

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 658 839**

51 Int. Cl.:

C12P 7/10 (2006.01)

C12P 7/16 (2006.01)

C12P 7/06 (2006.01)

C12P 5/02 (2006.01)

C08H 8/00 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.04.2009** **PCT/US2009/041942**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.11.2009** **WO09140057**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.04.2009** **E 09747143 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.12.2017** **EP 2285972**

54 Título: **Procedimiento para inactivar una biomasa irradiada**

30 Prioridad:

30.04.2008 US 49419 P

30.04.2008 US 49415 P

30.04.2008 US 49413 P

30.04.2008 US 49404 P

18.06.2008 US 73496 P

03.04.2009 US 417880

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.03.2018

73 Titular/es:

XYLECO, INC. (100.0%)

271 Salem Street, Unit L

Woburn, MA 01801, US

72 Inventor/es:

MEDOFF, MARSHALL

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 658 839 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para inactivar una biomasa irradiada

5 CAMPO TÉCNICO

Esta invención se refiere a procedimientos para procesar biomasa.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10

Diversos carbohidratos, tales como materiales celulósicos y lignocelulósicos, por ejemplo, en forma fibrosa, se producen, procesan y usan en grandes cantidades en una serie de aplicaciones. Con frecuencia, tales materiales se usan una vez y, a continuación, se descartan como residuos o simplemente se consideran materiales de desecho, por ejemplo, aguas residuales, bagazo, serrín y rastrojos.

15

RESUMEN

La biomasa se puede procesar para alterar su estructura en uno o más niveles. La biomasa procesada puede usarse entonces, por ejemplo, como fuente de materiales y/o combustible.

20

En general, la invención se refiere a procedimientos de cambio de una estructura molecular y/o supramolecular de una materia prima de biomasa. Tal como se describe a continuación, los procedimientos incluyen irradiar e inactivar la materia prima de biomasa. El objeto de la invención se expone en las reivindicaciones adjuntas.

25

Materiales que contienen carbohidratos (por ejemplo, materiales de biomasa o materiales derivados de biomasa, tales como materiales amiláceos, materiales celulósicos, materiales lignocelulósicos o materiales de biomasa que son o que incluyen cantidades significativas de azúcares de bajo peso molecular (por ejemplo, monosacáridos, disacáridos o trisacáridos), pueden procesarse para cambiar su estructura, y pueden fabricarse productos a partir de los materiales estructuralmente cambiados. Por ejemplo, muchos de los procedimientos descritos en la presente

30

memoria pueden proporcionar materiales celulósicos y/o lignocelulósicos que tienen un menor peso molecular y/o cristalinidad respecto a un material nativo. Muchos de los procedimientos proporcionan materiales que pueden ser utilizados más fácilmente por diversos microorganismos para producir productos útiles, tales como hidrógeno, alcoholes (por ejemplo, etanol o butanol), ácidos orgánicos (por ejemplo, ácido acético), hidrocarburos, coproductos (por ejemplo, proteínas) o mezclas de cualquiera de estos. Muchos de los productos obtenidos, tales como etanol o

35

n-butanol, pueden utilizarse como combustible para impulsar coches, camiones, tractores, barcos o trenes, por ejemplo, como combustible de combustión interna o como materia prima de células de combustible. Muchos de los productos obtenidos pueden utilizarse también para impulsar aeronaves tales como aviones, por ejemplo, que tienen motores a reacción, o helicópteros. Además, los productos descritos en la presente memoria pueden utilizarse para la generación de energía eléctrica, por ejemplo, en una planta generadora de vapor convencional o en una planta de

40

células de combustible.

La invención presenta procedimientos que incluyen irradiar con un haz de electrones una materia prima de biomasa para ionizar la materia prima de biomasa de modo que la materia prima tenga un primer nivel de radicales que son detectables con un espectrómetro de resonancia de espín electrónico, e inactivar la materia prima de biomasa irradiada en una medida en que los radicales estén en un segundo nivel, inferior al primer nivel, en la materia prima de biomasa inactivada.

45

Algunos procedimientos incluyen además procesar la materia prima de biomasa irradiada e inactivada para producir un producto.

50

La inactivación puede incluir inactivar los radicales a un nivel que es menor que 10^{14} espines según se detecta con un espectrómetro de resonancia de espín electrónico. La inactivación incluye poner en contacto la biomasa con un gas tal como se define en la presente memoria capaz de reaccionar con los radicales.

55

La materia prima de biomasa puede enfriarse en una medida en que, después del enfriamiento, la biomasa está a una temperatura por debajo de su temperatura inicial antes de la irradiación. El enfriamiento de la biomasa puede incluir poner en contacto la biomasa con un fluido a una temperatura por debajo de la temperatura inicial de la biomasa o por debajo de la temperatura de la biomasa después de la irradiación.

60

Cada irradiación de la materia prima de biomasa puede realizarse a medida que la materia prima de biomasa está

- siendo transportada neumáticamente en un fluido. Puede aplicarse radiación a medida que la materia prima de biomasa cae, bajo la influencia de la gravedad. Por ejemplo, la biomasa puede ser transportada desde una primera cinta a una primera altura y capturada por una segunda cinta en un segundo nivel, inferior al primer nivel, definiendo el borde posterior de la primera cinta y el borde delantero de la segunda cinta un espacio, y la radiación ionizante se puede aplicar a la materia prima de biomasa en el espacio definido. Durante la irradiación, la biomasa puede transportarse pasada un cañón de partículas y a través de un haz de partículas cargadas. La materia prima de biomasa puede tener una densidad aparente de menos de aproximadamente $0,25 \text{ g/cm}^3$ en una región por debajo y/o por encima del haz.
- 10 El procedimiento puede incluir además tratar la materia prima de biomasa con uno o más otros procedimientos de pretratamiento, donde los otros procedimientos de pretratamiento se seleccionan de entre sonicación, pirólisis y oxidación.
- La radiación está en forma de un haz de electrones, que puede aplicarse, por ejemplo, a una dosis total de entre 10 MRad y 50 MRad.
- El procesamiento puede incluir fabricar un combustible inflamable. En algunos casos, el procesamiento incluye convertir el material irradiado utilizando un microorganismo que tiene la capacidad de convertir al menos aproximadamente el 1 por ciento en peso de la biomasa en el combustible.
- 20 En algunas implementaciones, el procesamiento comprende fermentar la materia prima, de forma aerobia o anaerobia, para producir un producto tal como un combustible, por ejemplo, etanol. Por ejemplo, el procesamiento puede comprender poner en contacto la materia prima con un microorganismo que tiene la capacidad de convertir al menos una parte, por ejemplo, al menos aproximadamente el 1 por ciento en peso, de la materia primera en el producto. El microorganismo puede ser un microorganismo natural o un microorganismo genomanipulado. Por ejemplo, el microorganismo puede ser una bacteria, por ejemplo, una bacteria celulolítica, un hongo, por ejemplo, una levadura, una planta o un protista, por ejemplo, un alga, un protozoo o un protista similar a hongo, por ejemplo, un moho mucilaginoso. Cuando los organismos son compatibles, se pueden utilizar mezclas.
- 30 El producto puede incluir uno o más de hidrógeno, ácidos orgánicos, proteínas, hidrocarburos y alcoholes, por ejemplo, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol y mezclas de los mismos. Otros ejemplos de productos que pueden producirse mediante los procedimientos divulgados en la presente memoria incluyen alcoholes alquílicos C1-C6 mono y polifuncionales, ácidos carboxílicos mono y polifuncionales, hidrocarburos C1-C6 y combinaciones de los mismos. Otros ejemplos de alcoholes incluyen metanol, etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, glicerina y combinaciones de los mismos. Los ácidos carboxílicos incluyen ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido capróico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido γ -hidroxibutírico y combinaciones de los mismos. Los hidrocarburos incluyen metano, etano, propano, pentano, n-hexano y combinaciones de los mismos. Muchos de estos productos pueden usarse como combustibles.
- 40 El procedimiento puede incluir además preparar la materia prima de biomasa reduciendo una o más dimensiones de trozos individuales de la materia prima de biomasa.
- En algunos casos, la materia prima de biomasa tiene fibras internas, y la materia prima de biomasa se ha cizallado en una medida en que sus fibras internas están sustancialmente expuestas. La materia prima de biomasa puede, en algunos casos, incluir o estar compuesta por fibras y/o partículas discretas que tienen una dimensión máxima de no más de aproximadamente 0,5 mm.
- En algunas realizaciones, la biomasa se prepara reduciendo una o más dimensiones de trozos individuales de biomasa incluyendo cizallamiento, trituración en húmedo o en seco, corte, contracción, compresión o mezclas de cualquiera de estos procesos. Por ejemplo, el cizallamiento se puede realizar con un cortador de cuchillas giratorias. El cizallamiento puede producir fibras que tienen una relación de longitud-diámetro promedio mayor que 5/1. En algunas realizaciones, la biomasa preparada puede tener un área superficial BET mayor de $0,25 \text{ m}^2/\text{g}$. La biomasa se puede cizallar en una medida en que las fibras internas de la biomasa estén sustancialmente expuestas. La biomasa se puede cizallar en una medida en que tenga una densidad aparente inferior a aproximadamente $0,35 \text{ g/cm}^3$.
- En algunas realizaciones, se pueden aplicar dos o más procedimientos de pretratamiento a la materia prima de biomasa, por ejemplo, radiación y sonicación, radiación y oxidación, radiación y pirolización. Los dos o más procesos pueden realizarse en cualquier orden o al o aproximadamente al mismo tiempo.

- En algunas realizaciones, el cambio en la estructura molecular y/o el cambio en la estructura supramolecular de la biomasa, por ejemplo, el material celulósico o lignocelulósico o azúcar de bajo peso molecular o material amiláceo, puede incluir un cambio en uno o más de un peso molecular promedio, cristalinidad promedio, área superficial, grado
- 5 de polimerización, porosidad, ramificación, injerto, tamaño o número de dominio, un cambio en el tipo o número de grupos funcionales químicos y un cambio en el peso de la fórmula. Por ejemplo, el cambio en la estructura molecular y/o estructura supramolecular puede incluir una disminución en uno o ambos de un peso molecular promedio y cristalinidad promedio o un aumento en una o ambas de área superficial y porosidad.
- 10 En algunos aspectos, la biomasa funcionalizada (biomasa en la que se ha cambiado el número y/o tipo de grupos funcionales) es más soluble y más fácilmente utilizada por microorganismos en comparación con la biomasa no funcionalizada. Además, muchos de los materiales funcionalizados descritos en la presente memoria son menos propensos a la oxidación y pueden tener estabilidad mejorada a largo plazo en condiciones ambientales.
- 15 El material de biomasa pretratado puede incluir, además, opcionalmente, un tampón, tal como bicarbonato de sodio o cloruro de amonio, un electrolito, tal como cloruro de potasio o cloruro de sodio, un factor de crecimiento, tal como biotina, y/o un par de bases tales como uracilo, un tensioactivo, un mineral o un agente quelante.
- La materia prima de biomasa puede incluir, por ejemplo, papel, productos de papel, desechos de papel, madera,
- 20 aglomerado, serrín, residuos agrícolas, aguas residuales, forraje, pastos, cascarilla de arroz, bagazo, algodón, yute, cañamo, lino, bambú, sisal, abacá, paja, paja de trigo, mazorcas de maíz, camote de maíz, pasto varilla, alfalfa, heno, cascarillas de arroz, pelo de coco, algodón, celulosas sintéticas, algas marinas, algas y mezclas de los mismos. La biomasa puede incluir, en algunos casos, un material sintético.
- 25 La biomasa puede incluir, en algunos casos, un carbohidrato que incluye una o más uniones β -1,4 y tiene un peso molecular promedio en número entre aproximadamente 3.000 y 50.000.
- En algunas implementaciones, el material de biomasa incluye un almidón, por ejemplo, almidón de maíz, almidón de trigo, almidón de patata o almidón de arroz, un derivado del almidón, o un material que incluye almidón, tal como un
- 30 producto alimenticio o un cultivo comestibles. Por ejemplo, el material amiláceo puede ser arracacha, trigo sarraceno, plátano, cebada, tapioca, kudzu, oca, sagú, sorgo, patatas domésticas ordinarias, batata, taro, ñames o una o más judías tales como habas, lentejas o guisantes.
- En otras implementaciones, el material de biomasa es o incluye un azúcar de bajo peso molecular. Por ejemplo, los
- 35 materiales de biomasa pueden incluir al menos aproximadamente el 0,5 por ciento en peso de un azúcar de bajo peso molecular, por ejemplo, al menos aproximadamente el 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12,5, 25, 35, 50, 60, 70, 80, 90 o incluso al menos aproximadamente el 95 por ciento en peso del azúcar de bajo peso molecular. En algunos aspectos, la biomasa está compuesta sustancialmente por el azúcar de bajo peso molecular, por ejemplo, más del 95 por ciento en peso, tal como el 96, 97, 98, 99 o sustancialmente el 100 por ciento en peso del azúcar de bajo
- 40 peso molecular. Los materiales de biomasa que incluyen azúcares de bajo peso molecular pueden ser productos agrícolas o productos alimentarios, tales como caña de azúcar y remolacha azucarera, o un extracto de los mismos, por ejemplo, jugo de caña de azúcar o remolacha azucarera. Los ejemplos específicos de azúcares de bajo peso molecular incluyen celobiosa, lactosa, sacarosa, glucosa y xilosa, junto con derivados de los mismos. El procesamiento de azúcares de bajo peso molecular mediante cualquiera de los procedimientos descritos en la
- 45 presente memoria puede hacer que a los productos resultantes más solubles y/o más fáciles de utilizar por los microbios.
- En un aspecto, un procedimiento de conversión de un intermedio en un producto incluye tratar un producto intermedio irradiado con un microorganismo, habiéndose preparado el intermedio irradiando un material amiláceo y
- 50 tratando el material amiláceo con una enzima.
- En otro aspecto, un procedimiento de conversión de un intermedio en un producto incluye preparar un intermedio irradiando un material amiláceo y tratando el material amiláceo con una enzima, y tratar el producto intermedio irradiado con un microorganismo.
- 55 En el procedimiento divulgado en la presente memoria, la radiación se aplica desde un dispositivo que está en una bóveda.
- La expresión "material fibroso", tal como se usa en la presente memoria, es un material que incluye numerosas
- 60 fibras sueltas, discreta y separables. Por ejemplo, un material fibroso puede prepararse a partir de una fuente de

fibra de papel Kraft blanqueado, mediante cizallamiento, por ejemplo, con un cortador de cuchillas giratorias.

El término "tamiz", tal como se usa en la presente memoria, significa un miembro capaz de tamizar material de acuerdo con el tamaño. Los ejemplos de tamices incluyen una placa perforada, cilindro o similar, o una malla de alambre o un paño.

El término "pirólisis", tal como se usa en la presente memoria, significa romper enlaces en un material mediante la aplicación de energía térmica. La pirólisis puede producirse mientras el material objeto está al vacío, o sumergido en un material gaseoso, tal como un gas oxidante, por ejemplo, aire u oxígeno, o un gas reductor, tal como hidrógeno.

Se mide el contenido de oxígeno por análisis elemental pirolizando una muestra en un horno que funciona a 1300 °C o por encima.

El término "biomasa" se refiere a cualquier materia orgánica no fosilizada, es decir, renovable. Los diversos tipos de biomasa incluyen biomasa vegetal (definida a continuación), biomasa microbiana, biomasa animal (cualquier subproducto animal, desecho animal, etc.) y biomasa residual municipal (residuos residenciales y comerciales ligeros con materiales reciclables tales como metal y vidrio retirados).

La expresión "biomasa vegetal" y "biomasa lignocelulósica" se refieren a prácticamente cualquier materia orgánica derivada de plantas (leñosa o no leñosa). La biomasa vegetal puede incluir, entre otros, cultivos agrícolas o alimentarios (por ejemplo, caña de azúcar, remolacha azucarera o granos de maíz) o un extracto de los mismos (por ejemplo, azúcar de caña azucarera y almidón de maíz procedente de maíz), desechos y residuos de cultivos agrícolas tales como rastrojo de maíz, paja de trigo, paja de arroz, bagazo de caña de azúcar y similares. La biomasa vegetal incluye, aunque sin limitarse a, árboles, cultivos madereros para energía, desechos y residuos de madera tales como entresacados forestales de coníferas, desechos de corteza, serrín, desechos de la industria papelería y de pasta papelería, fibra de madera y similares. Adicionalmente, los cultivos de césped, como el pasto varilla y similares, tienen el potencial de producirse a gran escala como otra fuente de biomasa vegetal. Para zonas urbanas, la mejor materia prima potencial de biomasa vegetal incluye desechos de jardín (por ejemplo, recortes de césped, hojas, recortes de árboles y matorrales) y desechos de procesamiento de verduras.

"Materia prima lignocelulósica" es cualquier tipo de biomasa vegetal, tal como biomasa vegetal no leñosa, cosechas cultivadas, tales como, aunque sin limitarse a, hierbas, por ejemplo, aunque sin limitarse a, hierbas C4, tales como pasto varilla, espartillo, centeno, Miscanthus, carrizo, o una combinación de las mismas, o residuos de procesamiento de azúcar tales como bagazo o pulpa de remolacha, residuos agrícolas, por ejemplo, soja, maíz, paja de arroz, cascarilla de arroz, paja de cebada, mazorcas de maíz, paja de trigo, paja de canola, paja de arroz, paja de avena, cascarilla de avena, fibra de maíz, fibra de pulpa de madera reciclada, serrín, madera dura, por ejemplo madera y serrín de álamo temblón, madera blanda o una combinación de los mismos. Además, la materia prima lignocelulósica puede incluir material de desecho celulósico tal como, aunque sin limitarse a, papel de periódico, cartón, serrín y similares.

La materia prima lignocelulósica puede incluir una especie de fibra o, como alternativa, la materia prima lignocelulósica puede incluir una mezcla de fibras que se originan a partir de diferentes materias primas lignocelulósicas. Además, la materia prima lignocelulósica puede comprender materia prima lignocelulósica fresca, materia prima lignocelulósica parcialmente seca, materia prima lignocelulósica completamente seca o una combinación de las mismas.

Para los fines de esta divulgación, los carbohidratos son materiales que están compuestos completamente por una o más unidades sacarídicas o que incluyen una o más unidades sacarídicas. Las unidades sacarídicas pueden funcionalizarse alrededor del anillo con uno o más grupos funcionales, tales como grupos ácido carboxílico, grupos amino, grupos nitro, grupos nitroso o grupos nitrilo y aún se pueden considerar carbohidratos. Los carbohidratos pueden ser poliméricos (por ejemplo, iguales o superiores a 10-méros, 100-méros, 1.000-méros, 10.000-méros o 100.000-méros), oligoméricos (por ejemplo, iguales o superiores a 4-méros, 5-méros, 6-méros, 7-méros, 8-méros, 9-méros o 10-méros), triméricos, diméricos o monoméricos. Cuando los carbohidratos están formados por más de una sola unidad de repetición, cada unidad de repetición puede ser igual o diferente.

Los ejemplos de carbohidratos poliméricos incluyen celulosa, xilano, pectina y almidón, mientras que la celobiosa y la lactosa son ejemplos de carbohidratos diméricos. Los ejemplos de carbohidratos monoméricos incluyen glucosa y xilosa.

Los carbohidratos pueden ser parte de una estructura supramolecular, por ejemplo, unidos covalentemente en la

estructura. Los ejemplos de tales materiales incluyen materiales lignocelulósicos, tales como los que se encuentran en la madera.

- Un material amiláceo es aquel que contiene o incluye cantidades significativas de almidón o un derivado de almidón, tal como más de aproximadamente el 5 por ciento en peso de almidón o derivado de almidón. Para los fines de esta divulgación, un almidón es un material que es o incluye una amilosa, una amilopectina, o una mezcla física y/o química de las mismas, por ejemplo, una mezcla del 20:80 o el 30:70 por ciento en peso de amilosa respecto a amilopectina. Por ejemplo, arroz, maíz y mezclas de los mismos son materiales amiláceos. Los derivados de almidón incluyen, por ejemplo, maltodextrina, almidón modificado con ácido, almidón modificado con base, almidón blanqueado, almidón oxidado, almidón acetilado, almidón oxidado y acetilado, almidón modificado con fosfato, almidón genéticamente modificado y almidón que es resistente a la digestión.

- Para los fines de esta divulgación, un azúcar de bajo peso molecular es un carbohidrato o un derivado del mismo que tiene un peso de fórmula (excluyendo la humedad) que es menor de aproximadamente 2.000, por ejemplo, menor de aproximadamente 1.800, 1.600, menor de aproximadamente 1.000, menor de aproximadamente 500, menor de aproximadamente 350 o menor de aproximadamente 250. Por ejemplo, el azúcar de bajo peso molecular puede ser un monosacárido, por ejemplo, glucosa o xilosa, un disacárido, por ejemplo, celobiosa o sacarosa, o un trisacárido.

- Un combustible inflamable es un material capaz de arder en presencia de oxígeno. Los ejemplos de combustibles inflamables incluyen etanol, n-propanol, n-butanol, hidrógeno y mezclas de dos o más de estos.

- Los agentes de hinchamiento, tal como se usan en la presente memoria, son materiales que causan un hinchamiento discernible, por ejemplo, un aumento del 2,5 por ciento en volumen con respecto a un estado no hinchado de materiales celulósicos y/o lignocelulósicos cuando se aplica a materiales tales como una solución, por ejemplo, una solución acuosa. Los ejemplos incluyen sustancias alcalinas, tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de litio e hidróxidos de amonio, agentes acidificantes, tales como ácidos minerales (por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácido fosfórico), sales, tales como cloruro de cinc, carbonato de calcio, carbonato de sodio, sulfato de benciltrimetilamonio y aminas orgánicas básicas, tales como etilendiamina.

- Un "material cizallado", tal como se usa en la presente memoria, es un material que incluye fibras discretas en el que al menos aproximadamente el 50% de las fibras discretas tienen una relación longitud/diámetro (L/D) de al menos aproximadamente 5, y que tiene una densidad aparente sin comprimir de menos de aproximadamente 0,6 g/cm³. Por lo tanto, un material cortado es diferente de un material que ha sido cortado, picado o triturado.

- El cambio de una estructura molecular de una materia prima de biomasa, como se usa en el presente documento, significa cambiar la disposición de enlace químico, tal como el tipo y la cantidad de grupos funcionales o la conformación de la estructura. Por ejemplo, el cambio en la estructura molecular puede incluir cambiar la estructura supramolecular del material, la oxidación del material, el cambio de un peso molecular promedio, el cambio de una cristalinidad media, el cambio de un área superficial, el cambio de un grado de polimerización, el cambio de una porosidad, el cambio de un grado de ramificación, el injerto en otros materiales, el cambio de un tamaño del dominio cristalino o un cambio de un tamaño del dominio global.

