de Ra / masse d'eau = 1 /20
- durée de la réaction 12 heures
- 190°C, 5 MPa d'hydrogène

Le catalyseur est composé de 2%pds de platine déposé sur un support zéolithe de surface spécifique 200 m^2/g. Le platine est déposé par imprégnation à sec d'acide hexachloroplatinique.

A l'issue de l'étape de conversion en produits oxygénés, après filtration de la partie solide, l'effluent Eb contient :

Tableau 4. Composition massique de la fraction Eb.

Nature	Eb (%pds)
sorbitol + mannitol	23,4
xylitol	17,8
propyleneglycol	12,3
ethyleneglycol	4,9
acide lactique	4,1
hydroxyméthylfurfural	5,3
acide levulinique	5,6
acide formique	3,9
5-hexanedione	1,8
oligomères solubles (cellobiose..)	3,4
autres produits solubles	9,5
glucose	0,7
fraction solide	7,3

Le pourcentage de sucres alcools est de 41.2%

La charge purifiée est transformée dans un réacteur en lit traversé avec un catalyseur Pt supporté sur silice alumine à 240°C sous 4,8 MPa d'hydrogène. La vitesse horaire massique est de 1.

Le pourcentage de composés monooxygénés formés dans l'effluent Ee, après l'étape de déoxygénation, est de 42%.

REVENDICATIONS

1. Procédé de production de bioproduits à partir de biomasse lignocellulosique comprenant au moins :

- une étape de prétraitement de ladite charge biomasse lignocellulosique à l'issue de laquelle on sépare au moins deux fractions Ra et Ea,

la fraction Ra contenant au moins:

- moins de 80% poids de lignine (base masse sèche);
- plus de 10% poids de cellulose (base masse sèche);
- moins de 60% poids d'hémicellulose partiellement ou totalement solubilisée (base masse sèche),

la fraction Ea contenant au moins:

- moins de 80% poids de lignine (base masse sèche);
- moins de 20% poids de cellulose (base masse sèche);
- plus de 5% poids d'hémicellulose partiellement hydrolysées

- une étape de conversion d'au moins une partie de la fraction Ra de la charge prétraitée, en présence d'un catalyseur hétérogène contenant un métal choisi parmi les groupes 8 à 11 du tableau périodique supporté sur un support choisi parmi l'alumine, la zircone, le charbon, la silice, éventuellement dopés avec des hétéroéléments, en présence d'hydrogène, dans un milieu contenant de l'eau et à une température comprise entre 160°C et 270°C, à l'issue de laquelle on obtient un effluent Eb comprenant des produits oxygénés et dont plus de 30% poids des produits oxygénés sont représentés par des sucres alcools;

- une étape de déoxygénation en milieu aqueux d'au moins une partie des produits oxygénés de l'effluent Eb, l'étape de déoxygénation étant conduite en présence d'hydrogène, à une température comprise entre 100°C et 400°C, à une pression comprise entre 0,5 MPa et 20 MPa en présence d'un catalyseur composé d'une phase métallique dispersée sur un support, à l'issue de laquelle on obtient un effluent Ee.

2. Procédé selon la revendication 1 comprenant au moins une ou plusieurs des étapes suivantes :

-une étape de purification d'au moins un des effluents Ea et Eb,

-une étape de transformation d'au moins une partie des produits provenant de l'effluent Ee en produits hydrocarbonés,

-une étape d'hydrogénation d'au moins une partie des produits provenant de l'effluent Ea au cours de laquelle au moins une partie des monosaccharides de la charge est transformée en composés saturés contenus dans un effluent Ed,
-une étape de production d'hydrogène à partir de composés hémicellulosiques provenant de la fraction Ea, ayant éventuellement subi l'étape de purification et/ou l'étape d'hydrogénation, ou
-une étape d'hydrogénolyse en amont de l'étape de production d'hydrogène d'au moins une partie de l'effluent Ea éventuellement purifié de sorte que l'hydrogène produit est utilisé dans l'une des étapes de conversion de la fraction Ra en produits oxygénés, de déoxygénation, d'hydrogénolyse et/ou de transformation en produits hydrocarbonés.