- A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos usados en el presente documento tienen el mismo significado que entienden normalmente los expertos en la materia a los que se dirige la presente invención.

DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

- La FIG. 1 es un diagrama de bloques que ilustra la conversión de biomasa en productos y coproductos.
 La FIG. 2 es un diagrama de bloques que ilustra la conversión de una fuente de fibra en un primer y segundo material fibroso.
 La FIG. 3 es una vista en sección transversal de un cortador de cuchillas giratorias.
 La FIG. 4 es un diagrama de bloques que ilustra la conversión de una fuente de fibra en un primer, segundo y tercer material fibroso.
 La FIG. 5 es un diagrama de bloques que ilustra la densificación de un material.
 La FIG. 6 es una vista en perspectiva de un molino para gránulos.
 La FIG. 7A es un material fibroso densificado en forma de gránulos.
 La FIG. 7B es una sección transversal de un gránulo hueco en el que un centro del hueco está en línea con un centro del gránulo.
 La FIG. 7C es una sección transversal de un gránulo hueco en el que un centro del hueco está fuera de línea con el

centro del gránulo.

La FIG. 7D es una sección transversal de un gránulo trilobulado.

La FIG. 8 es un diagrama de bloques que ilustra una secuencia de tratamiento para procesar materia prima.

La FIG. 9 es una vista en perspectiva, recortada de un irradiador gamma alojado en una bóveda de hormigón.

5 La FIG. 10 es una vista en perspectiva ampliada de la región R de la FIG. 9.

La FIG. 11 es un diagrama de bloques que ilustra una secuencia de pretratamiento de materia prima por irradiación con haz de electrones.

La FIG. 11A es una representación esquemática de biomasa que está siendo ionizada, y a continuación oxidada o inactivada.

10 La FIG. 11B es una vista lateral esquemática de un sistema para irradiar un material de baja densidad aparente, mientras que la FIG. 11C es una sección transversal del sistema tomado a lo largo de 11C-11C.

La FIG. 11D es una vista en sección transversal esquemática de un sistema de lecho fluidizado para irradiar un material de baja densidad aparente.

La FIG. 11E es una vista lateral esquemática de otro sistema para irradiar un material de baja densidad aparente.

15 La FIG. 12 es una vista esquemática de un sistema para sonicar una corriente de proceso de material celulósico en un medio líquido.

La FIG. 13 es una vista esquemática de un sonicador que tiene dos transductores acoplados a un único cuerno abocinado.

La FIG. 14 es un diagrama de bloques que ilustra una un sistema de pretratamiento de materia prima pirolítico.

20 La FIG. 15 es una vista lateral en sección transversal de una cámara de pirólisis.

La FIG. 16 es una vista lateral en sección transversal de una cámara de pirólisis.

La FIG. 17 es una vista lateral en sección transversal de un pirolizador que incluye un filamento calentado.

La FIG. 18 es una vista lateral en sección transversal esquemática de un pirolizador de punto de Curie.

La FIG. 19 es una vista lateral en sección transversal esquemática de un pirolizador de horno.

25 La FIG. 20 es una vista superior en sección transversal esquemática de un aparato de pirólisis por láser.

La FIG. 21 es una vista superior en sección transversal esquemática de un pirolizador instantáneo con filamento de tungsteno.

La FIG. 22 es un diagrama de bloques que ilustra una un sistema de pretratamiento de materia prima oxidativo.

La FIG. 23 es un diagrama de bloques que ilustra una visión de conjunto general del proceso de conversión de una

30 fuente de fibra en un producto, por ejemplo, etanol.

La FIG. 24 es una vista en sección transversal de un aparato de explosión de vapor.

La FIG. 25 es una vista lateral en sección transversal esquemática de un dispositivo híbrido de haz de electrones/sonicación.

La FIG. 26 es un diagrama de bloques que ilustra un proceso de molienda en seco para granos de maíz.

35 La FIG. 27 es un diagrama de bloques que ilustra un proceso de molienda húmeda para granos de maíz.

La FIG. 28 es una micrografía electrónica de barrido de un material fibroso producido a partir de papel policubierto a 25 aumentos. El material fibroso se produjo en un cortador de cuchillas giratorias que utiliza un tamiz con aberturas de 1/8 de pulgada.

La FIG. 29 es una micrografía electrónica de barrido de un material fibroso producido a partir de cartón Kraft blanqueado a 25 aumentos. El material fibroso se produjo en un cortador de cuchillas giratorias que utiliza un tamiz con aberturas de 1/8 de pulgada.

La FIG. 30 es una micrografía electrónica de barrido de un material fibroso producido a partir de cartón Kraft blanqueado a 25 aumentos. El material fibroso se cizalló dos veces en un cortador de cuchillas giratorias que utiliza un tamiz con aberturas de 1/16 de pulgada durante cada cizallamiento.

45 La FIG. 31 es una micrografía electrónica de barrido de un material fibroso producido a partir de cartón Kraft blanqueado a 25 aumentos. El material fibroso se cizalló tres veces en un cortador de cuchillas giratorias. Durante el primer cizallamiento, se usó un tamiz de 1/8 de pulgada; durante el segundo cizallamiento, se usó un tamiz de 1/16 de pulgada, y durante el tercer cizallamiento se usó un tamiz de 1/32 de pulgada.

La FIG. 32 es una vista lateral esquemática de un aparato de sonicación, mientras que la FIG. 33 es una vista en

50 sección transversal a través de la celda de procesamiento de la FIG. 32.

La FIG. 34 es una micrografía electrónica de barrido a 1000 aumentos de un material fibroso producido a partir de cizallamiento de pasto varilla en un cortador de cuchillas giratorias, y haciendo pasar entonces el material cizallado a través de un tamiz de 1/32 de pulgada.

Las FIG. 35 y 36 son micrografías electrónicas de barrido del material fibroso de la FIG. 34 después de la irradiación

55 con rayos gamma a 10 Mrad y 100 Mrad, respectivamente, a 1000 aumentos.

La FIG. 37 es una micrografía electrónica de barrido del material fibroso de la FIG. 34 después de la irradiación con

rayos gamma a 10 Mrad y sonicación, a 1000 aumentos.

La FIG. 38 es una micrografía electrónica de barrido del material fibroso de la FIG. 34 después de la irradiación con rayos gamma a 100 Mrad y sonicación, a 1000 aumentos.

60 La FIG. 39 es un espectro infrarrojo de cartón Kraft cizallado en un cortador de cuchillas giratorias.

La FIG. 40 es un espectro infrarrojo del cartón Kraft de la FIG. 39 después de la irradiación con 100 Mrad de radiación gamma.

La FIG. 41 es una vista esquemática de un proceso para la conversión de biomasa.

La FIG. 42 es una vista esquemática de otro proceso para la conversión de biomasa.

5

DESCRIPCIÓN DETALLADA

En la presente memoria se describen procesos que pueden usar diversos materiales de biomasa, tales como materiales celulósicos, materiales lignocelulósicos, materiales amiláceos o materiales que son o que incluyen azúcares de bajo peso molecular, como materias primas. Tales materiales a menudo están disponibles fácilmente, pero pueden ser difíciles de procesar, por ejemplo, mediante fermentación, o pueden dar rendimientos subóptimos a un ritmo lento. En algunos casos, la dificultad en el procesamiento se debe, al menos en parte, a la recalcitrancia de la materia prima. En la presente memoria se describen etapas de procesamiento que pueden reducir esta recalcitrancia y, de ese modo, facilitar la conversión de la materia prima de biomasa en un producto deseado.

15

En la presente memoria también se describen materiales funcionalizados, que tienen tipos y cantidades deseadas de funcionalidad, tales como grupos ácido carboxílico, grupos enol, grupos aldehído, grupos cetona, grupos nitrilo, grupos nitro o grupos nitroso, que pueden prepararse usando los procedimientos descritos en la presente memoria. Tales materiales funcionalizados pueden ser, por ejemplo, más solubles, más fáciles de utilizar por diversos microorganismos o pueden ser más estables a largo plazo, por ejemplo, menos propensos a la oxidación.

20

En algunos casos, la materia prima puede incluir azúcares de bajo peso molecular o materiales amiláceos, tal como se describirá en detalle en la presente memoria.

25 TIPOS DE BIOMASA

Generalmente, cualquier material de biomasa que es o incluye carbohidratos, compuesto por completo por una o más unidades sacarídicas o que incluye una o más unidades sacarídicas, se puede procesar mediante cualquiera de los procedimientos descritos en la presente memoria. Por ejemplo, el material de biomasa puede ser materiales celulósicos o lignocelulósicos, materiales amiláceos, tales como granos de maíz, granos de arroz u otros alimentos, o materiales que son o que incluyen uno o más azúcares de bajo peso molecular, tales como sacarosa o celobiosa.

30

Por ejemplo, entre tales materiales se pueden incluir el papel, los productos de papel, la madera, los productos relacionados con la madera, los tableros de partículas, las hierbas, las cascarillas de arroz, el bagazo, el algodón, el yute, el cáñamo, el lino, el bambú, el sisal, el abacá, la paja, las mazorcas de maíz, las cascarillas de arroz, el pelo de coco, las algas, las algas marinas, el algodón, las celulosas sintéticas o mezclas de cualquiera de estos. Los materiales adecuados incluyen los enumerados en la sección de Resumen, anteriormente.

35

Las fuentes de fibra incluyen fuentes de fibra celulósica, entre las que se incluyen el papel y los productos de papel (por ejemplo, el papel policubierto y el papel Kraft) y fuentes de fibra lignocelulósica, entre las que se incluyen la madera y los materiales relacionados con la madera, por ejemplo, los tableros de partículas. Entre otras fuentes de fibra adecuadas se incluyen fuentes de fibra natural, por ejemplo, hierbas, cascarillas de arroz, el bagazo, el algodón, el yute, el cáñamo, el lino, el bambú, el sisal, el abacá, la paja, las mazorcas de maíz, las cascarillas de arroz, el pelo de coco; fuentes de fibra con alto contenido de α -celulosa, por ejemplo, el algodón; y fuentes de fibra sintética, por ejemplo, el hilo extruido (hilo orientado o hilo no orientado). Las fuentes de fibra naturales o sintéticas se pueden obtener a partir de materiales textiles de desecho, por ejemplo, remanentes, o pueden ser residuos posconsumo, por ejemplo, trapos. Cuando se usan productos de papel como fuentes de fibra, pueden ser materiales vírgenes, por ejemplo, materiales vírgenes de desecho, o pueden ser residuos posconsumo. Además de materias primas vírgenes, también se pueden usar residuos posconsumo, industriales (por ejemplo, desperdicios) y de procesamiento (por ejemplo, efluente procedente del procesamiento del papel) como fuentes de fibra. La fuente de fibra también se puede obtener o proceder de residuos humanos (por ejemplo, aguas residuales), animales o de plantas. Se describen fuentes de fibra adicionales en las patentes de Estados Unidos N.º 6.448.307, 6.258.876, 6.207.729, 5.973.035 y 5.952.105.

45

50

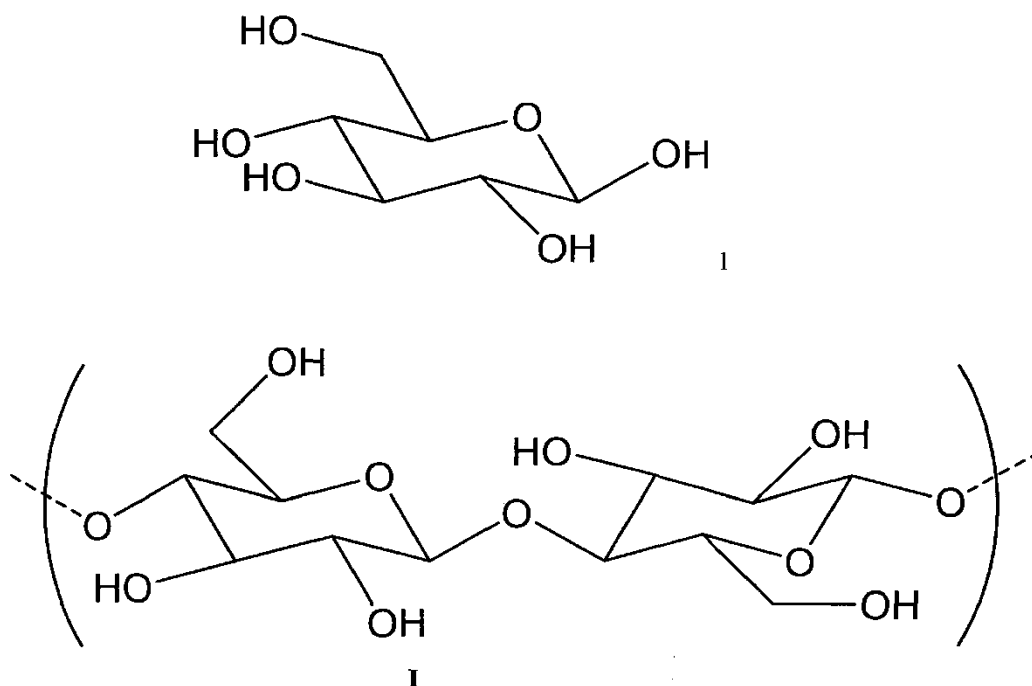
La biomasa microbiana incluye biomasa derivada de organismos unicelulares y/u organismos multicelulares de origen natural o genéticamente modificados, por ejemplo, organismos del océano, lagos, masas de agua, por ejemplo, agua salada o agua dulce, o en tierra, y que contiene una fuente de carbohidratos (por ejemplo, celulosa). Las fuentes de biomasa microbianas incluyen, pero sin limitación, por ejemplo, protistas (por ejemplo, animal (por ejemplo, protozoos tales como flagelados, ameboides, ciliados y esporozoos) y plantas (por ejemplo, algas tales como alveolatos, cloradiofitos, criptomonas, euglenidos, glaucófitos, haptófitos, algas rojas, estramenópilos y

60

viridaeplantae), algas marinas, plancton (por ejemplo, macroplancton, mesoplancton, microplancton, nanoplancton, picoplancton y fempoplancton), fitoplancton, bacterias (por ejemplo, bacterias gram positivas, bacterias gram negativas y extremófilas), levadura y/o mezclas de estos. En algunos aspectos, la biomasa microbiana se puede obtener a partir de fuentes naturales, por ejemplo, el océano, lagos, masas de agua, por ejemplo, agua salada o agua fresca, o en tierra. Alternativamente, o además, la biomasa microbiana se puede obtener a partir de sistemas de cultivo, por ejemplo, sistemas de cultivo seco y húmedo a gran escala.

La biomasa animal incluye cualquier material de desecho orgánico tal como material de desecho o excremento derivado de animales o material de desecho o excremento humano (por ejemplo, estiércol y aguas residuales).

En algunas realizaciones, el carbohidrato es, o incluye, un material que tiene una o más uniones β -1,4 y tiene un peso molecular promedio en número de entre aproximadamente 3000 y 50 000. Tal carbohidrato es, o incluye, celulosa (I), que deriva de la (β -glucosa 1) por condensación de enlaces glucosídicos $\beta(1\rightarrow4)$. Esta unión contrasta por sí misma con la de los enlaces glucosídicos $\alpha(1\rightarrow4)$ presentes en el almidón y otros carbohidratos.



Materiales amiláceos

Los materiales amiláceos incluyen almidón mismo, por ejemplo, almidón de maíz, almidón de trigo, almidón de patata o almidón de arroz, un derivado de almidón o un material que incluya almidón, tal como un producto alimenticio comestible o una cosecha. Por ejemplo, el material amiláceo puede ser arracacha, trigo sarraceno, plátano, cebada, tapioca, kudzu, oca, sagú, sorgo, patatas domésticas ordinarias, batata, taro, ñames o una o más judías tales como habas, lentejas o guisantes. Una mezcla de dos o más materiales amiláceos también es un material amiláceo. Las fuentes de almidón incluyen, por ejemplo, trigo, cebada, maíz y patatas. En realizaciones particulares, el material amiláceo se deriva de maíz. Diversos almidones de maíz y derivados se describen en "Corn Starch," Corn Refiners Association (11ª Edición, 2006).

Un almidón (por ejemplo, N.º CAS 9005-25-8 y fórmula química $(C_6H_{10}O_5)_n$) generalmente comprende una mezcla de amilosa y amilopectina (generalmente en relaciones de 20:80 o 30:70) y generalmente existe como un homopolímero de unidades repetidas de anhidroglucosa unidas por un α -glucosídico en la próxima unidad de almidón a través de enlaces hemiacetal. Las moléculas de almidón normalmente están compuestas por uniones 1,4 y se conocen como amilosa, mientras que las uniones 1,6 sirven como el punto de ramificación en moléculas de almidón ramificadas llamadas amilopectina.

Estructura granular

Tabla 1. Tamaño de gránulo de diversos almidones

Especie de almidón	Intervalo de tamaño de gránulo μm (Contador Coulter)	Tamaño promedio (μm)
Arroz ceroso	2-13	5,5
Maíz rico en amilosa	4-22	9,8
Maíz	5-25	14,3
Mandioca	3-28	14
Sorgo	3-27	16
Trigo	3-34	6,5, 19,5
Boniato	4-40	18,5
Arrurruz	9-40	23
Sagú	15-50	33
Patata	10-70	36
Canna (Arrurruz Aust.)	22-85	53

Las plantas almacenan almidón dentro de orgánulos especializados llamados amiloplastos donde se depositan para formar gránulos. Estos gránulos están compuestos por almidón recién sintetizado en capas alrededor de un núcleo de hilio, y varían en diámetro de 2 a 130 micrómetros. El tamaño y la forma del gránulo es característico del origen de la planta y sirve como una forma de identificar la fuente de un almidón particular (tabla 1). La estructura del gránulo de la semilla es cristalina con las moléculas de almidón orientadas de tal forma que formen cristales orientados radialmente que dan lugar al fenómeno de birrefringencia. Cuando un haz de luz polarizada se dirige a través de un gránulo de almidón, el gránulo se divide por líneas oscuras en cuatro secciones en forma de cuña. Este sombreado cruzado o cruz es característico de las estructuras esferocristalinas.

Amilosa

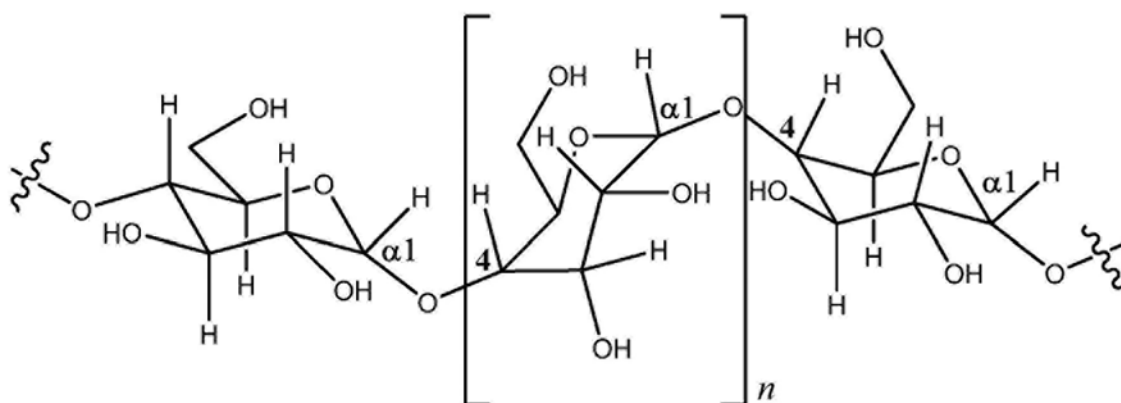


Figura 2. Estructura parcial representativa de amilosa

15

Las moléculas de amilosa consisten en cadenas únicas en su mayoría no ramificadas con 500-20.000 unidades α -(1,4)-D-glucosa dependiendo de la fuente. Los enlaces $\alpha(1,4)$ promueven la formación de una estructura de hélice. La fórmula estructural de la amilosa se representa en la figura 2, donde el número de subunidades de glucosa repetidas (n) puede ser de varios miles (generalmente en el intervalo de 300 a 3000). El almidón de amilosa se digiere menos fácilmente que la amilopectina; sin embargo, ocupa menos espacio, por lo que se prefiere para el almacenamiento en las plantas. La amilosa constituye aproximadamente el 30% del almidón almacenado en las plantas. La enzima digestiva amilasa trabaja en los extremos de la molécula de almidón, descomponiéndola en azúcares.

25

Las moléculas de amilosa contribuyen a la formación de gel porque las cadenas lineales se pueden orientar paralelamente entre sí, acercándose lo suficientemente entre sí para unirse. Probablemente debido a la facilidad con la que las moléculas de amilosa se deslizan una sobre otra en la pasta cocida, no contribuyen significativamente a la viscosidad.

30

Amilopectina

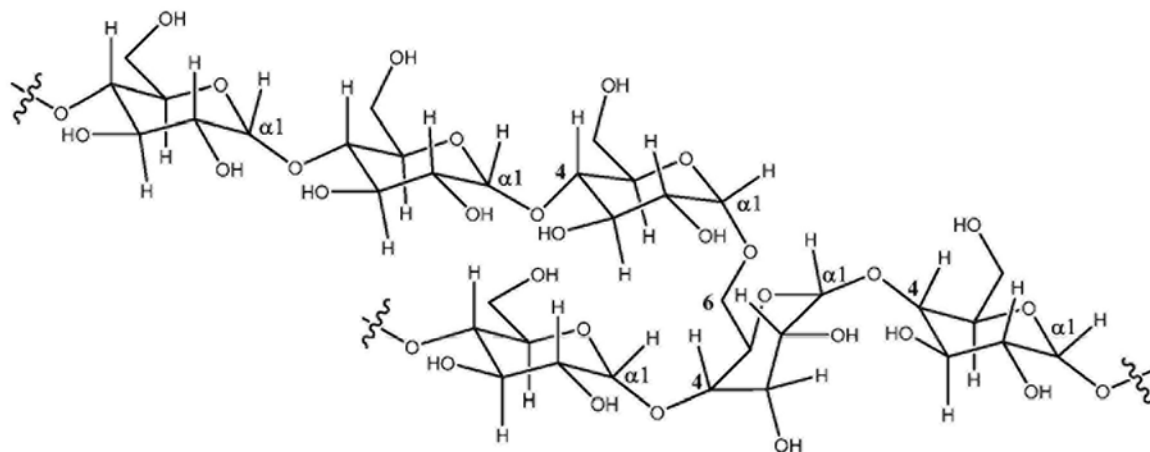


Figura 3. Estructura parcial representativa de amilopectina

5 La amilopectina está formada por la ramificación α -(1,6) no aleatoria de la estructura de α -(1,4) -D-glucosa de tipo amilosa. Como puede verse en la figura 3, las unidades de glucosa están unidas de forma lineal con enlaces α (1,4). La ramificación tiene lugar con enlaces α (1,6) que se producen cada 24 a 30 unidades de glucosa y está determinada por enzimas de ramificación. Cada molécula de amilopectina contiene un millón o más de residuos, de los cuales aproximadamente el 5% forman los puntos de ramificación.

10

Las moléculas de amilopectina ramificada dan viscosidad a la pasta cocida debido al papel que desempeña en el mantenimiento del gránulo hinchado. Sus cadenas laterales y su forma abultada evitan que las moléculas de amilopectina se orienten lo suficientemente cerca como para formar enlaces de hidrógeno entre sí, por lo que generalmente no contribuyen a la formación de gel.

15

Fuente

Las plantas hidrolizan el almidón liberando las subunidades de glucosa cuando se requiere energía. Con mucho, la mayor fuente de almidón es el maíz con otras fuentes comúnmente usadas como trigo, patata, tapioca y arroz. Las proporciones relativas de amilosa respecto a amilopectina y puntos de ramificación de unión 1,6 se establecen genéticamente y son relativamente constantes para cada especie de almidón. Por ejemplo, los amilomaíces contienen más del 50% de amilasa, mientras que el maíz "ceroso" casi no tiene ninguno (~ 3%).

Almidón sin procesar

25

El almidón que se produce mediante el proceso de molienda en húmedo de maíz y entonces se seca se denomina almidón de maíz común, normal o sin modificar. Existen diversas formas de almidón de maíz que incluyen polvos finos o gruesos, copos, perlas o incluso partículas más grandes. El almidón sin modificar se puede procesar mínimamente ajustando el pH, mediante tratamiento térmico suave, o agregando pequeñas cantidades de productos químicos o adyuvantes antes o después del secado para optimizar el rendimiento. Como ejemplo, la conversión enzimática de almidón en azúcares se puede acelerar ajustando el pH del almidón.

30

Con mucho, el polisacárido más consumido en la dieta humana es el almidón. El almidón (en particular, el almidón de maíz) se usa en la cocina para espesar alimentos tales como salsas. En la industria, se usa en la fabricación de adhesivos, papel, textiles y como molde en la fabricación de dulces como gominolas y caramelos de goma. La fabricación de papel es la mayor aplicación no alimentaria de almidones en todo el mundo y consume millones de toneladas métricas anualmente. En una hoja típica de papel autocopiativo, por ejemplo, el contenido de almidón puede ser de hasta el 8%. Tanto los almidones modificados químicamente como los no modificados se usan en la fabricación de papel.

40

La composición química del almidón, moléculas de carbono altamente oxigenadas, hace del almidón un producto

excelente para su uso como materia prima química.

Almidón genéticamente modificado

- 5 El almidón modificado genéticamente, que se refiere al almidón de plantas modificadas genéticamente, se ha modificado para reducir la necesidad de procesamiento químico (reduciendo costes, toxicidad o procesos peligrosos para el medio ambiente) o para producir carbohidratos nuevos que podrían no aparecer de forma natural en la especie vegetal que se cosecha. La modificación en este sentido se refiere a la ingeniería genética del ADN de la planta, y no al posterior procesamiento o tratamiento del almidón o los gránulos de almidón.
- 10 El almidón modificado genéticamente es de particular interés en la fabricación de polímeros biodegradables y materia prima no celulósica en la industria del papel, así como en la creación de nuevos aditivos alimentarios. Por ejemplo, el maíz ceroso se estudió extensamente en la década de 1950 por sus propiedades deseables. El almidón de maíz ceroso, que es esencialmente un 100% de amilopectina, produce pastas que son casi transparentes cuando
- 15 están frías, no se solidifican y, cuando se secan en películas finas, producen un revestimiento translúcido y soluble en agua que a menudo se usa para espesar una amplia variedad de alimentos preparados. La modificación genética de este almidón para intentar aumentar el contenido de amilosa podría dar como resultado un excelente formador de película y podría hilarse en una fibra. La investigación en esta área dio como resultado el desarrollo comercial de dos híbridos de maíz, uno que contiene aproximadamente el 55%, el otro aproximadamente el 70% de amilosa, y
- 20 recientemente la investigación ha dado como resultado el desarrollo de un almidón con un 80% de amilosa.

Almidón modificado

- El almidón modificado es un aditivo alimentario que se prepara tratando almidón o gránulos de almidón, lo que hace
- 25 que el almidón se degrade parcialmente. El almidón modificado se usa como agente espesante, estabilizante o emulsionante. Además de los productos alimenticios, el almidón modificado también se encuentra en los productos farmacéuticos. Los almidones se modifican por una serie de razones que incluyen, para aumentar su estabilidad al calor excesivo, ácido y congelación; para cambiar su textura; o para alargar o acortar el tiempo de gelatinización.

30 Almidón modificado con ácido

- El almidón tratado con ácido, habitualmente denominado simplemente "almidón modificado", se prepara tratando gránulos de almidón o almidón con ácidos inorgánicos. La reacción primaria que tiene lugar durante el tratamiento con ácido es la hidrólisis de los enlaces glucosídicos en las moléculas de almidón. La modificación con ácido reduce
- 35 la longitud de la cadena del almidón, pero no cambia sustancialmente la configuración molecular. En este procedimiento, se agita una suspensión de almidón-agua mientras se le somete a un tratamiento suave con ácido mineral diluido a temperaturas elevadas, pero por debajo de la temperatura de gelatinización del almidón. Al alcanzar la viscosidad deseada, el ácido se neutraliza con carbonato de sodio y el almidón se filtra, se lava y se seca.

40 Almidón de maíz oxidado

- Otro procedimiento para reducir la viscosidad es la oxidación. Aunque se pueden usar agentes oxidantes tales como cloro, peróxido de hidrógeno y permanganato de potasio, los almidones oxidados producidos mediante el proceso de
- 45 molienda en húmedo casi siempre se fabrican usando hipoclorito de sodio como agente oxidante. Las suspensiones acuosas de almidón en agitación se tratan con hipoclorito de sodio diluido que contiene un pequeño exceso de hidróxido de sodio (NaOH) y se calientan a 120 °F. Cuando se alcanza la viscosidad deseada, la suspensión espesa de almidón oxidado se trata con un agente reductor tal como bisulfito de sodio para eliminar el exceso de hipoclorito, se ajusta el pH y el almidón se filtra, se lava y finalmente se seca. El tratamiento del almidón con un agente oxidante
- 50 convierte aleatoriamente grupos hidroxilo en grupos carboxilo o carbonilo, lo que da como resultado la escisión del enlace glucosídico adyacente. Los almidones oxidados se usan en rebozado y empanado, ya que se adhieren bastante bien a las carnes.

Dextrinas

- 55 Las dextrinas son un grupo de carbohidratos de bajo peso molecular producidos por el calentamiento o tostado en seco del almidón no modificado, con o sin un catalizador ácido o alcalino. Otros procedimientos de dextrinización utilizan un lecho fluido, en el que el almidón no modificado se coloca en un reactor y se suspende o "fluidiza" en una corriente de aire calentado. El almidón se acidifica a continuación y se calienta hasta que se obtiene el producto final
- 60 deseado. Durante la dextrinización, el gránulo no se destruye, sino que la integridad de los gránulos se rompe.

5 Cuando las dextrinas se suspenden en agua y se calientan, los gránulos se hinchan y se separan en capas que finalmente se liberan y se dispersan. Las dextrinas son mezclas de polímeros de D-glucosa unidos por α -(1,4) lineales que comienzan con un enlace α -(1,6). La producción industrial se realiza, en general, por hidrólisis ácida de almidón de patata. Las dextrinas son sólidos solubles en agua, de color blanco a ligeramente amarillo que son ópticamente activos. En análisis, las dextrinas se pueden detectar con solución de yodo, dando una coloración roja.

10 Hay tres tipos principales de dextrinas: blancas, amarillas y gomas británicas. Las dextrinas blancas tienen un color blanco y tienen viscosidades reducidas, y solubilidades en agua fría que van desde el 5 hasta más del 90%. Las dextrinas blancas se usan para fabricar geles muy suaves. Las dextrinas amarillas (producidas con menos ácido, temperaturas más altas y más tiempo) son de color amarillo y tienen una mayor solubilidad en agua. Las dextrinas amarillas se usan para hacer pastas con alto contenido de sólidos que son muy pegajosas y, cuando se aplican en películas delgadas, se secan rápidamente. Finalmente, las gomas británicas se producen agregando poco o nada de ácido al almidón muy seco y luego tostando mientras se aumenta gradualmente la temperatura. Son de color canela a marrón claro y se usan para preparar geles casi sólidos pasando por geles muy suaves hasta líquidos viscosos.

15

Ciclodextrinas

20 Las ciclodextrinas son oligosacáridos de glucosa cíclicos no reductores resultantes de la degradación catalizada por ciclomaltodextrina glucanotransferasa del almidón. Hay tres ciclodextrinas comunes con 6, 7 u 8 residuos D-glucopirano (α -, (β - y γ -ciclodextrina, respectivamente) unidos por enlaces glucosídicos α -1,4 (figura 4). Las tres ciclodextrinas tienen estructuras similares (longitudes y orientaciones de enlace) además de las necesidades estructurales de acomodar un número diferente de residuos de glucosa. Presentan una molécula en forma de cuenco sin fondo (cono truncado) rigidificada por enlaces de hidrógeno entre los grupos 3-OH y 2-OH alrededor del borde externo. Las ciclodextrinas se usan para encapsulación para liberación controlada de sabor, enmascaramiento de olores y sabores, estabilización de emulsiones, aumento de la capacidad de formación de espuma y control o enmascaramiento del color.

25

Derivados de almidón (reticulados y estabilización)

30 El almidón puede derivatizarse químicamente en las posiciones hidroxilo primaria y secundaria, lo que imparte propiedades diferentes a las que se encuentran en el almidón parental. Esto es presumiblemente debido a la ruptura de los enlaces de hidrógeno. Se preparan comercialmente dos tipos de derivados, reticulados/inhibidos y estabilización. Los almidones reticulados, a veces denominados almidones inhibidos, se preparan haciendo reaccionar grupos hidroxilo en dos moléculas diferentes dentro de un gránulo con un agente bifuncional. Los reactivos tales como el oxícloruro de fósforo o el trimetafosfato de sodio se pueden usar como agentes de reticulación. Cantidades muy pequeñas de estos agentes pueden ejercer un marcado efecto sobre el comportamiento del almidón cocido.

35

40 El almidón puede estabilizarse contra la gelificación usando reactivos monofuncionales. Estos reactivos reaccionan con grupos hidroxilo en el almidón para introducir grupos sustituyentes que interfieren en los efectos del enlace de hidrógeno, aumentando de este modo su capacidad de combinación de agua o viscosidad, o impartiendo una carga positiva a la molécula de almidón. Los reactivos usados en la estabilización del almidón mediante la ruptura del enlace de hidrógeno incluyen, óxido de etileno para producir hidroxietil almidón, anhídrido acético para producir acetatos de almidón, anhídrido succínico para producir succinatos de almidón, ortofosfato monosódico o tripolifosfato sódico para producir fosfatos de almidón y óxido de propileno para producir hidroxipropil almidones. Los reactivos que imparten una carga positiva a la molécula de almidón incluyen aminas terciarias o cuaternarias para producir almidones catiónicos.

45

Almidón pregelatinizado

50

55 Las suspensiones de muchos almidones y derivados de almidón se pueden gelatinizar y secar para producir una amplia variedad de almidones pregelatinizados. Esto se hace en un secador de tambor único con rodillos aplicadores. La suspensión espesa de almidón se calienta para gelatinizarla, se seca instantáneamente y se tritura según los requisitos de granulación deseados. El almidón pregelatinizado se usa para espesar postres instantáneos, tales como pudines, lo que permite que los alimentos se espesen con la adición de agua fría o leche. Del mismo modo, los gránulos de salsa de queso (como en macarrones con queso o lasaña) o los gránulos de salsa se pueden espesar con agua hirviendo sin que el producto forme grumos. Los ingredientes comerciales para pizza que contienen almidón modificado se espesan cuando se calientan en el horno, manteniéndolos en la parte superior de la pizza y luego se vuelven líquidos cuando se enfrían.

60

Almidones blanqueados

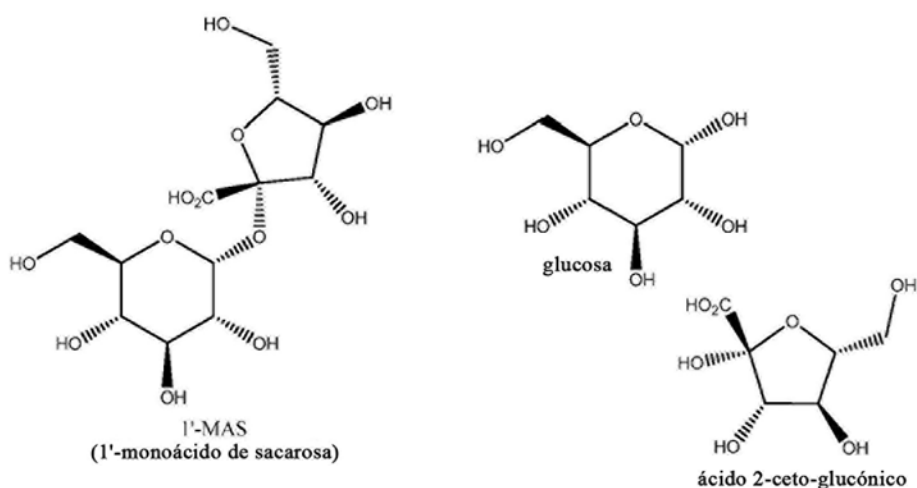
El blanqueo por oxidación muy ligera se lleva a cabo con hipoclorito de sodio, clorito de sodio, peróxido de hidrógeno, permanganato de potasio, ácido peracético o persulfato de amonio con dióxido de azufre. La interacción con las moléculas de almidón debe ser muy pequeña, ya que no se producen cambios en las propiedades físicas del almidón o de su solución, excepto en su color. Teóricamente, habrá producción de algunos grupos aldehído o carboxilo. Sólo cantidades vestigiales de cloruro de sodio, sulfato de sodio o acetato de sodio permanecen en el producto final. El almidón blanqueado se recupera en filtros continuos o centrifugas usando cantidades abundantes de agua para eliminar cantidades vestigiales de sales inorgánicas formadas a partir del agente de blanqueo, secadas y envasadas.

Azúcares de bajo peso molecular

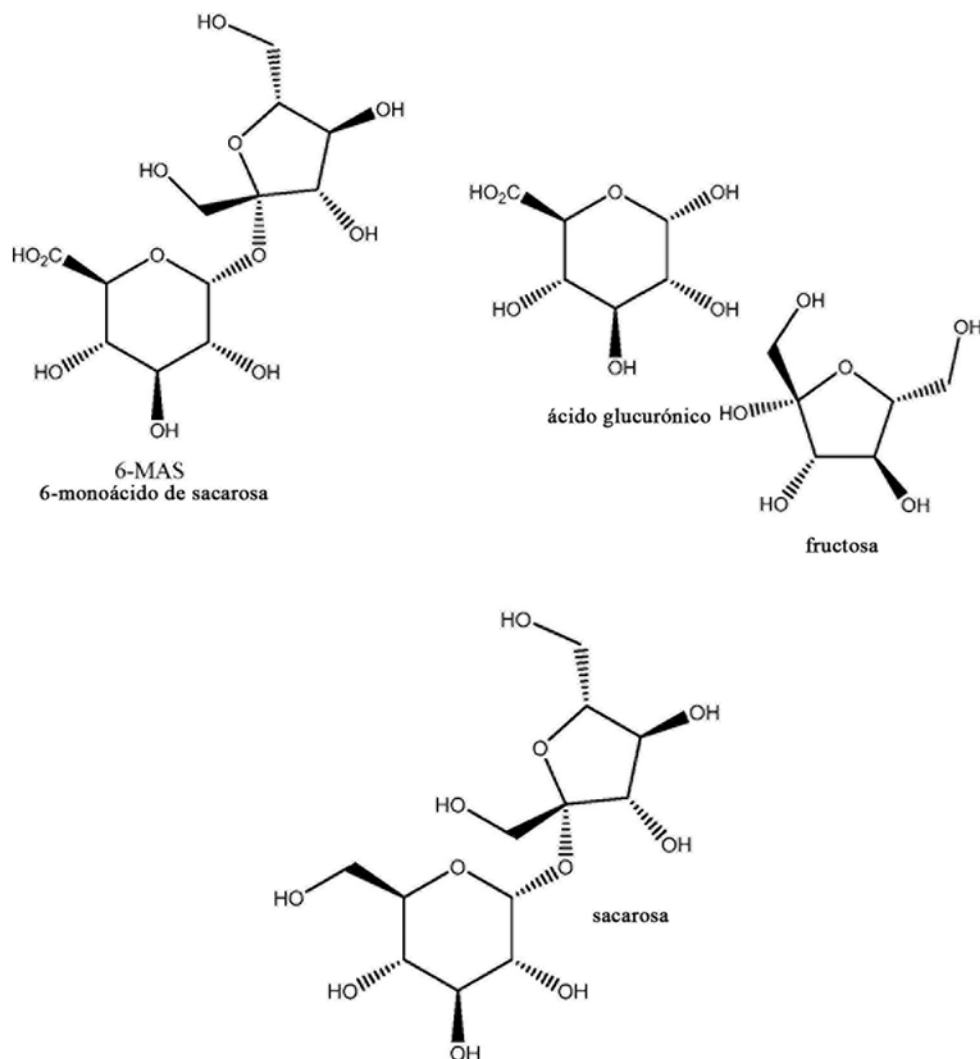
Los materiales de biomasa que incluyen azúcares de bajo peso molecular pueden incluir, por ejemplo, al menos aproximadamente el 0,5 por ciento en peso del azúcar de bajo peso molecular, por ejemplo, al menos aproximadamente el 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12,5, 25, 35, 50, 60, 70, 80, 90 o incluso al menos aproximadamente el 95 por ciento en peso del azúcar de bajo peso molecular. En algunos aspectos, la biomasa está compuesta sustancialmente por el azúcar de bajo peso molecular, por ejemplo, más del 95 por ciento en peso, tal como el 96, 97, 98, 99 o sustancialmente el 100 por ciento en peso del azúcar de bajo peso molecular.

Los materiales de biomasa que incluyen azúcares de bajo peso molecular pueden ser productos agrícolas o productos alimentarios, tales como caña de azúcar y remolacha azucarera, o un extracto de los mismos, por ejemplo, jugo de caña de azúcar o jugo de remolacha azucarera. Los materiales de biomasa que incluyen azúcares de bajo peso molecular pueden ser extractos sustancialmente puros, tales como azúcar de mesa sin refinar o cristalizada (sacarosa). Los azúcares de bajo peso molecular incluyen derivados de azúcar. Por ejemplo, los azúcares de bajo peso molecular pueden ser oligoméricos (por ejemplo, iguales o mayores que un 4-mero, 5-mero, 6-mero, 7-mero, 8-mero, 9-mero o 10-mero), triméricos, diméricos o monoméricos. Cuando los carbohidratos están formados por más de una sola unidad de repetición, cada unidad de repetición puede ser igual o diferente.

Los ejemplos específicos de azúcares de bajo peso molecular incluyen celobiosa, lactosa, sacarosa, glucosa y xilosa, junto con derivados de los mismos. En algunos casos, los derivados de azúcar se disuelven más rápidamente en solución o son utilizados por microbios para proporcionar un material útil, tal como etanol o butanol. A continuación, se muestran varios de tales azúcares y derivados de azúcar.



35



Etanol a partir de azúcares de bajo peso molecular

5 Más de la mitad de la producción mundial de etanol se produce a partir de azúcar y subproductos de azúcar, siendo Brasil, con mucho, el líder mundial. Actualmente, no hay producción comercial de etanol a partir de caña de azúcar o remolacha azucarera en los Estados Unidos, donde el 97 por ciento del etanol se produce a partir del maíz.

Tecnológicamente, el proceso de producción de etanol a partir de azúcar es más sencillo que la conversión de maíz en etanol. Convertir el maíz en etanol requiere una cocción adicional (proceso de molienda húmeda) y la aplicación de enzimas, mientras que la conversión de azúcar solamente requiere un proceso de fermentación con levadura. El requisito de energía para convertir azúcar en etanol es aproximadamente la mitad que para el maíz. Sin embargo, la tecnología y los costes energéticos directos son solamente uno de varios factores que determinan la viabilidad de la producción de etanol. Otros factores incluyen los costes de producción relativos (incluidas las materias primas), las tasas de conversión, la proximidad a las instalaciones de procesamiento, los precios alternativos y las políticas gubernamentales, la construcción de las instalaciones y los costes de procesamiento. Dado que otros países han demostrado que puede ser económicamente viable producir etanol a partir del azúcar y se investigan otras nuevas materias primas, ha aumentado el interés en los Estados Unidos por la producción de etanol a partir del azúcar.

20 En respuesta al creciente interés en torno al azúcar y el etanol, el USDA publicó un estudio en julio de 2006 titulado: "The Economic Feasibility of Ethanol Production from Sugar in the United States". El informe descubrió que, a los precios actuales del mercado para el etanol, convertir caña de azúcar, remolacha azucarera y melaza en etanol sería

rentable (véase la tabla 1).

Tabla 1. Actuales precios de mercado para el etanol

Materia prima	Costes totales*	Costes de procesamiento*
Maíz (molienda húmeda/molienda en seco):	\$ 1,03/1,05	\$ 0,63/0,52
Caña de azúcar sin refinar	\$ 2,40	\$ 0,92
Remolachas azucareras sin refinar	\$ 2,35	\$ 0,77
Melaza**	\$ 1,27	\$ 0,36
Azúcar sin refinar**	\$ 3,48	\$ 0,36
Azúcar refinada**	\$ 3,97	\$ 0,36

*Por galón

**Costes de transporte no incluidos

5 Remolachas azucareras

Las remolachas azucareras son un cultivo anual cultivado en 11 estados en diversas condiciones climáticas, desde el clima cálido del Imperial Valley de California hasta los climas más fríos de Montana y Dakota del Norte. Los subproductos de la remolacha azucarera incluyen la pulpa de remolacha, que puede venderse para la alimentación animal, y la melaza, que también se vende como pienso para animales o se procesa para extraer más azúcar.

Las instalaciones de procesamiento de remolacha azucarera convierten las remolachas azucareras sin refinar directamente en azúcar refinado en un proceso de 1 etapa. Aunque la superficie plantada de remolacha azucarera ha disminuido ligeramente desde la década de 1990, la producción de azúcar en realidad aumentó debido a las inversiones en nuevos equipos de procesamiento, la adopción de nuevas tecnologías, variedades mejoradas de cultivos y tecnologías mejoradas para eliminar el azúcar de la melaza. Las remolachas azucareras son muy voluminosas y relativamente caras de transportar y deben procesarse bastante rápido antes de que la sacarosa se deteriore. Por lo tanto, todas las plantas de procesamiento de remolacha azucarera están ubicadas en las áreas de producción.