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le prétraitement est une explosion à la vapeur en conditions acides.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la teneur pondérale en métal des groupes 8 à 11 du tableau périodique est comprise entre 0,01% et 10% poids par rapport à la masse totale du catalyseur.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'étape de conversion est réalisée à une température comprise entre 175 et 240°C, et à une pression comprise entre 0,5 et 20 MPa, de préférence entre 2 et 10 MPa.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la fraction Ra est introduite sous forme solide et est pré-hydrolysée avant l'étape de conversion en produits oxygénés, en milieu acide dilué ou en milieu eau surchauffée .

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'étape de conversion est réalisée en présence d'un acide minéral choisi parmi HNO_3, H_2SO_4 ou HCl.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'étape de déoxygénation est opérée à des températures comprises entre 100 et 400°C, de préférence entre 150 et 300°C, à une pression comprise entre 0,5 et 20MPa, de préférence entre 1 et 10 MPa.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'étape de déoxygénation est réalisée en présence d'un catalyseur composé d'une phase métallique dispersée sur un support, ladite phase métallique étant choisie parmi Pt, Ni , Pd, Ru, Rh, Co, Cu, Ir, NiSn, RePt, FePt, SnPt, CuPt, IrPt, CoPt, OsPt, RhPt, RuPt, le support étant choisi parmi les oxydes seuls ou en mélange, les aluminosilicates, les aluminophosphates, les composés carbonés amorphes ou cristallisés.

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'effluent Ee obtenu à l'étape de déoxygénation est transformé en carburant essence par catalyse acide, en présence d'un catalyseur de type acide de Bronsted, à une température comprise entre 250 et 500°C, de préférence entre 300 et 450°C, dans des conditions de pression entre 0,1 et 8 MPa, de préférence entre 3 et 7 MPa.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 dans lequel l'effluent Ee est déshydraté puis oligomérisé pour produire un effluent dont plus de 50% poids de ce dernier a une température d'ébullition supérieure à 150°C, de préférence plus de 60% poids et manière encore plus préféré supérieure à 70% poids, la déshydratation étant réalisée en présence d'un catalyseur acide de type acide de Bronsted et l'oligomérisation étant réalisée sur un catalyseur hétérogène acide, de type silice-alumine ou zéolithe telle que MFI, MOR, ou NU-86.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 dans lequel l'effluent Ee est isomérisé en présence d'un catalyseur acide de type platine sur support alumine chlorée à une température comprise entre 40 et 250°C, sous une pression d'hydrogène de 0,5 à 5 MPa.

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 dans lequel l'effluent Ee est isomérisé en présence d'un catalyseur de type platine sur support zéolithe à une température comprise entre 40 et 350°C, sous une pression d'hydrogène de 0,5 à 5 MPa.

14. Procédé selon l'une des revendications 2 à 13 dans lequel l'étape d'hydrogénolyse est opérée à des températures comprises entre 100 et 400°C, de préférence entre 150 et 300°C, et à une pression d'hydrogène comprise entre 0,5 MPa et 20MPa, de préférence entre 1 et 10 MPa.

15. Procédé selon la revendication 14 dans lequel l'étape d'hydrogénolyse est réalisée dans un milieu contenant de l'eau, en présence d'un catalyseur composé d'une phase métallique choisie parmi Pt, Ni , Pd, Ru, Rh, Co, Cu, Ir, NiSn, RePt, FePt, SnPt, CuPt, IrPt, CoPt, OsPt, RhPt, RuPt, le support étant choisi parmi les oxydes seuls ou en mélange, les aluminosilicates, les aluminophosphates, les composés carbonés amorphes ou cristallisés.

16. Procédé selon l'une des revendications 2 à 15 dans lequel l'étape d'hydrogénation est opérée à des températures comprises entre 40 et 300°C, de préférence entre 60 et 250°C, à une pression comprise entre 0,5 et 20MPa, de préférence entre 1 et 15 MPa.

17. Procédé selon la revendication 16 dans lequel l'étape d'hydrogénation est réalisée en présence d'un catalyseur composée d'une phase métallique massique ou dispersée sur un support, la phase métallique étant choisie parmi Pt, Ni, Pd, Ru, Rh, Co, Cu, Ir, Sn seuls ou en mélange.

18. Procédé selon l'une des revendications 2 à 17 dans lequel l'étape de production d'hydrogène est opérée, en présence d'un catalyseur à des températures comprises entre 100°C et 400°C, de préférence entre 150°C et 300°C, et à une pression comprise entre 0,5 MPa et 20 MPa, de préférence entre 1 MPa et 10 MPa.