Caña de azúcar

La caña de azúcar es un cultivo tropical perenne producido en cuatro estados: Florida, Hawaii, Louisiana y Texas. Los subproductos del procesamiento de la caña de azúcar incluyen la melaza y el bagazo, el material fibroso que queda después de que se ha prensado el azúcar de la caña de azúcar. El bagazo a menudo se quema como combustible para ayudar a suministrar energía a los molinos de caña de azúcar. La caña de azúcar se procesa inicialmente en azúcar si refinar en los molinos cerca de los campos de caña. Al igual que las remolachas, la caña es voluminosa y relativamente costosa de transportar y debe procesarse lo más pronto posible para minimizar el deterioro de la sacarosa. El azúcar sin refinar se envía entonces a las refinerías para producir azúcar refinado.

La remolacha azucarera ha ganado una mayor participación en la producción de azúcar de los EE. UU., durante la última década, representando ahora el 58,8 por ciento de la producción nacional de azúcar, mientras que la caña de azúcar cayó al 41,2 por ciento.

35 Melaza

El azúcar más ampliamente usado para la fermentación de etanol es melaza residual que contiene aproximadamente el 35 - 40% en peso de sacarosa, el 15 - 20% en peso de azúcares invertidos tales como glucosa y fructosa, y el 28 - 35% en peso de sólidos no azucarados. La melaza residual (jarabe) se recoge como un subproducto de la fabricación de azúcar de caña. La melaza se diluye a un puré que contiene aproximadamente el 10 - 20% en peso de azúcar. Después de que el pH de la mezcla se ajusta a aproximadamente 4 - 5 con ácido mineral, se inocula con la levadura, y la fermentación se lleva a cabo de forma no aséptica a 20 - 32°C durante aproximadamente 1 - 3 días. La cerveza fermentada, que normalmente contiene aproximadamente el 6 - 10% en peso de etanol, está lista entonces para la recuperación del producto en la sección de purificación de la planta.

La producción de etanol (usando 141 galones por tonelada de factor de conversión de sacarosa) se calculó para caña de azúcar, remolachas azucareras y melaza a continuación.

Caña de azúcar:

12,24% tasa de recuperación de azúcar sin refinar, más 41,6 libras de sacarosa de melaza de caña

1 tonelada de caña de azúcar = 235,0 libras de sacarosa de azúcar sin refinar
y 41,6 lbs de sacarosa de melaza
= 276,6 libras (0,1383 toneladas) de sacarosa
= 19,5 galones de etanol

5 o 0,051 toneladas de caña de azúcar por galón de etanol producido

Remolachas azucareras:

15,58 % tasa de recuperación de azúcar refinado, más 40,0 libras de sacarosa de melaza de remolacha

10

1 tonelada de remolacha azucarera = 311,6 libras de sacarosa de azúcar refinado

y 40,0 libras de sacarosa de melaza de remolacha

15 = 351,6 libras (0,1758 toneladas) de sacarosa

= 24,8 galones de etanol

o 0,040 toneladas de remolacha azucarera por galón de etanol producido

20

Melaza:

49,2% de azúcares totales como sacarosa

25 1 tonelada de melaza = 984 libras (0,492 toneladas) de sacarosa

= 69,4 galones de etanol

o 28,8 libras de melaza por galón de etanol producido

30

o 2,45 galones de melaza por galón de etanol producido (usando una conversión de 1,0 galón de melaza = 11,74 libras de peso)

Azúcar sin refinar:

35

96,0% de azúcares totales como sacarosa

1 tonelada de azúcar sin refinar = 1920 libras (0,96 toneladas) de sacarosa

40 = 135,4 galones de etanol

o 14,77 libras de azúcar sin refinar por galón de etanol producido

Azúcar de remolacha refinada:

45

100,0% de azúcares totales como sacarosa

1 tonelada de azúcar refinada = 2000 libras (1,0 tonelada) de sacarosa

50 = 141,0 galones de etanol

o 14,18 libras de azúcar refinada por galón de etanol producido

Los resultados de este estudio tienen varias implicaciones importantes con respecto a la producción de etanol a partir de cultivos de azúcar en los Estados Unidos. En primer lugar, con la tecnología de fermentación existente, el maíz es actualmente la materia prima más barata disponible para su uso en la producción de etanol en los Estados Unidos. En segundo lugar, dados los precios actuales y futuros del mercado de azúcar y etanol, parece que la producción de azúcar es el uso más rentable de la caña de azúcar o de la remolacha azucarera. En tercer lugar, la conversión celulósica de biomasa en etanol ofrece la posibilidad de usar una amplia variedad de materias primas en la producción de etanol. En la presente memoria se describen procesos que pueden utilizar estos azúcares de bajo

55

60

peso molecular para producir etanol más rápidamente y de forma más económica.

Pueden utilizarse mezclas de cualquier material de biomasa descrito en la presente memoria para fabricar cualquiera de los productos descritos en la presente memoria, tales como etanol. Por ejemplo, pueden utilizarse mezclas de materiales celulósicos y materiales amiláceos para fabricar cualquier producto descrito en la presente memoria.

5

PREPARACIÓN FÍSICA

En algunos casos, los procedimientos de procesamiento comienzan con una preparación física de la materia prima, por ejemplo, reducción de tamaño de los materiales de materia prima sin refinar, tal como corte, trituración, 10 cizallamiento, molienda de bolas, procesamiento de rodillos de presión o troceado. En algunos casos, el material se puede reducir a partículas utilizando un molino de martillos, un refinador de disco o un escamador. En algunos casos, la materia prima suelta (por ejemplo, papel reciclado, materiales amiláceos o pasto varilla) se prepara mediante cizallamiento o desmenuzado. Se pueden usar tamices y/o imanes para retirar objetos sobredimensionados o no deseables tales como, por ejemplo, rocas o clavos procedentes de la corriente de 15 alimentación.

Los sistemas de preparación de alimentación se pueden configurar para producir corrientes de alimentación con características concretas tales como, por ejemplo, tamaños máximos concretos, relaciones ancho-longitud concretas o relaciones de áreas superficiales concretas. Como parte de la preparación de alimentación, la densidad aparente 20 de materias primas puede controlarse (por ejemplo, aumentar o disminuir).

Reducción de tamaño

En algunas realizaciones, el material que se va a procesar está en forma de un material fibroso que incluye fibras 25 procedentes del cizallamiento de una fuente de fibra. Por ejemplo, el cizallamiento se puede realizar con un cortador de cuchillas giratorias.

Por ejemplo, y por referencia a la FIG. 2, una fuente de fibra de 210 se cizalla, por ejemplo, en un cortador de cuchillas giratorias, para proporcionar un primer material fibroso 212. El primer material fibroso 212 se pasa a través 30 de un primer tamiz 214 que tiene un tamaño de abertura promedio de 1,59 mm o menos (1/16 pulgadas, 0,0625 pulgadas) para proporcionar un segundo material fibroso 216. Si se desea, la fuente de fibra se puede cortar antes del cizallamiento, por ejemplo, con una desmenuzadora. Por ejemplo, cuando se usa un papel como fuente de fibra, primero se puede cortar el papel en tiras, por ejemplo, de 1/4 a 1/2 pulgadas de ancho, usando una desmenuzadora, por ejemplo, una desmenuzadora de tornillo de rotación inversa, tal como las fabricadas por Munson (Utica, N.Y.). 35 Como alternativa al desmenuzado, se puede reducir el tamaño del papel mediante corte a un tamaño deseado usando cortador de tipo guillotina. Por ejemplo, el cortador de tipo guillotina se puede usar para cortar el papel en láminas de, por ejemplo, 10 pulgadas de ancho por 12 pulgadas de longitud.

En algunas realizaciones, el cizallamiento de la fuente de fibra y el paso del primer material fibroso resultante a 40 través del primer tamiz se realizan simultáneamente. El cizallamiento y el paso también se pueden realizar secuencialmente, por ejemplo, con un proceso en lotes.

Por ejemplo, se puede usar un cortador de cuchillas giratorias para el cizallamiento de la fuente de fibra y el tamizado del primer material fibroso simultáneos. Con referencia a la FIG. 3, un cortador de cuchillas giratorias 45 incluye una tolva 222 que puede cargarse con una fuente de fibra desmenuzada 224 preparada desmenuzando la fuente de fibra. La fuente de fibra desmenuzada se cizalla entre las cuchillas estacionarias 230 y las cuchillas giratorias 232 para proporcionar un primer material fibroso 240. El primer material fibroso 240 pasa a través del tamiz 242, y el segundo material fibroso resultante 244 se captura en una cuba 250. Para facilitar la recogida del segundo material fibroso, la cuba puede tener una presión menor a la presión atmosférica nominal, por ejemplo, al menos un 50 10 por ciento menor que la presión atmosférica nominal, por ejemplo, al menos un 25 por ciento menor que la presión atmosférica nominal, al menos un 50 por ciento menor que la presión atmosférica nominal o al menos un 75 por ciento menor que la presión atmosférica nominal. En algunas realizaciones, se utiliza una fuente de vacío 252 para mantener la cuba a una presión menor que la presión atmosférica nominal.

55 El cizallamiento puede ser ventajoso para "abrir", "tensionar", o incluso reducir el peso molecular de los materiales fibrosos, haciendo que la celulosa de los materiales sea más susceptible a la escisión de cadenas y/o a la reducción de su cristalinidad. Cuando son irradiados, los materiales abiertos también pueden ser más susceptibles a la oxidación.

60 La fuente de fibra puede cizallarse en un estado seco, un estado hidratado (por ejemplo, que tiene hasta un diez por

ciento en peso de agua absorbida), o en estado húmedo, por ejemplo, que tiene entre aproximadamente un 10 por ciento y aproximadamente un 75 por ciento en peso de agua. La fuente de fibra se puede cizallar incluso mientras está parcial o totalmente sumergida bajo un líquido, tal como agua, etanol o isopropanol.

- 5 La fuente de fibra también puede cizallarse bajo un gas (tal como una corriente o atmósfera de gas que no sea aire), por ejemplo, oxígeno o nitrógeno, o vapor.

Otros procedimientos de fabricación de los materiales fibrosos incluyen, por ejemplo, trituración en molinos de piedra, rasgado o desgarrado mecánico, trituración en molino de púas, molienda de bolas, procesamiento de rodillos de presión o molienda por abrasión con aire.

Si se desea, los materiales fibrosos se pueden separar, por ejemplo, continuamente o en lotes, en fracciones de acuerdo con su longitud, anchura, densidad, tipo de material, o alguna combinación de estos atributos.

- 15 Por ejemplo, los materiales ferrosos pueden separarse de cualquiera de los materiales fibrosos haciendo pasar un material fibroso que incluye un material ferroso pasado un imán, por ejemplo, un electroimán, y luego haciendo pasar el material fibroso resultante a través de una serie de tamices, teniendo cada tamiz aberturas de diferente tamaño

Los materiales fibrosos también pueden separarse, por ejemplo, usando un gas a alta velocidad, por ejemplo, aire.

- 20 En tal enfoque, los materiales fibrosos se separan extrayendo diferentes fracciones, que se pueden caracterizar fotónicamente, si se desea. Tal aparato de separación se describe, por ejemplo, en Lindsey y col, patente de Estados Unidos N.º 6.883.667.

Los materiales fibrosos pueden tener un bajo contenido de humedad, por ejemplo, menos de aproximadamente el 7,5, 5, 3, 2,5, 2, 1,5, 1 o 0,5% en peso antes del procesamiento. Este material puede irradiarse con un haz de partículas, tales como electrones o protones. La irradiación puede ser inmediatamente después de la preparación del material, o después de una etapa de reducción de la humedad, por ejemplo, secando a aproximadamente 105 °C durante 4-18 horas, de manera que el contenido de humedad sea, por ejemplo, menor de aproximadamente el 0,5% antes del uso.

- 30 Si se desea, se puede eliminar la lignina de cualquiera de los materiales fibrosos que incluyen lignina. También, para ayudar a la descomposición de los materiales que incluyen la celulosa, se puede tratar el material, antes de la irradiación, con calor, un producto químico (por ejemplo, un ácido mineral, una base o un oxidante fuerte tal como el hipoclorito sódico) y/o una enzima.

35 En algunas realizaciones, el tamaño de abertura promedio del primer tamiz es menor que 0,79 mm (1/32 de pulgada, 0,03125 pulgadas), por ejemplo, menor que 0,51 mm (1/50 de pulgada, 0,02000 pulgadas), menor que 0,40 mm (1/64 de pulgada, 0,015625 pulgadas), menor que 0,23 mm (0,009 pulgadas), menor que 0,20 mm (1/128 de pulgada, 0,0078125 pulgadas), menor que 0,18 mm (0,007 pulgadas), menor que 0,13 mm (0,005 pulgadas), o incluso menor que 0,10 mm (1/256 de pulgada, 0,00390625 pulgadas). El tamiz se prepara entrelazando monofilamentos que tienen un diámetro apropiado para dar el tamaño de abertura deseado. Por ejemplo, los monofilamentos pueden estar hechos de un metal, por ejemplo, acero inoxidable. A medida que los tamaños de apertura se hacen más pequeños, las demandas estructurales de los monofilamentos pueden aumentar. Por ejemplo, para tamaños de abertura de menos de 0,40 mm, puede ser ventajoso fabricar los tamices a partir de monofilamentos hechos de un material que no sea acero inoxidable, por ejemplo, titanio, aleaciones de titanio, metales amorfos, níquel, tungsteno, rodio, renio, cerámica o vidrio. En algunas realizaciones, el tamiz está hecho de una placa, por ejemplo, una placa de metal, que tiene aberturas, por ejemplo, cortadas en la placa usando un láser. En algunas realizaciones, el área abierta de la malla es inferior al 52%, por ejemplo, inferior al 41%, inferior al 36%, inferior al 31% o inferior al 30%.

50 En algunas realizaciones, el segundo material fibroso se cizalla y se hace pasar a través del primer tamiz, o un tamiz de diferente tamaño. En algunas realizaciones, el segundo material fibroso se hace pasar a través de un segundo tamiz que tiene un tamaño de abertura promedio igual o menor que el del primer tamiz.

- 55 Con referencia a la FIG. 4, se puede preparar un tercer material fibroso 220 a partir del segundo material fibroso 216 cizallando el segundo material fibroso 216 y haciendo pasar el material resultante a través de un segundo tamiz 222 que tiene un tamaño de abertura promedio menor que el del primer tamiz 214.

Generalmente, las fibras de los materiales fibrosos pueden tener una relación longitud-diámetro promedio relativamente grande (por ejemplo, mayor de 20 a 1), incluso si se han cizallado más de una vez. Además, las fibras

de los materiales fibrosos descritos en el presente documento pueden tener una longitud y una distribución de la relación longitud-diámetro relativamente limitadas.

Tal como se usan en la presente memoria, los anchos medios de fibra (es decir, diámetros) son los determinados ópticamente mediante selección aleatoria de aproximadamente 5000 fibras. Las longitudes medias de fibra son longitudes ponderadas corregidas. Las áreas superficiales BET (Brunauer, Emmet y Teller) son áreas superficiales multipunto y las porosidades son las determinadas mediante porosímetro de mercurio.

La relación longitud-diámetro promedio del segundo material fibroso 14 puede ser, por ejemplo, mayor de 8/1, 10/1, 15/1, 20/1, 25/1 o incluso mayor de 50/1. Una longitud promedio del segundo material fibroso 14 puede estar, por ejemplo, entre aproximadamente 0,5 mm y 2,5 mm, por ejemplo, entre aproximadamente 0,75 mm y 1,0 mm, y puede tener un ancho promedio (es decir, diámetro) del segundo material fibroso 14, por ejemplo, entre aproximadamente 5 μm y 50 μm , por ejemplo, entre aproximadamente 10 μm y 30 μm .

En algunas realizaciones, una desviación estándar de la longitud del segundo material fibroso 14 es menor del 60 por ciento de una longitud promedio del segundo material fibroso 14, por ejemplo, menos del 50 por ciento de la longitud promedio, menos del 40 por ciento de la longitud promedio, menos del 25 por ciento de la longitud promedio, menos del 10 por ciento de la longitud promedio, menos del 5 por ciento de la longitud promedio, o incluso menos del 1 por ciento de la longitud promedio.

En algunas realizaciones, un área superficial BET del segundo material fibroso es mayor de 0,1 m^2/g , por ejemplo, mayor de 0,25 m^2/g , mayor de 0,5 m^2/g , mayor de 1,0 m^2/g , mayor de 1,5 m^2/g , mayor de 1,75 m^2/g , mayor de 5,0 m^2/g , mayor de 10 m^2/g , mayor de 25 m^2/g , mayor de 35 m^2/g , mayor de 50 m^2/g , mayor de 60 m^2/g , mayor de 75 m^2/g , mayor de 100 m^2/g , mayor de 150 m^2/g , mayor de 200 m^2/g o incluso mayor de 250 m^2/g . Una porosidad del segundo material fibroso 14 puede ser, por ejemplo, mayor de un 20 por ciento, mayor de un 25 por ciento mayor de un 35 por ciento, mayor de un 50 por ciento, mayor de un 60 por ciento, mayor de un 70 por ciento, por ejemplo, mayor de un 80 por ciento, mayor de un 85 por ciento, mayor de un 90 por ciento, mayor de un 92 por ciento, mayor de un 94 por ciento, mayor de un 95 por ciento, mayor de un 97,5 por ciento, mayor de un 99 por ciento o incluso mayor de un 99,5 por ciento.

En algunas realizaciones, una relación de la relación longitud-diámetro promedio del primer material fibroso con respecto a la relación longitud-diámetro promedio del segundo material fibroso es, por ejemplo, menor de 1,5, por ejemplo, menor de 1,4, menor de 1,25, menor de 1,1, menor de 1,075, menor de 1,05, menor de 1,025, o incluso sustancialmente igual a 1.

En realizaciones particulares, el segundo material fibroso se cizalla de nuevo y el material fibroso resultante se hace pasar a través de un segundo tamiz que tiene un tamaño de abertura promedio menor que el primera tamiz para proporcionar un tercer material fibroso. En tales casos, una relación de la relación de longitud promedio respecto a diámetro del segundo material fibroso con la relación promedio de longitud a diámetro del tercer material fibroso puede ser, por ejemplo, menor que 1,5, por ejemplo, menor que 1,4, menor que 1,25, o incluso menos que 1,1.

En algunas realizaciones, el tercer material fibroso se hace pasar a través de un tercer tamiz para producir un cuarto material fibroso. Al cuarto material fibroso se le puede hacer pasar, por ejemplo, a través de un cuarto tamiz para producir un quinto material. Se pueden repetir procesos de tamizado similares tantas veces como se desee para producir el material fibroso deseado que tiene las propiedades deseadas.

Densificación

Los materiales densificados pueden procesarse mediante cualquiera de los procedimientos descritos en la presente memoria, o cualquier material descrito en la presente memoria, por ejemplo, cualquier material fibroso descrito en la presente memoria, puede procesarse mediante uno o más procedimientos descritos en la presente memoria, y luego densificarse tal como se describe en la presente memoria.

Un material, por ejemplo, un material fibroso, que tiene una baja densidad aparente puede densificarse a un producto que tiene una mayor densidad aparente. Por ejemplo, una composición de material que tiene una densidad aparente de 0,05 g/cm^3 se puede densificar sellando el material fibroso en una estructura relativamente impermeable a los gases, por ejemplo, una bolsa hecha de polietileno o una bolsa hecha de capas alternas de polietileno y un nylon, y luego evacuando el gas atrapado, por ejemplo, aire, de la estructura. Después de la evacuación del aire de la estructura, el material fibroso puede tener, por ejemplo, una densidad aparente de más de 0,3 g/cm^3 , por ejemplo, 0,5 g/cm^3 , 0,6 g/cm^3 , 0,7 g/cm^3 o más, por ejemplo, 0,85 g/cm^3 . Después de la densificación, el producto puede

- procesarse mediante cualquiera de los procedimientos descritos en este documento, por ejemplo, irradiados, por ejemplo, con radiación gamma. Esto puede ser ventajoso cuando es deseable transportar el material a otra ubicación, por ejemplo, una planta de fabricación remota, donde la composición de material fibroso se puede añadir a una solución, por ejemplo, para producir etanol. Después de perforar la estructura sustancialmente impermeable al gas, el material fibroso densificado puede volver a su densidad aparente inicial, por ejemplo, más del 60 por ciento de su densidad aparente inicial, por ejemplo, 70 por ciento, 80 por ciento, 85 por ciento o más, por ejemplo, 95 por ciento de su densidad aparente inicial. Para reducir la electricidad estática en el material fibroso, se puede añadir un agente antiestático al material.
- 10 En algunas realizaciones, la estructura, por ejemplo, una bolsa, está formada por un material que se disuelve en un líquido, tal como agua. Por ejemplo, la estructura se puede formar a partir de un alcohol polivinílico para que se disuelva cuando entra en contacto con un sistema a base de agua. Tales realizaciones permiten que se añaden estructuras densificadas directamente a soluciones que incluyen un microorganismo, sin liberar primero el contenido de la estructura, por ejemplo, mediante corte.
- 15 Con referencia a la FIG. 5, un material de biomasa puede combinarse con cualquier aditivo deseado y un aglutinante, y posteriormente densificarse mediante la aplicación de presión, por ejemplo, haciendo pasar el material a través de una línea de contacto definida entre rodillos de presión contrarrotatorios o haciendo pasar el material a través de un molino de gránulos. Durante la aplicación de presión, puede aplicarse opcionalmente calor para ayudar en la densificación del material fibroso. El material densificado puede luego ser irradiado.
- 20 En algunas realizaciones, el material antes de la densificación tiene una densidad aparente inferior a $0,25 \text{ g/cm}^3$, por ejemplo, $0,20 \text{ g/cm}^3$, $0,15 \text{ g/cm}^3$, $0,10 \text{ g/cm}^3$, $0,05 \text{ g/cm}^3$ o inferior a, por ejemplo, $0,025 \text{ g/cm}^3$. La densidad aparente se determina usando la norma ASTM D1895B. En resumen, el método implica el relleno de un cilindro de medición de volumen conocido con una muestra y la obtención de un peso de la muestra. La densidad aparente se calcula dividiendo el peso de la muestra en gramos por el volumen conocido del cilindro en centímetros cúbicos.
- 25 Los aglutinantes preferidos incluyen aglutinantes que son solubles en agua, hinchados por agua o que tienen una temperatura de transición vítrea de menos de 25°C , según se determina mediante calorimetría diferencial de barrido. Por aglutinantes solubles en agua, nos referimos a aglutinantes que tienen una solubilidad de al menos aproximadamente el 0,05 por ciento en peso en agua. Por aglutinantes hinchables en agua, nos referimos a aglutinantes que aumentan de volumen en más del 0,5 por ciento al exponerse al agua.
- 30 En algunas realizaciones, los aglutinantes que son solubles o hinchados por agua incluyen un grupo funcional que es capaz de formar un enlace, por ejemplo, un enlace de hidrógeno, con las fibras del material fibroso, por ejemplo, material fibroso celulósico. Por ejemplo, el grupo funcional puede ser un grupo ácido carboxílico, un grupo carboxilato, un grupo carbonilo, por ejemplo, de un aldehído o una cetona, un grupo ácido sulfónico, un grupo sulfonato, un grupo ácido fosfórico, un grupo fosfato, un grupo amida, un grupo amina, un grupo hidroxilo, por ejemplo, de un alcohol, y combinaciones de estos grupos, por ejemplo, un grupo ácido carboxílico y un grupo hidroxilo. Los ejemplos monoméricos específicos incluyen glicerina, glioxal, ácido ascórbico, urea, glicina, pentaeritritol, un monosacárido o un disacárido, ácido cítrico y ácido tartárico. Los sacáridos adecuados incluyen glucosa, sacarosa, lactosa, ribosa, fructosa, manosa, arabinosa y eritrosa. Los ejemplos poliméricos incluyen poliglicoles, óxido de polietileno, ácidos policarboxílicos, poliamidas, poliaminas y polisulfonatos de ácidos polisulfónicos. Los ejemplos poliméricos específicos incluyen polipropilenglicol (PPG), polietilenglicol (PEG), óxido de polietileno, por ejemplo, POLYOX®, copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno, ácido poliacrílico (PAA), poliacrilamida, polipéptidos, polietilenimina, polivinilpiridina, poli (4-estirenosulfonato de sodio) y ácido poli(2-acrilamido-metil-1-propanosulfónico).
- 35 En algunas realizaciones, el aglutinante incluye un polímero que tiene una temperatura de transición vítrea inferior a 25°C . Los ejemplos de tales polímeros incluyen elastómeros termoplásticos (TPE). Los ejemplos de TPE incluyen amidas de bloque de poliéter, tales como las disponibles con el nombre comercial PEBAX®, elastómeros de poliéster, tales como los disponibles con el nombre comercial HYTREL®, y copolímeros de bloque estirénicos, tales como los disponibles con el nombre comercial KRATON®. Otros polímeros adecuados que tienen una temperatura de transición vítrea inferior a 25°C incluyen copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA), poliolefinas, por ejemplo, polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno-propileno y copolímeros de etileno y alfa olefinas, por ejemplo, 1-octeno, tales como los disponibles con el nombre comercial ENGAGE®. En algunas realizaciones, por ejemplo, cuando el material es un papel policubierto fibrado, el material se densifica sin la adición de un polímero independiente con baja temperatura de transición vítrea.
- 40 45 50 55 60 En una realización particular, el aglutinante es una lignina, por ejemplo, una lignina modificada de manera natural o

sintética.

Una cantidad adecuada de aglutinante añadido al material, calculada basándose en el peso seco, es, por ejemplo, de aproximadamente el 0,01 por ciento a aproximadamente el 50 por ciento, por ejemplo, el 0,03 por ciento, 0,05 por ciento, 0,1 por ciento, 0,25 por ciento, 0,5 por ciento, 1,0 por ciento, 5 por ciento, 10 por ciento o más, por ejemplo, el 25 por ciento, basándose en un peso total del material densificado. El aglutinante se puede añadir al material como un líquido limpio y puro, como un líquido que tiene el aglutinante disuelto en su interior, como un polvo seco del aglutinante, o como gránulos del aglutinante.

- 10 El material fibroso densificado se puede fabricar en un molino para gránulos. Con referencia a la FIG. 6, un molino para gránulos 300 tiene una tolva 301 para contener el material no densificado 310 que incluye materiales que contienen carbohidratos, tales como celulosa. La tolva se comunica con una hélice para sinfín 312 que es accionada por un motor de velocidad variable 314 de modo que el material no densificado pueda transportarse a un acondicionador 320 que agita el material no densificado con las paletas 322 a las que hace girar el motor del
- 15 acondicionador 330. Otros ingredientes, por ejemplo, cualquiera de los aditivos y/o cargas descritos en la presente memoria, pueden añadirse en la entrada 332. Si se desea, puede añadirse calor mientras el material fibroso está en el acondicionador. Después de acondicionarse, el material pasa desde el acondicionador a través de un conducto de descarga 340, y a otra hélice para sinfín 342. El conducto de descarga, según lo controla el accionador 344, permite el paso sin obstrucciones del material del acondicionador a la hélice para sinfín. A la hélice para sinfín le hace girar
- 20 el motor 346, y controla la alimentación del material fibroso en el conjunto de matriz y rodillo 350. Específicamente, el material se introduce en una matriz cilíndrica hueca 352, que gira alrededor de un eje horizontal y que tiene orificios de matriz que se extienden radialmente 250. El motor 360 hace girar la matriz 352 alrededor del eje, que incluye un indicador de potencia, que indica la potencia total consumida por el motor. El material densificado 370, por ejemplo, en forma de gránulos, cae desde la rampa 372 y se captura y procesa, tal como por irradiación.

- 25 El material, después de la densificación, puede estar convenientemente en forma de gránulos o virutas que tienen una variedad de formas. A continuación, los gránulos pueden ser irradiados. En algunas realizaciones, los gránulos o virutas son de forma cilíndrica, por ejemplo, que tienen una dimensión transversal máxima de, por ejemplo, 1 mm o más, por ejemplo, 2 mm, 3 mm, 5 mm, 8 mm, 10 mm, 15 mm o más, por ejemplo, 25 mm. Otras formas
- 30 convenientes incluyen gránulos o virutas que tienen forma de placa, por ejemplo, que tienen un grosor de 1 mm o más, por ejemplo, 2 mm, 3 mm, 5 mm, 8 mm, 10 mm o más, por ejemplo, 25 mm; un ancho de, por ejemplo, 5 mm o más, por ejemplo, 10 mm, 15 mm, 25 mm, 30 mm o más, por ejemplo, 50 mm; y una longitud de 5 mm o más, por ejemplo, 10 mm, 15 mm, 25 mm, 30 mm o más, por ejemplo, 50 mm.

- 35 Con referencia ahora a las FIG. 7A-7D, los gránulos se pueden fabricar de modo que tengan un hueco dentro. Tal como se muestra, el hueco puede estar generalmente en línea con el centro del gránulo (FIG. 7B), o fuera de línea con el centro del gránulo (FIG. 7C). Hacer el gránulo hueco por dentro puede aumentar la velocidad de disolución en un líquido después de la irradiación.

- 40 Con referencia ahora a la FIG. 7D, el gránulo puede tener, por ejemplo, una forma transversal que es multilobulada, por ejemplo, trilobulada tal como se muestra, o tetralobulada, pentalobulada, hexalobulada o decalobulada. Hacer los gránulos en tales formas transversales también puede aumentar la velocidad de disolución en una solución después de la irradiación.

- 45 Como alternativa, el material densificado puede estar en cualquier otra forma deseada, por ejemplo, el material densificado puede estar en forma de una estera, rodillo o fardo.

EJEMPLOS

- 50 En un ejemplo, se pueden usar como materia prima cajas de zumo de medio galón hechas de cartón Kraft blanco no impreso que tiene una densidad aparente de 20 lb/pie³. Las cajas se pueden plegar planas y luego alimentarlas en una desmenuzadora para producir un material de tipo confeti que tiene un ancho de entre 0,1 pulgada y 0,5 pulgada, una longitud de entre 0,25 pulgada y 1 pulgada y un espesor equivalente al del material de partida (aproximadamente 0,075 pulgadas). El material de tipo confeti se puede alimentar a un cortador de cuchillas
- 55 giratorias, que corta los trozos de tipo confeti, desgarrando los trozos y liberando material fibroso.

- En algunos casos, se pueden disponer múltiples trenes de desmenuzadora-cizalladora en serie con salida. En una realización, dos trenes de desmenuzadora-cizalladora se pueden disponer en serie con la salida de la primera cizalladora alimentada como entrada a la segunda desmenuzadora. En otra realización, tres trenes de
- 60 desmenuzadora-cizalladora se pueden disponer en serie con la salida de la primera cizalladora alimentada como

entrada a la segunda desmenuzadora y la salida desde la segunda cizalladora alimentada como entrada a la tercera desmenuzadora. Se anticipa que los pases múltiples a través de los trenes de desmenuzadora-cizalladora disminuirán el tamaño de partícula y aumentarán el área superficial total dentro de la corriente de alimentación.

- 5 En otro ejemplo, el material fibroso producido a partir de desmenuzado y cizallamiento puede tratarse para aumentar su densidad aparente. En algunos casos, el material fibroso se puede pulverizar con agua o una solución madre diluida de POLYOX[™] WSR N10 (óxido de polietileno) preparada en agua. El material fibroso humedecido puede procesarse luego a través de un molino para gránulos que funciona a temperatura ambiente. El molino para gránulos puede aumentar la densidad aparente de la corriente de alimentación en más de un orden de magnitud.

10

PRETRATAMIENTO

- La materia prima preparada físicamente puede pretratarse para su uso en procesos de producción primaria, por ejemplo, reduciendo el peso molecular promedio y la cristalinidad de la materia prima y/o aumentando el área
- 15 superficial y/o la porosidad de la materia prima.

- En algunas realizaciones, el material celulósico y/o lignocelulósico incluye una primera celulosa que tiene un primer peso molecular promedio en número y el carbohidrato resultante incluye una segunda celulosa que tiene un segundo peso molecular promedio en número menor que el primer peso molecular promedio en número. Por ejemplo, el
- 20 segundo peso molecular promedio en número es menor que el primer peso molecular promedio en número en más de aproximadamente el veinticinco por ciento, por ejemplo, una reducción 2x, 3x, 5x, 7x, 10x, 25x, incluso 100x.

- En algunas realizaciones, la primera celulosa tiene una primera cristalinidad y la segunda celulosa tiene una segunda cristalinidad menor que la primera cristalinidad, tal como inferior a aproximadamente el dos, tres, cinco,
- 25 diez, quince o veinticinco por ciento inferior.

- En algunas realizaciones, la primera celulosa tiene un primer nivel de oxidación y la segunda celulosa tiene un segundo nivel de oxidación más alto que el primer nivel de oxidación, tal como el dos, tres, cuatro, cinco, diez o incluso veinticinco por ciento más alto.

30

Procesos de pretratamiento adicionales pueden incluir uno o más de sonicación, oxidación, pirólisis y explosión de vapor. Los diversos sistemas y procedimientos de pretratamiento se pueden usar en combinaciones de dos, tres o incluso cuatro de estas tecnologías.

35 Combinaciones de pretratamiento

- En algunas realizaciones, la biomasa puede procesarse aplicando dos o más de cualquiera de los procesos descritos en la presente memoria, tales como dos, tres, cuatro o más de radiación, sonicación (o cualquier otra técnica de ruptura descrita en la presente memoria, por ejemplo, tratamiento con un disruptor de rotor-estator),
- 40 oxidación, pirólisis y explosión de vapor con o sin preparación de materia prima anterior, intermedia o posterior tal como se describe en la presente memoria, donde la biomasa recibe al menos un tratamiento por irradiación con un haz de electrones. Los procesos se pueden aplicar a la biomasa en cualquier orden o simultáneamente. Por ejemplo, puede prepararse un carbohidrato aplicando radiación, sonicación, oxidación, pirólisis y, opcionalmente, explosión de vapor a un material celulósico y/o lignocelulósico (en cualquier orden o de forma concurrente). El material que
- 45 contiene carbohidrato proporcionado se puede convertir luego en uno o más productos deseables, tal como se describe en la presente memoria. Múltiples procesos pueden proporcionar materiales que pueden ser utilizados más fácilmente por una variedad de microorganismos debido a su menor peso molecular, menor cristalinidad y/o solubilidad mejorada. Múltiples procesos pueden proporcionar sinergias y pueden reducir la entrada de energía total requerida en comparación con cualquier proceso individual.

50

- Por ejemplo, en algunas realizaciones, se proporcionan materias primas que incluyen un carbohidrato que se produce mediante un proceso que incluye irradiar y sonicar, irradiar y oxidar, irradiar y pirolizar, o irradiar y someter a explosión de vapor (en cualquier orden o de forma concurrente) un material celulósico y/o lignocelulósico. La materia prima proporcionada puede ponerse en contacto luego con un microorganismo que tiene la capacidad de convertir al
- 55 menos una parte, por ejemplo, al menos aproximadamente el 1 por ciento en peso, de la materia prima en el producto, tal como el combustible inflamable.

Condiciones de pretratamiento

- 60 En algunas realizaciones, el proceso no incluye hidrolizar el material celulósico y/o lignocelulósico, tal como con un

ácido, por ejemplo, un ácido mineral, tal como ácido clorhídrico o sulfúrico, una enzima o una base. Si se desea, parte o nada de la materia prima puede incluir un material hidrolizado. Por ejemplo, en algunas realizaciones, al menos aproximadamente el setenta por ciento en peso de la materia prima es un material no hidrolizado, por ejemplo, al menos el 95 por ciento en peso de la materia prima es un material no hidrolizado. En algunas realizaciones, sustancialmente toda la materia prima es un material no hidrolizado. Por ejemplo, se puede evitar el tratamiento con álcali.

Cualquier materia prima o cualquier reactor o fermentador cargado con una materia prima puede incluir un tampón, tal como bicarbonato de sodio, cloruro de amonio o Tris; un electrolito, tal como cloruro de potasio, cloruro de sodio o cloruro de calcio; un factor de crecimiento, tal como biotina y/o un par de bases tal como uracilo o un equivalente del mismo; un tensioactivo, tal como Tween® o polietilenglicol; un mineral, tal como calcio, cromo, cobre, yodo, hierro, selenio o cinc; o un agente quelante, tal como etilendiamina, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) (o su forma de sal, por ejemplo, EDTA de sodio o de potasio) o dimercaprol.

15 Cuando se utiliza radiación, ésta se puede aplicar a cualquier muestra que esté seca o mojada, o incluso dispersa en un líquido, tal como agua. Por ejemplo, la irradiación puede realizarse sobre material celulósico y/o lignocelulósico en el que menos de aproximadamente el 25 por ciento en peso del material celulósico y/o lignocelulósico tiene superficies humedecidas con un líquido, tal como agua. En algunas realizaciones, la irradiación se realiza sobre material celulósico y/o lignocelulósico en el que sustancialmente nada del material celulósico y/o lignocelulósico se humedece con un líquido, tal como agua.

En algunas realizaciones, cualquier procesamiento descrito en la presente memoria tiene lugar con el material celulósico y/o lignocelulósico permaneciendo seco tal como se ha adquirido o después de que el material se ha secado, por ejemplo, usando calor y/o presión reducida. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el material celulósico y/o lignocelulósico tiene menos de aproximadamente un cinco por ciento en peso de agua retenida, medida a 25 °C, y a una humedad relativa del cincuenta por ciento.

La materia prima puede ser tratada de modo que tenga un bajo contenido de humedad, por ejemplo, menos de aproximadamente el 7,5, 5, 3, 2,5, 2, 1,5, 1 o 0,5% en peso. Este material puede irradiarse con un haz de partículas, tales como electrones o protones. La irradiación puede ser inmediatamente después de la preparación del material, o después de una etapa de reducción de la humedad, por ejemplo, secando a aproximadamente 105 °C durante 4-18 horas.

Si se desea, se puede utilizar un agente de hinchamiento, tal como se define en la presente memoria, en cualquier proceso descrito en la presente memoria. En algunas realizaciones, cuando un material celulósico y/o lignocelulósico se procesa usando radiación, menos de aproximadamente el 25 por ciento en peso del material celulósico y/o lignocelulósico está en un estado hinchado, caracterizándose el estado hinchado por tener un volumen de más de aproximadamente el 2,5 por ciento más alto que un estado no hinchado, por ejemplo, más del 5,0, 7,5, 10 o 15 por ciento más alto que el estado no hinchado. En realizaciones específicas, cuando se utiliza radiación, el material celulósico y/o lignocelulósico incluye un agente de hinchamiento, y el material celulósico y/o lignocelulósico hinchado recibe una dosis de menos de aproximadamente 10 Mrad. En otras realizaciones, cuando se utiliza radiación sobre un material celulósico y/o lignocelulósico, sustancialmente nada del material celulósico y/o lignocelulósico está en un estado hinchado.

45 En algunas realizaciones, no se añade ningún producto químico, por ejemplo, ningún agente de hinchamiento, a la biomasa antes de la irradiación. Por ejemplo, en algunas de estas realizaciones se añade ninguna de sustancias alcalinas (tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de litio e hidróxidos de amonio), agentes acidificantes (tales como ácidos minerales (por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácido fosfórico)), sales, tales como cloruro de zinc, carbonato de calcio, carbonato de sodio, sulfato de benciltrimetilamonio o aminas orgánicas básicas, tales como etilendiamina, antes de la irradiación u otro procesamiento. En algunos casos, no se añade agua adicional. Por ejemplo, la biomasa antes del procesamiento puede tener menos del 0,5 por ciento en peso de productos químicos añadidos, por ejemplo, menos del 0,4, 0,25, 0,15 o 0,1 por ciento en peso de productos químicos añadidos. En algunos casos, la biomasa no tiene más que un vestigio, por ejemplo, menos del 0,05 por ciento en peso de productos químicos añadidos, antes de la irradiación. En otros aspectos, la biomasa antes de la irradiación prácticamente no tiene productos químicos o agentes de hinchamiento añadidos. Evitar el uso de dichos productos químicos también se puede extender durante el procesamiento, por ejemplo, en todo momento antes de la fermentación o en todo momento.

La radiación se puede aplicar mientras que el material celulósico y/o lignocelulósico está expuesto al aire, aire enriquecido con oxígeno, o incluso al propio oxígeno, o se cubre con un gas inerte tal como nitrógeno, argón o helio.

Cuando se desea una oxidación máxima, se utiliza un entorno oxidante, tal como aire u oxígeno. La distancia desde la fuente de radiación también se puede optimizar para maximizar la formación de gas reactivo, por ejemplo, ozono y/u óxidos de nitrógeno.

- 5 La radiación puede aplicarse a biomasa, tal como material celulósico y/o lignocelulósico, a una presión superior a aproximadamente 2,5 atmósferas, tal como mayor de 5, 10, 15, 20 o incluso mayor de aproximadamente 50 atmósferas.

- La irradiación se realiza utilizando una radiación ionizante que es un haz de electrones. En algunas realizaciones, la
10 irradiación incluye dos o más fuentes de radiación, tales como rayos gamma y un haz de electrones, que pueden aplicarse en cualquier orden o simultáneamente.

- Cualquier técnica de procesamiento descrita en la presente memoria puede usarse a una presión por encima o por debajo de la presión atmosférica normal unida a la tierra. Por ejemplo, cualquier proceso que utiliza radiación,
15 sonicación, oxidación, pirólisis, explosión de vapor o combinaciones de cualquiera de estos procesos para proporcionar materiales que incluyen un carbohidrato puede realizarse a alta presión, lo que puede aumentar las velocidades de reacción. Por ejemplo, puede realizarse cualquier proceso o combinación de procesos a una presión superior a aproximadamente la presión atmosférica normal, por ejemplo, a una presión superior a aproximadamente 25 MPa, por ejemplo, superior a 50 MPa, 75 MPa, 100 MPa, 150 MPa, 200 MPa, 250 MPa, 350 MPa, 500 MPa, 750
20 MPa, 1.000 MPa, o más de 1.500 MPa.

Tratamiento por radiación

- Pueden usarse una o más secuencias de procesamiento por irradiación para procesar materia prima sin refinar de
25 una amplia variedad de fuentes diferentes para extraer sustancias útiles de la materia prima, y para proporcionar material orgánico parcialmente degradado que funciona como entrada de etapas y/o secuencias de procesamiento adicionales. La irradiación puede reducir el peso molecular y/o la cristalinidad de la materia prima. La energía depositada en un material que libera un electrón de su orbital atómico puede usarse para irradiar los materiales. La radiación puede ser proporcionada por electrones, producidos, por ejemplo, en desintegración beta o aceleradores
30 de haces de electrones. En un enfoque, puede usarse la radiación producida por sustancias radiactivas para irradiar la materia prima. Las dosis aplicadas dependen del efecto deseado y de la materia prima concreta. Por ejemplo, altas dosis de radiación pueden romper enlaces químicos dentro de componentes de materia prima y dosis bajas de radiación pueden aumentar la unión química (por ejemplo, reticulación) dentro de componentes de materia prima. Cuando se desean grupos funcionales que contienen oxígeno, se puede llevar a cabo la irradiación en presencia de
35 oxígeno. Por ejemplo, cuando sean deseables grupos funcionales que contienen nitrógeno, se puede llevar a cabo la irradiación en presencia de nitrógeno.

- Con referencia a la FIG. 8, en un método, se irradia un primer material 2 que es, o incluye, celulosa y tiene un primer peso molecular promedio en número ($\overline{M}_{N1}$), por ejemplo, mediante tratamiento con radiación ionizante (por ejemplo,
40 en forma de un haz de electrones) para proporcionar un segundo material 3 que incluye celulosa y tiene un segundo peso molecular promedio en número ($\overline{M}_{N2}$) inferior al primer peso molecular promedio en número. El segundo material (o el primer y el segundo material) pueden combinarse con un microorganismo (por ejemplo, una bacteria o una levadura) que puede utilizar el segundo y/o primer material para producir un producto, por ejemplo, un combustible 5 que es o incluye hidrógeno, un alcohol (por ejemplo, etanol o butanol, tal como n-, sec- o terc-butanol),
45 un ácido orgánico, un hidrocarburo o mezclas de cualquiera de estos.

- Puesto que el segundo material 3 tiene celulosa que tiene un peso molecular reducido en comparación con el primer material y, en algunos aspectos, también una cristalinidad reducida, generalmente, el segundo material es más dispersable, hinchable y/o soluble en una solución que contiene un microorganismo. Estas propiedades hacen al
50 segundo material 3 más susceptible al ataque químico, enzimático y/o biológico respecto al primer material 2, lo que puede mejorar en gran medida la tasa de producción y/o el nivel de producción de un producto deseado, por ejemplo, etanol. La radiación también puede esterilizar los materiales.

- En algunas realizaciones, el segundo peso molecular promedio en número ($\overline{M}_{N2}$) es menor que el primer peso molecular promedio en número ($\overline{M}_{N1}$) en más de aproximadamente un 10 por ciento, por ejemplo, un 15, 20, 25, 30,
55 35, 40, 50, 60 por ciento o incluso más de aproximadamente un 75 por ciento.