19. Procédé selon la revendication 18 dans lequel le catalyseur utilisé pendant l'étape de production d'hydrogène est une phase métallique dispersée sur un support, la phase métallique étant choisie parmi Pt, Ni, Pd, Ru, Rh, Co, Cu, Ir, NiSn, RePt, FePt, SnPt, CuPt, IrPt, CoPt, RhPt, OsPt, RuPt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2012/000276

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C10G3/00 C10L1/02 C10L1/04 C10G1/00
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C10G C10L

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2009/326286 A1 (YIE HONGPING [CN] ET AL) 31 December 2009 (2009-12-31) paragraph [0009] - paragraph [0044] paragraph [0070] - paragraph [0073] paragraph [0080] paragraph [0085] claims 1-4,7; figure 1 column 95	1-19
A	US 2010/324310 A1 (DUMESIC JAMES A [US] ET AL) 23 December 2010 (2010-12-23) paragraphs [0002] - [0011], [0044] - [0048], [0050] - [0051], [0057], [0059]; claim 14; figures 1-4	1-19

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 September 2012	02/10/2012

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Gzil, Piotr

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2012/000276

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	HUBER GEORGE W ET AL: "Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering", CHEMICAL REVIEWS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 106, no. 9, 1 September 2006 (2006-09-01), pages 4044-4098, XP002490759, ISSN: 0009-2665, DOI: 10.1021/CR068360D [retrieved on 2006-06-27] page 4071 - page 4076 page 4084	1-19
A	US 2010/307052 A1 (STEVENS JAMES F [US] ET AL) 9 December 2010 (2010-12-09) the whole document	1-19
A	PARVEEN KUMAR ET AL: "Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production", INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 48, no. 8, 15 April 2009 (2009-04-15) , pages 3713-3729, XP008147200, ISSN: 0888-5885, DOI: 10.1021/IE801542G [retrieved on 2009-03-20] the whole document	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2012/000276

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2009326286 A1	31-12-2009	CN 101012387 A	08-08-2007
		US 2009326286 A1	31-12-2009
		WO 2008095349 A1	14-08-2008
US 2010324310 A1	23-12-2010	EP 2445992 A1	02-05-2012
		US 2010324310 A1	23-12-2010
		US 2012149922 A1	14-06-2012
		WO 2010151343 A1	29-12-2010
US 2010307052 A1	09-12-2010	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2012/000276

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C10G3/00 C10L1/02 C10L1/04 C10G1/00
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C10G C10L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2009/326286 A1 (YIE HONGPING [CN] ET AL) 31 décembre 2009 (2009-12-31) alinéa [0009] - alinéa [0044] alinéa [0070] - alinéa [0073] alinéa [0080] alinéa [0085] revendications 1-4,7; figure 1 colonne 95 -----	1-19
A	US 2010/324310 A1 (DUMESIC JAMES A [US] ET AL) 23 décembre 2010 (2010-12-23) alinéas [0002] - [0011], [0044] - [0048], [0050] - [0051], [0057], [0059]; revendication 14; figures 1-4 ----- -/--	1-19

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
21 septembre 2012	02/10/2012

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Gzil, Piotr

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2012/000276

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	HUBER GEORGE W ET AL: "Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering", CHEMICAL REVIEWS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 106, no. 9, 1 septembre 2006 (2006-09-01), pages 4044-4098, XP002490759, ISSN: 0009-2665, DOI: 10.1021/CR068360D [extrait le 2006-06-27] page 4071 - page 4076 page 4084	1-19
A	US 2010/307052 A1 (STEVENS JAMES F [US] ET AL) 9 décembre 2010 (2010-12-09) le document en entier	1-19
A	PARVEEN KUMAR ET AL: "Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production", INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 48, no. 8, 15 avril 2009 (2009-04-15) , pages 3713-3729, XP008147200, ISSN: 0888-5885, DOI: 10.1021/IE801542G [extrait le 2009-03-20] le document en entier	1-19

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2012/000276

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2009326286 A1	31-12-2009	CN 101012387 A	08-08-2007
		US 2009326286 A1	31-12-2009
		WO 2008095349 A1	14-08-2008
US 2010324310 A1	23-12-2010	EP 2445992 A1	02-05-2012
		US 2010324310 A1	23-12-2010
		US 2012149922 A1	14-06-2012
		WO 2010151343 A1	29-12-2010
US 2010307052 A1	09-12-2010	AUCUN	