- En algunos aspectos, el segundo material tiene celulosa que tiene una cristalinidad ($\overline{T}_{C2}$) que es menor que la cristalinidad ($\overline{T}_{C1}$) de la celulosa del primer material. Por ejemplo, ($\overline{T}_{C2}$) puede ser menor que ($\overline{T}_{C1}$) en más de
60 aproximadamente el 10 por ciento, por ejemplo, 15, 20, 25, 30, 35, 40, o incluso más de aproximadamente el 50 por

ciento.

En algunas realizaciones, el índice de cristalinidad de partida (antes de la irradiación) es de aproximadamente el 40 a aproximadamente el 87,5 por ciento, por ejemplo, de aproximadamente el 50 a aproximadamente el 75 por ciento o de aproximadamente el 60 a aproximadamente el 70 por ciento, y el índice de cristalinidad después de la irradiación es de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 50 por ciento, por ejemplo, de aproximadamente el 15 a aproximadamente el 45 por ciento o de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 40 por ciento. Sin embargo, en algunas realizaciones, por ejemplo, después de irradiación extensa, es posible tener un índice de cristalinidad menor de un 5 por ciento. En algunas realizaciones, el material después de la irradiación es sustancialmente amorfo.

En algunas realizaciones, el peso molecular promedio en número de partida (antes de la irradiación) es de aproximadamente 200.000 a aproximadamente 3.200.000, por ejemplo, de aproximadamente 250.000 a aproximadamente 700.000, y el peso molecular promedio en número después de la irradiación es de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 200.000, por ejemplo, de aproximadamente 60.000 a aproximadamente 150.000 o de aproximadamente 70.000 a aproximadamente 125.000. Sin embargo, en algunas realizaciones, por ejemplo, después de una irradiación extensa, es posible tener un peso molecular promedio en número de menos de aproximadamente 10.000 o incluso de menos de aproximadamente 5.000.

En algunas realizaciones, el segundo material puede tener un nivel de oxidación ($^{T}O_2$) que es mayor que el nivel de oxidación ($^{T}O_1$) del primer material. Un grado de oxidación más alto del material puede ayudar a su dispersabilidad, hinchabilidad y/o solubilidad, mejorando aún más la susceptibilidad de los materiales a un ataque químico, enzimático o biológico. En algunas realizaciones, para incrementar el grado de oxidación del segundo material respecto al primer material, la irradiación se realiza en un ambiente oxidante, por ejemplo, bajo una manta de aire u oxígeno, produciendo así un segundo material que está más oxidado que el primer material. Por ejemplo, el segundo material puede tener más grupos hidroxilo, grupos aldehído, grupos cetona, grupos éster o grupos ácido carboxílico, lo que aumenta su hidrofiliidad.

Radiación ionizante

Cada forma de radiación ioniza la biomasa mediante interacciones particulares, como se determina mediante la energía de la radiación. Las partículas muy cargadas ionizan principalmente la materia por dispersión coulombiana; asimismo, estas interacciones producen electrones energéticos que pueden ionizar aún más la materia. Las partículas alfa son idénticas a los núcleos de un átomo de helio y se producen mediante desintegración alfa de diversos núcleos radioactivos, tales como isótopos de bismuto, polonio, astato, radón, francio, radio, varios actínidos, tales como actinio, torio, uranio, neptunio, curio, californio, americio y plutonio.

Cuando se utilizan partículas, estas pueden ser neutras (sin carga), cargadas positivamente o cargadas negativamente. Cuando están cargadas, las partículas cargadas pueden portar una sola carga positiva o negativa o múltiples cargas, por ejemplo, una, dos, tres, o incluso cuatro o más cargas. En aspectos en los que se desee la escisión de cadenas, puede ser deseable usar partículas cargadas positivamente, en parte debido a su naturaleza ácida. Cuando se utilizan partículas, las partículas pueden tener la masa de un electrón en reposo o mayor, por ejemplo 500, 1000, 1500 o 2000 o más veces la masa de un electrón en reposo. Por ejemplo, las partículas pueden tener una masa de aproximadamente 1 unidad atómica a aproximadamente 150 unidades atómicas, por ejemplo, de aproximadamente 1 unidad atómica a aproximadamente 50 unidades atómicas, o de aproximadamente 1 a aproximadamente 25, por ejemplo 1, 2, 3, 4, 5, 10, 12 o 15 uma. Los aceleradores usados para acelerar las partículas pueden ser de CC electrostática, CC electrodinámica, lineal de RF, lineal de inducción magnética o de onda continua. Por ejemplo, los aceleradores de tipo ciclotrón comercializados por IBA, Bélgica, tales como el sistema Rhodotron®, o los aceleradores de tipo CC comercializados por RDI, actualmente IBA Industrial, tales como el Dynamitron®. Iones y aceleradores de iones se describen en *Introductory Nuclear Physics*, Kenneth S. Krane, John Wiley & Sons, Inc. (1988), *FIZIKA B* 6 (1997) 4, 177-206, Chu, William T., "Overview of Light-Ion Beam Therapy", Columbus-Ohio, ICRU-IAEA Meeting, 18-20 de marzo de 2006, Iwata, Y. y col., "Alternating-Phase-Focused IH-DTL for Heavy-Ion Medical Accelerators", *Proceedings of EPAC 2006*, Edimburgo, Escocia, y Leitner, C.M. y col., "Status of the Superconducting ECR Ion Source Venus", *Proceedings of EPAC 2000*, Viena, Austria.

Los electrones interactúan a través de la dispersión de Coulomb y la radiación bremsstrahlung producida por los cambios en la velocidad de los electrones. Los electrones pueden producirse por núcleos radiactivos que experimentan desintegración beta, tales como isótopos de yodo, cesio, tecnecio e iridio. Como alternativa, puede usarse una pistola de electrones como fuente de electrones a través de emisión termoiónica.

La radiación electromagnética interactúa a través de tres procesos: absorción fotoeléctrica, dispersión de Compton, y producción de pares. La interacción dominante está determinada por la energía de la radiación incidente y el número atómico del material. La suma de las interacciones que contribuyen a la radiación absorbida en el material celulósico puede expresarse mediante el coeficiente de absorción de masa.

5

La radiación electromagnética se subclasifica como rayos gamma, rayos x, rayos ultravioleta, rayos infrarrojos, microondas u ondas de radio, dependiendo de su longitud de onda.

Por ejemplo, en una realización de referencia, se puede emplear radiación gamma para irradiar los materiales. Con referencia a las FIGS. 9 y 10 (una vista ampliada de la región R), un irradiador gamma 10 incluye fuentes de radiación gamma 408, por ejemplo, gránulos ^{60}Co , una mesa de trabajo 14 para contener los materiales a irradiar y almacenamiento 16, por ejemplo, hecho de una pluralidad de placas de hierro, todas las cuales están alojadas en una cámara de contención de hormigón (bóveda) 20 que incluye un acceso laberíntico 22 más allá de una puerta con revestimiento de plomo 26. El almacenamiento 16 incluye una pluralidad de canales 30, por ejemplo, dieciséis o más canales, que permiten que las fuentes de radiación gamma atraviesen el almacenamiento en su camino hasta cerca de la mesa de trabajo.

En funcionamiento, la muestra a irradiar se coloca en una mesa de trabajo. El irradiador está configurado para suministrar la tasa de dosificación deseada y un equipo de monitorización está conectado a un bloque experimental 31. Luego, el operador abandona la cámara de contención, atraviesa el acceso laberíntico y atraviesa la puerta revestida de plomo. El operador maneja un panel de control 32, ordenando a un ordenador 33 que levante las fuentes de radiación 12 a la posición de trabajo usando el cilindro 36 unido a una bomba hidráulica 40.

La radiación gamma tiene la ventaja de una profundidad de penetración significativa en una diversidad de material en la muestra. Las fuentes de rayos gamma incluyen núcleos radiactivos tales como isótopos de cobalto, calcio, tecnecio, cromo, galio, indio, yodo, hierro, criptón, samario, selenio, sodio, talio y xenón.

Las fuentes de rayos x incluyen la colisión de rayos de electrones con dianas metálicas tales como wolframio o molibdeno o aleaciones, o fuentes de luz compactas tales como aquellas producidas comercialmente por Lyncean.

30

Las fuentes de radiación ultravioleta incluyen lámparas de deuterio o cadmio.

Las fuentes de radiación infrarroja incluyen lámparas de cerámica de ventana de zafiro, cinc o seleniuro.

35 Las fuentes de microondas incluyen clistrones, fuentes de RF de tipo Slevin o fuentes de haces de átomos que emplean los gases hidrógeno, oxígeno o nitrógeno.

Se pueden usar otros dispositivos de irradiación, incluyendo fuentes de ionización de campo, separadores de iones electrostáticos, generadores de ionización de campo, fuentes de emisión termoiónicas, fuentes de iones de descarga de microondas, aceleradores estáticos o de recirculación, aceleradores lineales dinámicos, aceleradores van de Graaff y aceleradores en tandem plegado.

40

Haz de electrones

45 En la presente invención se usa un haz de electrones como fuente de radiación. Un haz de electrones tiene las ventajas de tasas de dosificación altas (por ejemplo, 1, 5, o incluso 10 Mrad por segundo), alto rendimiento, menos contaminación y menos equipo de aislamiento. Los haces de electrones también pueden tener hasta un 80 por ciento de eficiencia eléctrica, lo que permite un bajo consumo de energía, lo que se traduce en un bajo coste de funcionamiento y bajas emisiones de gases de efecto invernadero correspondientes a la pequeña cantidad de energía usada. Los electrones también pueden ser más eficientes a la hora de provocar la escisión de cadenas. 50 Además, los electrones que tienen energías de 4-10 MeV pueden tener una profundidad de penetración de 5 a 30 mm o más, como 40 mm. En materiales de baja densidad aparente, tales como muchos de los materiales descritos en la presente memoria, por ejemplo, materiales que tienen una densidad aparente inferior a aproximadamente 0,5 g/cm³, los electrones que tienen energías en el intervalo de 4 a 10 MeV pueden penetrar 4-8 pulgadas o incluso 55 más.

Los haces de electrones se pueden generar, por ejemplo, mediante generadores electrostáticos, generadores en cascada, generadores transformadores, aceleradores de baja energía con un sistema de barrido, aceleradores de baja energía con un cátodo lineal, aceleradores lineales y aceleradores pulsados. Los electrones como fuente de 60 radiación ionizante pueden ser útiles, por ejemplo, para pilas relativamente finas de materiales, por ejemplo, de

menos de 12,7 mm (0,5 pulgadas), por ejemplo, de menos de 10,2 mm (0,4 pulgadas), 7,6 mm (0,3 pulgadas), 5,1 mm (0,2 pulgadas), o menos de 2,5 mm (0,1 pulgadas). En algunas realizaciones, la energía de cada electrón en el haz de electrones es de aproximadamente 0,3 MeV a aproximadamente 2,0 MeV (millones de electronvoltios), por ejemplo, de aproximadamente 0,5 MeV a aproximadamente 1,5 MeV, o de aproximadamente 0,7 MeV a aproximadamente 1,25 MeV.

La FIG. 11 muestra un diagrama de flujo de proceso 3000 que incluye diversas etapas en una secuencia de pretratamiento de materia prima de irradiación con haz de electrones. En la primera etapa 3010, se recibe un suministro de materia prima seca desde una fuente de alimentación. Tal como se ha descrito anteriormente, la materia prima seca de la fuente de alimentación puede preprocesarse antes del suministro a los dispositivos de irradiación con haz de electrones. Por ejemplo, si la materia prima se deriva de fuentes vegetales, ciertas partes del material vegetal pueden eliminarse antes de la recogida del material vegetal y/o antes de que el material vegetal sea suministrado por el dispositivo de transporte de materia prima. Como alternativa, o además, tal como se expresa en la etapa opcional 3020, la materia prima de biomasa puede someterse a procesamiento mecánico (por ejemplo, para reducir la longitud promedio de fibras en la materia prima) antes del suministro a los dispositivos de irradiación con haz de electrones.

En la etapa 3030, la materia prima seca se transfiere a un dispositivo de transporte de materia prima (por ejemplo, una cinta transportadora) y se distribuye de forma aproximadamente uniforme por volumen sobre la anchura de la sección transversal del dispositivo de transporte de materia prima. Esto puede conseguirse, por ejemplo, manualmente o induciendo un movimiento de vibración localizado en algún punto en el dispositivo de transporte de materia prima antes del procesamiento de irradiación con haz de electrones.

En algunas realizaciones, un sistema de mezcla introduce un agente químico 3045 en la materia prima en un proceso opcional 3040 que produce una suspensión espesa. La combinación de agua con la materia prima procesada en la etapa de mezcla 3040 crea una suspensión espesa de materia prima acuosa que puede transportarse a través de, por ejemplo, tuberías en lugar de usar, por ejemplo, una cinta transportadora.

La siguiente etapa 3050 es un bucle que abarca exponer la materia prima (en forma seca o de suspensión espesa) a radiación de haz de electrones a través de uno o más (digamos, N) dispositivos de irradiación con haz de electrones. La suspensión espesa de materia prima se mueve a través de cada una de los N "chorros" de haces de electrones en la etapa 3052. El movimiento puede ser a una velocidad continua a través de y entre los chorros, o puede haber una pausa a través de cada chorro, seguida por un movimiento brusco al próximo chorro. Una pequeña parte de la suspensión espesa de materia prima se expone a cada chorro durante un tiempo de exposición predeterminado en la etapa 3053.

Los dispositivos de irradiación con haces de electrones pueden ser adquiridos en Ion Beam Applications, Louvain-la-Neuve, Bélgica o Titan Corporation, San Diego, CA. Energías de electrón típicas pueden ser 1 MeV, 2 MeV, 4,5 MeV, 7,5 MeV o 10 MeV. Potencias típicas del dispositivo de irradiación con haces de electrones pueden ser 1 kW, 5 kW, 10 kW, 20 kW, 50 kW, 100 kW, 250 kW o 500 kW. La eficacia de la despolimerización de la suspensión de materia prima depende de la energía de electrón usada y de la dosis aplicada, mientras que el tiempo de exposición depende de la potencia y la dosis. Las dosis típicas pueden asumir valores de 1 kGy, 5 kGy, 10 kGy, 20 kGy, 50 kGy, 100 kGy o 200 kGy.

Las compensaciones al considerar las especificaciones de potencia del dispositivo de irradiación con haz de electrones incluyen el coste de operación, los costes de capital, la depreciación y la huella del dispositivo. Las compensaciones en la consideración de los niveles de dosis de exposición de la irradiación con haz de electrones serían los costes de energía y las preocupaciones sobre el medio ambiente, la seguridad y la salud (ESH). Normalmente, los generadores están alojados en una bóveda, por ejemplo, de plomo u hormigón. Las compensaciones al considerar la energía de los electrones incluyen los costes de energía; aquí, una energía de electrones inferior puede ser ventajosa para estimular la despolimerización de cierta suspensión espesa de materia prima (véase, por ejemplo, Bouchard, y col, Cellulose (2006) 13: 601-610).

Puede ser ventajoso proporcionar un doble paso de irradiación con haz de electrones para proporcionar un proceso de despolimerización más eficaz. Por ejemplo, el dispositivo de transporte de materia prima podría dirigir la materia prima (en forma seca o de suspensión) por debajo y en una dirección inversa a su dirección de transporte inicial. Los sistemas de doble paso pueden permitir que se procesen suspensiones de materia prima más espesas y pueden proporcionar una despolimerización más uniforme a través del espesor de la suspensión de materia prima.

El dispositivo de irradiación con haz de electrones puede producir un haz fijo o un haz de exploración. Un rayo de

exploración puede ser ventajoso con una gran longitud de barrido de exploración y altas velocidades de exploración, ya que esto reemplazaría eficazmente un ancho de haz grande y fijo. Además, están disponibles anchuras de barrido disponibles de 0,5 m, 1 m, 2 m o más.

- 5 Una vez que una porción de la suspensión espesa de materia prima ha sido transportada a través de los N dispositivos de irradiación con haz de electrones, puede ser necesario en algunas realizaciones, como en la etapa 3060, separar mecánicamente los componentes líquidos y sólidos de la suspensión espesa de materia prima. En estas realizaciones, una parte líquida de la suspensión espesa de materia prima se filtra para partículas sólidas residuales y se recicla de nuevo a la etapa de preparación de la suspensión 3040. A continuación, se hace avanzar
- 10 una parte sólida de la suspensión espesa de materia prima a la siguiente etapa 3070 de procesamiento mediante el dispositivo de transporte de materia prima. En otras realizaciones, la materia prima se mantiene en forma de suspensión espesa para un procesamiento posterior.

Dosis

- 15 En algunas realizaciones, se efectúa la irradiación hasta que el material recibe una dosis de al menos 0,05 Mrad, por ejemplo, al menos 0,1, 0,25, 1,0, 2,5, 5,0 o 10,0 Mrad. En algunas realizaciones, se efectúa la irradiación hasta que el material recibe una dosis de entre 1,0 Mrad y 6,0 Mrad, por ejemplo, entre 1,5 Mrad y 4,0 Mrad. En otras realizaciones, la irradiación se realiza a una dosis de entre aproximadamente 0,1 Mrad y aproximadamente 10
- 20 MRad, por ejemplo, entre aproximadamente 0,25 MRad y aproximadamente 9 MRad, entre aproximadamente 0,5 MRad y aproximadamente 7,5 MRad, o entre aproximadamente 0,75 MRad y aproximadamente 5 MRad.

En algunas realizaciones, la irradiación se realiza con una tasa de dosificación de entre 5,0 y 1500,0 kilorad/hora, por ejemplo, entre 10,0 y 750,0 kilorad/hora o entre 50,0 y 350,0 kilorad/hora.

- 25 En algunas realizaciones, las muestras pueden tratarse, en cualquier orden con un rayo de electrones seguido de radiación gamma y luz UV que tiene longitudes de onda de aproximadamente 100 nm a aproximadamente 280 nm. En algunas realizaciones, las muestras se tratan con un haz de electrones, radiación gamma y luz UV energética.
- 30 En un ejemplo del uso de radiación como pretratamiento, se pueden usar como materia prima cajas de zumo de medio galón hechas de cartón Kraft blanco policubierto no impreso que tiene una densidad aparente de 20 lb/pie³. Las cajas de cartón se pliegan planas y a continuación se alimentan en una secuencia de tres trenes de desmenuzadora-cizalladora dispuestas en serie con la salida de la primera cizalladora alimentada como entrada a la
- 35 segunda desmenuzadora y la salida desde la segunda cizalladora alimentada como entrada a la tercera desmenuzadora. El material fibroso producido por el tren de desmenuzadora-cizalladora se puede pulverizar con agua y procesar a través de un molino para gránulos que funciona a temperatura ambiente. Los gránulos densificados pueden colocarse en una ampolla de vidrio que se evacua a alto vacío y luego se rellena con gas argón. La ampolla se sella en argón. Como alternativa, en otro ejemplo, la ampolla se sella en una atmósfera de aire. Los gránulos en la ampolla se irradian con radiación gamma durante aproximadamente 3 horas a una tasa de
- 40 dosificación de aproximadamente 1 Mrad por hora para proporcionar un material irradiado en el que la celulosa tiene un peso molecular menor que el material de partida.

Aditivos para potenciar la degradación del peso molecular durante la irradiación

- 45 En algunas realizaciones, antes de la irradiación, se pueden añadir diversos materiales, por ejemplo, sólidos o líquidos, a la biomasa para potenciar la reducción del peso molecular. En aquellos aspectos en los que se utiliza un líquido, el líquido puede estar en contacto con las superficies externas de la biomasa y/o el líquido puede estar en partes interiores de la biomasa, por ejemplo, infundido en la biomasa.
- 50 Por ejemplo, el material puede ser una base neutra débil, tal como alanina, amoníaco, mezcla de amoníaco/agua, por ejemplo, 25 por ciento en peso de amoníaco en agua, agua, metilamina, dimetilamina, trimetilamina, piridina o una base aniónica, tal como una sal de ácido acético (por ejemplo, acetato de sodio), carbonato de sodio, bicarbonato de sodio o una sal de un ion de sulfuro de hidrógeno (por ejemplo, hidrosulfuro de sodio).
- 55 Como alternativa, el material puede ser un ácido débil neutro, tal como ácido fórmico, ácido acético, ácido tricloroacético, agua, sulfuro de hidrógeno o un ácido catiónico, tal como una sal de amonio.

Inactivación y funcionalización controlada de la biomasa

- 60 Después del tratamiento con una o más de una radiación ionizante que es radiación por haz de electrones,

cualquiera de los materiales que contienen carbohidratos o mezclas descritas en la presente memoria pueden volverse ionizadas; es decir, estos incluyen radicales a niveles que son detectables con un espectrómetro de resonancia de espín electrónico. El límite actual de detección de los radicales es de 10^{14} espines a temperatura ambiente. Después de la ionización, cualquier material de biomasa que haya sido ionizado se puede inactivar para reducir el nivel de radicales en la biomasa ionizada, por ejemplo, de tal forma que los radicales ya no sean detectables con el espectrómetro de resonancia de espín electrónico. Los radicales se inactivan utilizando un gas que reacciona con (inactiva) los radicales. El uso de un gas para, al menos, ayudar a la inactivación de los radicales puede usarse para funcionalizar la biomasa ionizada con una cantidad y un tipo deseados de grupos funcionales, tales como grupos ácido carboxílico, grupos enol, grupos aldehído, grupos nitro, grupos nitrilo, grupos amino, grupos alquilamino, grupos alquilo, grupos cloroalquilo o grupos clorofluoroalquilo. En algunos casos, dicha inactivación puede mejorar la estabilidad de algunos de los materiales de biomasa ionizados. Por ejemplo, la inactivación puede mejorar la resistencia de la biomasa a la oxidación. La funcionalización por inactivación también puede mejorar la solubilidad de cualquier biomasa descrita en la presente memoria, puede mejorar su estabilidad térmica y puede mejorar la utilización del material mediante diversos microorganismos. Por ejemplo, los grupos funcionales impartidos al material de biomasa por la inactivación pueden actuar como sitios receptores para la unión por microorganismos, por ejemplo, para mejorar la hidrólisis de la celulosa por diversos microorganismos.

La FIG. 11A ilustra el cambio de una estructura molecular y/o supramolecular de una materia prima de biomasa pretratando la materia prima de biomasa con radiación ionizante, tal como con electrones o iones de suficiente energía para ionizar la materia prima de biomasa, para proporcionar un primer nivel de radicales. Tal como se muestra en la FIG. 11A, si la biomasa ionizada permanece en la atmósfera, se oxidará, hasta tal punto que los grupos de ácido carboxílico se generan por reacción con el oxígeno atmosférico. En algunos aspectos con algunos materiales, dicha oxidación se desea debido a que puede ayudar en la descomposición adicional en peso molecular de la biomasa que contiene hidratos de carbono, y los grupos de oxidación, por ejemplo, grupos ácido carboxílico pueden ser útiles para solubilidad y utilización de microorganismos en algunos aspectos. Sin embargo, dado que los radicales pueden "vivir" durante algún tiempo después de la irradiación, por ejemplo, más de 1 día, 5 días, 30 días, 3 meses, 6 meses o incluso más de 1 año, las propiedades de los materiales pueden seguir cambiando a lo largo del tiempo, lo que, en algunos aspectos, puede ser deseable. La detección de radicales en muestras irradiadas por espectroscopía de resonancia de espín electrónico y la vida útil de los radicales en tales muestras se analiza en Bartolotta y col., *Physics in Medicine and Biology*, 46 (2001), 461-471 y en Bartolotta y col., *Radiation Protection Dosimetry*, Vol. 84, N.º 1-4, págs. 293-296 (1999). Tal como se muestra en la FIG. 11A, la biomasa ionizada puede inactivarse para funcionalizar y/o estabilizar la biomasa ionizada. En cualquier punto, por ejemplo, cuando el material está "vivo", "parcialmente vivo" o totalmente inactivado, la biomasa pretratada puede convertirse en un producto, por ejemplo, un combustible, un alimento o un material compuesto.

La inactivación incluye poner en contacto la biomasa con un gas capaz de reaccionar con los radicales, que es acetileno o una mezcla de acetileno en nitrógeno, etileno, etilenos clorados o clorofluoroetilenos, propileno o mezclas de estos gases.

En algunas realizaciones, después de la inactivación, cualquiera de los materiales ionizados inactivados descritos en la presente memoria, se puede tratar adicionalmente con uno o más de radiación, tal como radiación ionizante o no ionizante, sonicación, pirólisis y oxidación para un cambio adicional de estructura molecular y/o supramolecular.

Exposición a haz de partículas en fluidos

En algunos casos, los materiales celulósicos o lignocelulósicos pueden exponerse a un haz de partículas en presencia de uno o más fluidos adicionales (por ejemplo, gases y/o líquidos). La exposición de un material a un haz de partículas en presencia de uno o más fluidos adicionales puede aumentar la eficacia del tratamiento.

En algunas realizaciones, el material se expone a un haz de partículas en presencia de un fluido tal como aire. Las partículas aceleradas en uno cualquiera o más de los tipos de aceleradores divulgados en la presente memoria (u otro tipo de acelerador) se acoplan fuera del acelerador a través de un puerto de salida (por ejemplo, una membrana fina, tal como una lámina de metal), pasan a través de un volumen de espacio ocupados por el fluido, y luego son incidentes en el material. Además de tratar directamente el material, algunas de las partículas generan especies químicas adicionales interactuando con partículas fluidas (por ejemplo, iones y/o radicales generados a partir de diversos constituyentes del aire, tales como ozono y óxidos de nitrógeno). Estas especies químicas generadas también pueden interactuar con el material y pueden actuar como iniciadores de una variedad de reacciones de ruptura de enlaces químicos en el material. Por ejemplo, cualquier oxidante producido puede oxidar el material, lo que puede dar como resultado la reducción del peso molecular.

En ciertas realizaciones, pueden introducirse selectivamente fluidos adicionales en la trayectoria de un haz de partículas antes de que el haz incida sobre el material. Tal como se ha descrito anteriormente, las reacciones entre las partículas del haz y las partículas de los fluidos introducidos pueden generar especies químicas adicionales, que reaccionan con el material y pueden ayudar a funcionalizar el material, y/o alterar selectivamente de forma selectiva ciertas propiedades del material. El uno o más fluidos adicionales pueden dirigirse a la trayectoria del haz desde un tubo de suministro, por ejemplo. La dirección y el caudal de los fluidos que se introducen se pueden seleccionar de acuerdo con la tasa de exposición y/o dirección deseadas para controlar la eficacia del tratamiento global, incluidos los efectos que resultan del tratamiento basado en partículas y los efectos que se deben a la interacción de especies generadas dinámicamente a partir del fluido introducido con el material. Además del aire, los fluidos ejemplares que se pueden introducir en el haz de iones incluyen oxígeno, nitrógeno, uno o más gases nobles, uno o más halógenos e hidrógeno.

Irradiación de materiales de biomasa de baja densidad aparente y enfriamiento de biomasa irradiada

15 Durante el tratamiento de materiales de biomasa con radiación ionizante, especialmente a altas tasas de dosificación, tales como a tasas superiores a 0,15 Mrad/s, por ejemplo, 0,25 Mrad/s, 0,35 Mrad/s, 0,5 Mrad/s, 0,75 Mrad/s o incluso más de 1 Mrad/s, los materiales de biomasa pueden retener cantidades significativas de calor, de modo que la temperatura de los materiales de biomasa se eleve. Mientras que temperaturas más altas pueden, en algunas realizaciones, ser ventajosas, por ejemplo, cuando se desea una velocidad de reacción más rápida, es ventajoso controlar el calentamiento de la biomasa para conservar el control sobre las reacciones químicas iniciadas por la radiación ionizante, tales como la reticulación, escisión de cadena y/o injerto, por ejemplo, para mantener el control del proceso. Los materiales de baja densidad aparente, tales como aquellos que tienen una densidad aparente de menos de aproximadamente 0,4 g/cm³, por ejemplo, menos de aproximadamente 0,35, 0,25 o menos aproximadamente 0,15 g / cm³, especialmente cuando se combinan con materiales que tienen secciones transversales finas, como las fibras que tienen dimensiones transversales pequeñas, generalmente son más fáciles de enfriar. Además, los fotones y partículas generalmente pueden penetrar más adentro y a través de materiales que tienen una densidad aparente relativamente baja, lo que puede permitir el procesamiento de mayores volúmenes de materiales a tasas más altas, y pueden permitir el uso de fotones y partículas que tienen energías más bajas, por ejemplo, 0,25 MeV, 0,5 MeV, 0,75 MeV o 1,0 MeV, lo que puede reducir los requisitos de protección de seguridad.

30 Muchos de los materiales de biomasa descritos en la presente memoria pueden procesarse en uno o más de los sistemas mostrados en las FIG. 11B, 11C, 11D y 11E, que se describen a continuación. Los sistemas mostrados permiten que uno o más tipos de radiación ionizante, tales como electrones relativistas o electrones en combinación con rayos X, se apliquen a materiales de biomasa de baja densidad aparente a altas tasas de dosificación, tal como a una tasa mayor que 1,0, 1,5, 2,5 Mrad/s o incluso más de aproximadamente 5,0 Mrad/s, y luego para permitir el enfriamiento de la biomasa antes de aplicar la radiación para una segunda, tercera, cuarta, quinta, sexta, séptima, octava, novena o incluso una décima vez.

Por ejemplo, en un procedimiento para cambiar una estructura molecular y/o supramolecular de una materia prima de biomasa, la biomasa se pretrata a una primera temperatura con electrones durante un tiempo suficiente y/o una dosis suficiente para elevar la materia prima de biomasa a una segunda temperatura más alta que la primera temperatura. La biomasa pretratada se enfría luego a una tercera temperatura por debajo de la segunda temperatura. Finalmente, si se desea, la biomasa enfriada se puede tratar una o más veces con radiación, por ejemplo, con radiación ionizante. Si se desea, se puede aplicar enfriamiento a la biomasa después y/o durante cada tratamiento de radiación.

45 La materia prima de biomasa puede prepararse físicamente tal como se ha descrito anteriormente, por ejemplo, reduciendo una o más dimensiones de trozos individuales de la materia prima de biomasa para que la materia prima pueda procesarse más eficientemente, por ejemplo, enfriarse más fácilmente y/o ser penetrada más fácilmente por una radiación ionizante.

50 En algunas implementaciones, la radiación ionizante se aplica a una dosis total de menos de 25 Mrad o menos de 10 Mrad, tal como menos de 5 Mrad o menos de 2,5 Mrad, y a una velocidad de más de 0,25 Mrad por segundo, tal como más de 0,5, 0,75 o más de 1,0 Mrad/s, antes de enfriar la biomasa.

55 El pretratamiento de la materia prima de biomasa con radiación ionizante se puede realizar a medida que la materia prima de biomasa es transportada neumáticamente en un fluido, tal como en un gas, por ejemplo, nitrógeno o aire. Para ayudar en la descomposición y/o funcionalización del peso molecular de los materiales, el gas se puede saturar con cualquier agente de hinchamiento descrito en la presente memoria y/o vapor de agua. Por ejemplo, puede utilizarse vapor de agua ácida. Para ayudar en la descomposición del peso molecular, el agua puede acidificarse con un ácido orgánico, tal como ácido fórmico o acético, o un ácido mineral, como ácido sulfúrico o clorhídrico.

El pretratamiento de la materia prima de biomasa con radiación ionizante puede realizarse a medida que la materia prima de biomasa cae bajo la influencia de la gravedad. Este procedimiento puede reducir eficazmente la densidad aparente de la materia prima de biomasa a medida que se procesa y puede ayudar al enfriamiento de la materia prima de biomasa. Por ejemplo, la biomasa puede ser transportada desde una primera cinta a una primera altura sobre el suelo y luego puede ser capturada por una segunda cinta a un segundo nivel por encima del suelo más bajo que el primer nivel. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el borde posterior de la primera cinta y el borde delantero de la segunda cinta definen un espacio. Ventajosamente, la radiación ionizante que es un haz de electrones, se puede aplicar en el espacio para evitar daños al sistema de transporte de biomasa.

El enfriamiento de la biomasa puede incluir poner en contacto la biomasa con un fluido, tal como un gas, a una temperatura inferior a la primera o segunda temperatura, tal como nitrógeno gaseoso a o aproximadamente a 77 K. Puede utilizarse incluso agua, tal como agua a temperatura inferior a la temperatura ambiente nominal (por ejemplo, 25 grados Celsius).

A menudo ventajosamente, la materia prima de biomasa tiene fibras internas y, antes de la irradiación con la radiación ionizante, la materia prima de biomasa se ha cizallado en una medida en que sus fibras internas están sustancialmente expuestas. Este cizallamiento puede proporcionar un material de baja densidad aparente que tiene pequeñas dimensiones de sección transversal, lo que puede ayudar a la descomposición y/o funcionalización de la biomasa. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la biomasa es o incluye fibras discretas y/o partículas que tienen una dimensión máxima de no más de aproximadamente 0,5 mm, tal como no más de aproximadamente 0,25 mm, no más de aproximadamente 0,1 mm o no más de aproximadamente 0,05 mm.

En algunas realizaciones, la materia prima de biomasa a la que se aplica la radiación ionizante tiene una densidad aparente de menos de aproximadamente $0,35 \text{ g/cm}^3$, tal como menos de aproximadamente 0,3, 0,25, 0,20 o menos de aproximadamente $0,15 \text{ g/cm}^3$ durante la aplicación de la radiación ionizante. En tales realizaciones, la materia prima de biomasa puede enfriarse, y luego se puede aplicar radiación ionizante a la biomasa enfriada. En algunas realizaciones ventajosas, la materia prima de biomasa es o incluye fibras discretas y/o partículas que tienen una dimensión máxima de no más de aproximadamente 0,5 mm, tal como no más de aproximadamente 0,25 mm, no más de aproximadamente 0,1 mm, no más de aproximadamente 0,05 mm o no más de aproximadamente 0,025 mm.

Las FIG. 11B y 11C muestran un dispositivo de generación, tratamiento, transporte e irradiación de material fibroso 1170 (blindaje no ilustrado en los dibujos). En funcionamiento, la hoja de papel 1173, por ejemplo, hoja de papel Kraft blanqueada y de desecho, se suministra desde un rollo 1172 y se proporciona a un aparato de fibrización 1174, tal como una cizalladora giratoria. La hoja 1173 se convierte en material fibroso 1112 y se suministra a una zona de carga de fibras 1180 mediante el transportador 1178. Si se desea, las fibras del material fibroso se pueden separar, por ejemplo, por tamizado, en fracciones que tienen diferentes relaciones L/D. En algunas realizaciones, el material fibroso 1112 generalmente de baja densidad aparente y, ventajosamente, de sección transversal fina, se suministra continuamente a la zona 1180; en otras realizaciones, el material fibroso se suministra en lotes. Un ventilador 1182 en el bucle 1184 está situado adyacente a la zona de carga de fibras 1180 y es capaz de mover un medio fluido, por ejemplo, aire, a una velocidad y volumen suficientes para hacer circular neumáticamente el material fibroso 1112 en la dirección indicada por la flecha 1188 a través del bucle 1184.

En algunas realizaciones, la velocidad del aire que viaja en el bucle es suficiente para dispersar uniformemente y transportar el material fibroso alrededor de todo el bucle 1184. En algunas realizaciones, la velocidad del flujo es mayor de 2.500 pies/minuto, por ejemplo, 5.000 pies/minuto, 6.000 pies/minuto o más, por ejemplo, 7.500 pies/minuto u 8.500 pies/minuto.

El material fibroso arrastrado 1112 que atraviesa el bucle pasa una zona de aplicación 1190, que forma parte del bucle 1184. Aquí se aplica cualquier aditivo deseado descrito en la presente memoria, tal como un líquido, tal como agua, que puede acidificarse o basificarse. En funcionamiento, la zona de aplicación 1190 aplica un aditivo, tal como una solución líquida 1196, al material fibroso circulante a través de boquillas 98, 99 y 11100. Cuando se aplica un líquido, las boquillas producen una pulverización o neblina atomizada, que impacta con las fibras a medida que las fibras pasan cerca de las boquillas. La válvula 11102 se acciona para controlar el flujo de líquido a las respectivas boquillas 1198, 1199 y 11100. Después de que se ha aplicado una cantidad deseada de aditivo, la válvula 11102 se cierra.

En algunas realizaciones, la zona de aplicación 1190 es de dos a cien pies de longitud o más, por ejemplo, 125 pies, 150 pies, 250 pies de longitud o más, por ejemplo, 500 pies de longitud. Las zonas de aplicación más largas permiten la aplicación de líquido durante un período de tiempo más prolongado durante el paso de material fibroso a

través de la zona de aplicación 1190. En algunas realizaciones, las boquillas están separadas, por ejemplo, de aproximadamente tres a aproximadamente cuatro pies, a lo largo del bucle 1184.

A medida que el material fibroso se mueve en el bucle 1184 y a través de la parte de irradiación del bucle 11107 que incluye un cuerno 11109 para suministrar radiación ionizante, se aplica radiación ionizante al material fibroso (no se muestra el blindaje).

A medida que el material fibroso irradiado se mueve alrededor del bucle 1184, se enfría por la acción de gases, tales como el aire, que circulan a altas velocidades en el bucle. El material se baña en gases reactivos, tales como el ozono y/o los óxidos de nitrógeno, que se producen por la acción de la radiación ionizante en los gases circulantes, tales como el aire. Después de pasar a través de la parte de irradiación 11107, se puede inyectar un fluido de refrigeración, tal como un líquido (por ejemplo, agua) o un gas, tal como nitrógeno líquido a 77 K, en el bucle 1184 para ayudar al enfriamiento del material fibroso. Este proceso puede repetirse más de una vez si se desea, por ejemplo, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 o más veces, por ejemplo, 15 veces, para administrar la dosis deseada al material fibroso. Mientras que, como se muestra, el eje largo de la bocina se encuentra a lo largo de la dirección del flujo, en algunas implementaciones, el eje largo del cuerno es transversal a la dirección del flujo. En algunas implementaciones, un haz de electrones se utiliza como fuente principal de radiación ionizante y rayos X como fuente secundaria de radiación ionizante. Los rayos X se pueden generar teniendo una diana de metal, tal como una diana de tántalo 11111, en el interior del bucle 1184 de manera que, cuando los electrones golpean la diana, se emiten rayos X.

Después de que se suministra una dosis deseada al material fibroso, el material fibroso puede retirarse del bucle 1184 a través de un separador 11112, que está conectado selectivamente al bucle 1184 por la sección 11114 y la válvula de compuerta 11116. Cuando se abre la válvula 11116, también se abre otra válvula para permitir que el aire entre en el bucle 1184 para compensar el aire que sale a través del separador 11112.

La FIG. 11D muestra un dispositivo de irradiación de material fibroso de lecho fluidizado 11121 con blindaje. El material fibroso en un fluido, tal como un gas, tal como aire a presión, se suministra a un recipiente de contención blindado 11123 a través de tuberías 11125 y a parte de lecho fluidizado blindado 11127. Corrientes a contracorriente 11131 de fluido, tal como un gas, y las corrientes transversales 11133 de fluido, tal como un gas, que pueden ser iguales o diferentes del fluido suministrado a contracorriente, se combinan para causar turbulencia en la parte de lecho. La radiación ionizante se aplica a la parte de lecho fluidizado cuando el material fibroso es transportado a través de la parte de lecho. Por ejemplo, tal como se muestra, se pueden utilizar tres haces de electrones de tres máquinas Rhodotron® 11135, 11136 y 11137. Ventajosamente, cada haz puede penetrar en el lecho fluidizado a una profundidad diferente y/o cada haz puede emitir electrones de una energía diferente, tal como 1, 3 y 5 MeV. A medida que el material fibroso irradiado se mueve a través del sistema, se enfría por la acción de gases, tales como el aire, que circula a altas velocidades en el sistema y se baña en gases reactivos, tales como el ozono y/o los óxidos de nitrógeno, que se producen a partir de la acción de la radiación ionizante en los gases circulantes, tales como el aire. Si se desea, el proceso se puede repetir un número deseado de veces hasta que el material fibroso haya recibido la dosis deseada. Mientras que el lecho fluidizado se ha ilustrado de manera que su eje largo sea horizontal con respecto al suelo, en otras implementaciones, el eje largo del lecho es perpendicular al suelo, de modo que el material fibroso caiga bajo la influencia de la gravedad.

La FIG. 11E muestra otro dispositivo de transporte e irradiación de material fibroso 11140 sin blindaje. El material fibroso 11144 se suministra desde un contenedor 11142 a un primer transportador 11150 en un primer nivel por encima del suelo y luego el material se transfiere a un segundo transportador 11152 a una altura inferior que el primer transportador. El borde posterior 11160 del primer transportador y el borde delantero 11161 del segundo transportador 11152 definen un espacio con una separación S. Por ejemplo, la separación S puede estar entre 4 pulgadas y aproximadamente 24 pulgadas. El material 11144 tiene suficiente impulso para caer libremente por gravedad y luego ser capturado por el segundo transportador 11152 sin caer en el espacio. Durante la caída libre, la radiación ionizante se aplica al material. Esta disposición puede ser ventajosa dado que es menos probable que la radiación ionizante dañe el sistema de transporte porque el sistema de transporte no entra en contacto directo con la radiación.

Después de que el material pasa a través de la parte de irradiación, se puede aplicar un fluido de refrigeración, tal como un líquido (por ejemplo, agua) o un gas, tal como nitrógeno líquido a 77 K, al material para ayudar al enfriamiento del material fibroso. Este proceso puede repetirse más de una vez si se desea, por ejemplo, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 o más veces, por ejemplo, 15 veces, para administrar la dosis deseada al material fibroso. Aunque, tal como se muestra, el eje largo del cuerno es transversal a la dirección del flujo del material, son posibles otras disposiciones del haz. En algunas implementaciones, un haz de electrones se utiliza como fuente principal de

radiación ionizante y rayos X como fuente secundaria de radiación ionizante. Los rayos X se pueden generar teniendo una diana de metal, tal como una diana de tántalo, en el espacio en el lado opuesto del material, de modo que a medida que los electrones pasan a través del material, golpeen la diana, generando rayos X.

5 Sonicación y otros procesos de ruptura de la biomasa.

Pueden usarse una o más secuencias de procesamiento por sonicación para procesar materia prima sin refinar de una amplia variedad de fuentes diferentes para extraer sustancias útiles de la materia prima, y para proporcionar material orgánico parcialmente degradado que funciona como entrada de etapas y/o secuencias de procesamiento adicionales. La sonicación puede reducir el peso molecular y/o la cristalinidad de la materia prima, tales como uno o más de cualquiera de los materiales de biomasa descritos en la presente memoria, por ejemplo, una o más fuentes de carbohidrato tales como materiales celulósicos o lignocelulósicos, o materiales amiláceos.

Con referencia de nuevo a la FIG. 8, en un procedimiento, se dispersa un primer material 2 que incluye celulosa que tiene un primer peso molecular promedio en número ($\bar{M}_{N1}$) en un medio, tal como agua, y se sonica y/o se cavita de otro modo, proporcionando un segundo material 3 que incluye celulosa que tiene un segundo peso molecular promedio en número ($\bar{M}_{N2}$) menor que el primer peso molecular promedio en número. El segundo material (o el primer y segundo materiales en ciertas realizaciones) puede combinarse con un microorganismo (por ejemplo, una bacteria o una levadura) que puede utilizar el segundo y/o primer material para producir un combustible 5 que es o incluye hidrógeno, un alcohol, un ácido orgánico, un hidrocarburo o mezclas de cualquiera de estos.

Puesto que el segundo material tiene celulosa que tiene un peso molecular reducido respecto al primer material, y en algunos aspectos una cristalinidad reducida también, el segundo material es generalmente más dispersable, hinchable y/o soluble en una solución que contiene el microorganismo, por ejemplo, a una concentración mayor de 10^6 microorganismos/ml. Estas propiedades hacen al segundo material 3 más susceptible al ataque químico, enzimático y/o microbiano respecto al primer material 2, lo que puede mejorar en gran medida la tasa de producción y/o el nivel de producción de un producto deseado, por ejemplo, etanol. La sonicación puede esterilizar también los materiales, pero no debería usarse mientras los microorganismos se supone que están vivos.

En algunas realizaciones, el segundo peso molecular promedio en número ($\bar{M}_{N2}$) es menor que el primer peso molecular promedio en número ($\bar{M}_{N1}$) en más de aproximadamente un 10 por ciento, por ejemplo, un 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 60 por ciento o incluso más de aproximadamente un 75 por ciento.

En algunos aspectos, el segundo material tiene celulosa que tiene una cristalinidad ($\bar{C}_2$) que es menor que la cristalinidad ($\bar{C}_1$) de la celulosa del primer material. Por ejemplo, ($\bar{C}_2$) puede ser menor que ($\bar{C}_1$) en más de aproximadamente el 10 por ciento, por ejemplo, 15, 20, 25, 30, 35, 40, o incluso más de aproximadamente el 50 por ciento.

En algunas realizaciones, el índice de cristalinidad de partida (antes de la sonicación) es de aproximadamente el 40 a aproximadamente el 87,5 por ciento, por ejemplo, de aproximadamente el 50 a aproximadamente el 75 por ciento o de aproximadamente el 60 a aproximadamente el 70 por ciento, y el índice de cristalinidad después de la sonicación es de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 50 por ciento, por ejemplo, de aproximadamente el 15 a aproximadamente el 45 por ciento o de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 40 por ciento. Sin embargo, en ciertas realizaciones, por ejemplo, después de sonicación extensa, es posible tener un índice de cristalinidad menor de un 5 por ciento. En algunas realizaciones, el material después de la sonicación es sustancialmente amorfo.

En algunas realizaciones, el peso molecular promedio en número de partida (antes de la sonicación) es de aproximadamente 200.000 a aproximadamente 3.200.000, por ejemplo, de aproximadamente 250.000 a aproximadamente 700.000, y el peso molecular promedio en número después de la sonicación es de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 200.000, por ejemplo, de aproximadamente 60.000 a aproximadamente 150.000 o de aproximadamente 70.000 a aproximadamente 125.000. Sin embargo, en algunas realizaciones, por ejemplo, después de una sonicación extensa, es posible tener un peso molecular promedio en número de menos de aproximadamente 10.000 o incluso de menos de aproximadamente 5.000.

En algunas realizaciones, el segundo material puede tener un nivel de oxidación ($\bar{O}_2$) que es mayor que el nivel de oxidación ($\bar{O}_1$) del primer material. Un mayor nivel de oxidación del material puede ayudar a su dispersabilidad, hinchabilidad y/o solubilidad, mejorando además la susceptibilidad del material al ataque químico, enzimático o biológico. En algunas realizaciones, para aumentar el nivel de oxidación del segundo material respecto al primer material, se efectúa la sonicación en un medio oxidante, produciendo un segundo material que está más oxidado

que el primer material. Por ejemplo, el segundo material puede tener más grupos hidroxilo, grupos aldehído, grupos cetona, grupos éster o grupos ácido carboxílico, lo que aumenta su hidrofiliidad.

En algunas realizaciones, el medio de sonicación es un medio acuoso. Si se desea, el medio puede incluir un oxidante tal como un peróxido (por ejemplo, peróxido de hidrógeno), un agente dispersante y/o un tampón. Los ejemplos de agentes dispersantes incluyen agentes dispersantes iónicos, por ejemplo, laurilsulfato de sodio, y agentes dispersantes no iónicos, por ejemplo, polietilenglicol.

En otras realizaciones, el medio de sonicación es no acuoso. Por ejemplo, la sonicación puede realizarse en un hidrocarburo, por ejemplo, tolueno o heptano, un éter, por ejemplo, dietiléter o tetrahidrofurano, o incluso en un gas licuado tal como argón, xenón o nitrógeno.

Sin desear estar ligado a ninguna teoría particular, se cree que la sonicación rompe enlaces en la celulosa creando burbujas en el medio que contiene la celulosa, que crecen y luego estallan violentamente. Durante el estallido de la burbuja, que puede tener lugar en menos de un nanosegundo, la fuerza de implosión aumenta la temperatura local dentro de la burbuja a aproximadamente 5100 K (incluso más alta en algún caso, véase, por ejemplo, Suslick y col., Nature 434, 52-55) y genera presiones de varios cientos de atmósferas a más de 1000 atmósferas o más. Son estas elevadas temperaturas y presiones las que rompen los enlaces. Además, sin desear estar ligado a ninguna teoría particular, se cree que la cristalinidad reducida surge, al menos en parte, de las velocidades de enfriamiento extremadamente altas durante el estallido de las burbujas, que pueden ser mayores de aproximadamente 10^{11} K/segundo. Las altas velocidades de enfriamiento generalmente no permiten que la celulosa se organice y cristalice, dando como resultados materiales que tienen cristalinidad reducida. Sistemas ultrasónicos y sonoquímica se describen en, por ejemplo, Olli y col., patente de Estados Unidos N.º 5.766.764; Roberts, patente de Estados Unidos N.º 5.828.156; Mason, Chemistry with Ultrasound, Elsevier, Oxford, (1990); Suslick (editor), Ultrasound: its Chemical, Physical and Biological Effects, VCH, Weinheim, (1988); Price, "Current Trends in Sonochemistry" Royal Society of Chemistry, Cambridge, (1992); Suslick y col., Ann. Rev. Mater. Sci. 29, 295, (1999); Suslick y col., Nature 353, 414 (1991); Hiller y col., Phys. Rev. Lett. 69, 1182 (1992); Barber y col., Nature, 352, 414 (1991); Suslick y col., J. Am. Chem. Soc., 108, 5641 (1986); Tang y col., Chem. Comm., 2119 (2000); Wang y col., Advanced Mater., 12, 1137 (2000); Landau y col., J. of Catalysis, 201, 22 (2001); Perkas y col., Chem. Comm., 988 (2001); Nikitenko y col., Angew. Chem. Inter. Ed. (Diciembre de 2001); Shafi y col., J. Phys. Chem B 103, 3358 (1999); Avivi y col., J. Amer. Chem. Soc. 121, 4196 (1999); y Avivi y col., J. Amer. Chem. Soc. 122, 4331 (2000).

Sistemas de sonicación

La FIG. 12 muestra un sistema general en el que una corriente de material celulósico 1210 se mezcla con una corriente de agua 1212 en un depósito 1214 para formar una corriente de proceso 1216. Una primera bomba 1218 extrae la corriente de proceso 1216 del depósito 1214 y la envía hacia una celda de flujo 1224. El transductor ultrasónico 1226 transmite energía ultrasónica a la corriente de proceso 1216 a medida que la corriente de proceso fluye a través de la celda de flujo 1224. Una segunda bomba 1230 extrae la corriente de proceso 1216 de la celda de flujo 1224 y la envía hacia el procesamiento posterior.

El depósito 1214 incluye una primera toma 1232 y una segunda toma 1234 en comunicación fluida con un volumen 1236. Un transportador (no mostrado) suministra la corriente de material celulósico 1210 al depósito 1214 a través de la primera toma 1232. La corriente de agua 1212 entra en el depósito 1214 a través de la segunda toma 1234. En algunas realizaciones, la corriente de agua 1212 entra en el volumen 1236 a lo largo de una tangente que establece un flujo turbulento dentro del volumen 1236. En ciertas realizaciones, la corriente de material celulósico 1210 y la corriente de agua 1212 pueden introducirse en el volumen 1236 a lo largo de ejes opuestos para mejorar la mezcla dentro del volumen.

La válvula 1238 controla el flujo de la corriente de agua 1212 a través de la segunda toma 1232 para producir una relación deseada de material celulósico respecto a agua (por ejemplo, aproximadamente un 10% de material celulósico, peso por volumen). Por ejemplo, 2000 toneladas/día de material celulósico se pueden combinar con de 1 millón a 1,5 millones de galones/día, por ejemplo, 1,25 millones de galones/día de agua.

La mezcla de material celulósico y agua en el depósito 1214 está controlada mediante el tamaño del volumen 1236 y los caudales de material celulósico y agua en el interior del volumen. En algunas realizaciones, el volumen 1236 se dimensiona para crear un tiempo de residencia de mezcla mínimo para el material celulósico y el agua. Por ejemplo, cuando 2000 toneladas/día de material celulósico y 1,25 millones de galones/día de agua fluyen a través del depósito 1214, el volumen 1236 puede ser de aproximadamente 32.000 galones para producir un tiempo de residencia de mezcla mínimo de aproximadamente 15 minutos.

El depósito 1214 incluye un mezclador 1240 en comunicación fluida con el volumen 1236. El mezclador 1240 agita el contenido del volumen 1236 para dispersar el material celulósico a través del agua en el volumen. Por ejemplo, el mezclador 1240 puede ser una paleta giratoria dispuesta en el depósito 1214. En algunas realizaciones, el mezclador 1240 dispersa el material celulósico de manera sustancialmente uniforme a través del agua.

El depósito 1214 incluye además una salida 1242 en comunicación fluida con el volumen 1236 y la corriente de proceso 1216. La mezcla de material celulósico y agua en el volumen 1236 sale del depósito 1214 por la salida 1242. La salida 1242 está dispuesta cerca del fondo del depósito 1214 para permitir a la gravedad extraer la mezcla de material celulósico y agua del depósito 1214 y enviarla hacia la corriente de proceso 1216.

La primera bomba 1218 (por ejemplo, cualquiera de varias bombas de vórtice impelente empotradas fabricadas por Essco Pumps & Controls, Los Ángeles, California) mueve el contenido de la corriente de proceso 1216 hacia la celda de flujo 1224. En algunas realizaciones, la primera bomba 1218 agita el contenido de la corriente de proceso 1216 de manera que la mezcla de material celulósico y agua sea sustancialmente uniforme en la toma 1220 de la celda de flujo 1224. Por ejemplo, la primera bomba 1218 agita la corriente de proceso 1216 para crear un flujo turbulento que persiste a lo largo de la corriente de proceso entre la primera bomba y la toma 1220 de la celda de flujo 1224.

La celda de flujo 1224 incluye un volumen del reactor 1244 en comunicación fluida con la entrada 1220 y la salida 1222. En algunas realizaciones, el volumen del reactor 1244 es un tubo de acero inoxidable capaz de resistir presiones elevadas (por ejemplo, 10 bares). Además, o como alternativa, el volumen del reactor 1244 incluye una sección transversal rectangular.

La celda de flujo 1224 incluye además un intercambiador de calor 1246 en comunicación térmica con al menos una parte del volumen del reactor 1244. El fluido de enfriamiento 1248 (por ejemplo, agua) fluye al interior del intercambiador de calor 1246 y absorbe calor generado cuando la corriente de proceso 1216 se sonica en el volumen del reactor 1244. En algunas realizaciones, el caudal y/o la temperatura del fluido de enfriamiento 1248 en el intercambiador de calor 1246 se controla para mantener una temperatura aproximadamente constante en el volumen del reactor 1244. En algunas realizaciones, la temperatura del volumen del reactor 1244 se mantiene entre 20 y 50 °C, por ejemplo, 25, 30, 35, 40 o 45 °C. Adicionalmente o como alternativa, el calor transferido al fluido de enfriamiento 1248 desde el volumen del reactor 1244 puede usarse en otras partes del proceso global.

Una sección adaptadora 1226 crea comunicación fluida entre el volumen del reactor 1244 y un reforzador 1250 acoplado (por ejemplo, acoplado mecánicamente utilizando una brida) al transductor ultrasónico 1226. Por ejemplo, la sección adaptadora 1226 puede incluir un conjunto de brida y junta tórica dispuestos para crear una conexión hermética a fugas entre el volumen del reactor 1244 y el reforzador 1250. En algunas realizaciones, el transductor ultrasónico 1226 es un transductor ultrasónico de alta potencia fabricado por Hielscher Ultrasonics de Teltow, Alemania.

En funcionamiento, un generador 1252 suministra electricidad al transductor ultrasónico 1252. El transductor ultrasónico 1226 incluye un elemento piezoeléctrico que convierte la energía eléctrica en sonido en el intervalo ultrasónico. En algunas realizaciones, los materiales son sometidos a ultrasonidos usando sonido que tiene una frecuencia de aproximadamente 16 kHz a aproximadamente 110 kHz, por ejemplo, de aproximadamente 18 kHz a aproximadamente 75 kHz o de aproximadamente 20 kHz a aproximadamente 40 kHz. (por ejemplo, sonido que tiene una frecuencia de 20 kHz a 40 kHz). En algunas implementaciones, la sonicación se realiza, por ejemplo, a una frecuencia de entre aproximadamente 15 kHz y aproximadamente 25 kHz, tal como entre aproximadamente 18 kHz y 22 kHz. En realizaciones específicas, la sonicación puede realizarse utilizando un cuerno de 1 KW o más grande, por ejemplo, un cuerno de 2, 3, 4, 5 o incluso un cuerno de 10 KW.

La energía ultrasónica se suministra entonces al medio de trabajo a través del reforzador 1248. La energía ultrasónica que se desplaza a través del reforzador 1248 en el volumen del reactor 1244 crea una serie de compresiones y rarefacciones en la corriente de proceso 1216 con una intensidad suficiente para crear cavitación en la corriente de proceso 1216. La cavitación disgrega el material celulósico dispersado en la corriente de proceso 1216. La cavitación también produce radicales libres en el agua de la corriente de proceso 1216. Estos radicales libres actúan para romper adicionalmente el material celulósico en la corriente de proceso 1216.

En general, de 5 a 4000 MJ/m³, por ejemplo, 10, 25, 50, 100, 250, 500, 750, 1000, 2000 o 3000 MJ/m³ de energía ultrasónica se aplica a la corriente de proceso 16 que fluye a un caudal de aproximadamente 0,2 m³/s (aproximadamente 3200 galones/min). Después de la exposición a energía ultrasónica en el volumen del reactor 1244, la corriente de proceso 1216 sale de la celda de flujo 1224 a través de la salida 1222. La segunda bomba

1230 mueve la corriente de proceso 1216 al procesamiento posterior (por ejemplo, cualquiera de varias bombas de vórtice impelente empotradas fabricadas por Essco Pumps & Controls, Los Angeles, California).

Aunque se han descrito ciertas realizaciones, son posibles otras realizaciones.

5 Como ejemplo, aunque la corriente de proceso 1216 se ha descrito como una trayectoria de flujo única, son posibles otras disposiciones. En algunas realizaciones, por ejemplo, la corriente de proceso 1216 incluye múltiples trayectorias de flujo paralelas (por ejemplo, que fluyen a un caudal de 10 galones/min). Además, o como alternativa, las múltiples trayectorias de flujo paralelas del flujo de proceso 1216 fluyen al interior de celdas de flujo
10 independientes y se sonicen en paralelo (por ejemplo, usando una pluralidad de transductores ultrasónicos de 16 kW).

Como otro ejemplo, aunque se ha descrito que un solo transductor ultrasónico 1226 está acoplado a la celda de flujo 1224, son posibles otras disposiciones. En algunas realizaciones, una pluralidad de transductores ultrasónicos 1226
15 están dispuestos en la celda de flujo 1224 (por ejemplo, pueden disponerse diez transductores ultrasónicos en una celda de flujo 1224). En algunas realizaciones, las ondas sonoras generadas por cada uno de la pluralidad de transductores ultrasónicos 1226 son temporizadas (por ejemplo, sincronizadas fuera de fase entre sí) para mejorar la cavitación que actúa sobre la corriente de proceso 1216.

20 Como otro ejemplo, aunque se ha descrito una sola celda de flujo 1224, son posibles otras disposiciones. En algunas realizaciones, la segunda bomba 1230 mueve la corriente de proceso a una segunda celda de flujo donde un segundo reforzador y un transductor ultrasónico sonicen adicionalmente la corriente de proceso 1216.

Como otro ejemplo más, aunque el volumen del reactor 1244 se ha descrito como un volumen cerrado, el volumen
25 del reactor 1244 está abierto a las condiciones ambientales en ciertas realizaciones. En tales realizaciones, el pretratamiento por sonicación puede realizarse de manera sustancialmente simultánea con otras técnicas de pretratamiento. Por ejemplo, la energía ultrasónica se puede aplicar a la corriente de proceso 1216 en el volumen del reactor 1244 mientras que los haces de electrones se introducen simultáneamente en la corriente de proceso 1216.

30 Como otro ejemplo, aunque se ha descrito un proceso de flujo continuo, son posibles otras disposiciones. En algunas realizaciones, la sonicación puede realizarse en un proceso por lotes. Por ejemplo, un volumen puede llenarse con una mezcla al 10% (peso por volumen) de material celulósico en agua y exponerse a un sonido con una intensidad de aproximadamente 50 W/cm² a aproximadamente 600 W/cm², por ejemplo, de aproximadamente 75 W/cm² a aproximadamente 300 W/cm² o de aproximadamente 95 W/cm² a aproximadamente 200 W/cm².

35 Adicionalmente o como alternativa, la mezcla en el volumen puede someterse a ultrasonidos de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 24 horas, por ejemplo, de aproximadamente 1,5 horas a aproximadamente 12 horas, o de aproximadamente 2 horas a aproximadamente 10 horas. En ciertas realizaciones, se sonica el material durante un tiempo predeterminado y se le permite reposar entonces durante un segundo tiempo predeterminado antes de sonicar de nuevo.

40 Con referencia ahora a la FIG. 13, en algunas realizaciones, dos transductores electroacústicos están acoplados mecánicamente a un solo cuerno. Tal como se muestra, un par de transductores piezoeléctricos 60 y 62 está acoplado a un cuerno de barra ranurada 64 por los respectivos cuernos de acoplamiento intermedios 70 y 72, siendo estos últimos también conocidos como cuernos de refuerzo. Las vibraciones mecánicas proporcionadas por los
45 transductores, que responden a la energía eléctrica de alta frecuencia aplicada a ellos, se transmiten a los cuernos de acoplamiento respectivos, que pueden estar contruidos para proporcionar una ganancia mecánica, tal como una relación de 1 a 1,2. Los cuernos están dotados de una brida de montaje respectiva 74 y 76 para soportar el conjunto de transductor y cuerno en una carcasa estacionaria.

50 Las vibraciones transmitidas desde los transductores a través de los cuernos de acoplamiento o de refuerzo se acoplan a la superficie de entrada 78 del cuerno y se transmiten a través del cuerno a la superficie de salida 80 dispuesta de forma opuesta, que, durante el funcionamiento, está en encaje forzado con una pieza de trabajo (no mostrada) a la que se le aplican las vibraciones.

55 La energía eléctrica de alta frecuencia proporcionada por el bloque de alimentación 82 se alimenta a cada uno de los transductores, conectados eléctricamente en paralelo, a través de un transformador de equilibrado 84 y un condensador conectado en serie respectivo 86 y 90, un condensador conectado en serie con la conexión eléctrica a cada uno de los transductores. El transformador de equilibrado se conoce también como "balun", que representa "unidad de equilibrado", por sus siglas en inglés. El transformador de equilibrado incluye un núcleo magnético 92 y un par de bobinados idénticos 94 y 96, también denominados bobinado primario y bobinado secundario, respectivamente.
60

En algunas realizaciones, los transductores incluyen transductores piezoeléctricos disponibles en el mercado, tales como los modelos 105 o 502 de Branson Ultrasonics Corporation, cada uno diseñado para funcionar a 20 kHz y una potencia nominal máxima de 3 kW. El voltaje energizante para proporcionar la máxima amplitud de movimiento en la superficie de salida del transductor es de 930 voltios rms. El flujo de corriente a través de un transductor puede variar entre cero y 3,5 amperios dependiendo de la impedancia de carga. A 930 voltios rms, el movimiento de salida es de aproximadamente 20 micrómetros. La diferencia máxima en el voltaje del terminal para la misma amplitud de movimiento, por lo tanto, puede ser de 186 voltios. Tal diferencia de voltaje puede dar lugar a grandes corrientes circulantes que fluyen entre los transductores. La unidad de equilibrado 430 garantiza un estado equilibrado al proporcionar un flujo de corriente igual a través de los transductores, eliminando así la posibilidad de corrientes circulantes. El tamaño de alambre de los bobinados debe seleccionarse para la corriente de carga completa indicada anteriormente y el voltaje máximo que aparece en una entrada de bobinado es de 93 voltios.

Aunque se ha descrito que el transductor ultrasónico 1226 incluye uno o más elementos activos piezoeléctricos para crear energía ultrasónica, son posibles otras disposiciones. En algunas realizaciones, el transductor ultrasónico 1226 incluye elementos activos hechos de otros tipos de materiales magnetostrictivos (por ejemplo, metales ferrosos). El diseño y funcionamiento de dicho transductor ultrasónico de alta potencia se describe en Hansen y col., patente de Estados Unidos N.º 6.624.539. En algunas realizaciones, la energía ultrasónica se transfiere a la corriente de proceso 16 a través de un sistema electrohidráulico.

Aunque se ha descrito que el transductor ultrasónico 1226 usa la respuesta electromagnética de materiales magnetostrictivos para producir energía ultrasónica, son posibles otras disposiciones. En algunas realizaciones, la energía acústica en forma de una onda de choque intensa se puede aplicar directamente a la corriente de proceso 16 usando una chispa subacuática. En algunas realizaciones, la energía ultrasónica se transfiere a la corriente de proceso 16 a través de un sistema termohidráulico. Por ejemplo, pueden producirse ondas acústicas de alta densidad de energía aplicando potencia a través de un volumen cerrado de electrolito, calentando de ese modo el volumen cerrado y produciendo un aumento de presión que se transmite posteriormente a través de un medio de propagación de sonido (por ejemplo, la corriente de proceso 1216). El diseño y funcionamiento de dicho transductor termohidráulico se describe en Hartmann y col., patente de Estados Unidos N.º 6.383.152.

Algunas realizaciones usan un dispositivo estator-rotor de alta frecuencia. Este tipo de dispositivo produce fuerzas de microcavitación de alto cizallamiento, que pueden disgregar la biomasa en contacto con tales fuerzas. Dos dispositivos de dispersión de estator de rotor de alta frecuencia disponibles en el mercado son los dispositivos SupratorTM fabricados por Krupp Industrietechnik GmbH y comercializados por Dorr-Oliver Deutschland GmbH de Connecticut, y los dispositivos DispaxTM fabricados y comercializados por Ika-Works, Inc. de Cincinnati, Ohio. El funcionamiento de dicho dispositivo de microcavitación se describe en Stuart, Patente de los Estados Unidos N.º 5.370.999.

En otra técnica de ruptura de biomasa, se aplica energía de microondas o radioondas a un material de biomasa tratado o no tratado, tal como un material lignocelulósico, de manera que el agua dentro del material de biomasa se vaporiza, pero en general, el material de biomasa sufre poco calentamiento generalizado. Por ejemplo, se puede aplicar una frecuencia de aproximadamente 10 MHz a aproximadamente 300.000 MHz al material de biomasa. En algunos casos, la energía de microondas o de radioondas se aplica en pulsos cortos, por ejemplo, que tienen una duración de menos de 0,1 segundos, por ejemplo, menos de 0,05 segundos, menos de 0,03 segundos, menos de 0,01 segundos o incluso menos, por ejemplo, de 0,005 segundos. Sin desear estar ligados a ninguna teoría particular, se cree que, cuando la energía de microondas o de radioondas se aplica de esta manera, el agua se vaporiza dentro del material de biomasa con fuerza explosiva, lo que rompe la lignina y la "despega" de la celulosa. Al mismo tiempo, dado que la aplicación de dicha energía no calienta el material a granel, la lignina no tiende a volver a aplicarse sobre la celulosa, lo que podría bloquear el acceso a la celulosa, por ejemplo, mediante una enzima o microbio. Muchas de las propiedades de la lignina son descritas por Carter Fox en una tesis titulada "Chemical and Thermal Characterization of Three Industrial Lignin and Their Corresponding Esters (mayo de 2006, Universidad de Idaho).

En otra técnica de ruptura de biomasa, material de biomasa tratado (por ejemplo, usando cualquier procedimiento de tratamiento descrito en la presente memoria) o no tratado se somete a un fluido comprimido caliente, tal como agua. En dicho procedimiento, la biomasa se coloca en un recipiente a presión que contiene un fluido, tal como agua, a una temperatura elevada, por ejemplo, por encima de 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170 o por encima de 180 °C. El recipiente a presión se coloca bajo presión de gas, como en argón, nitrógeno o aire, y luego se agita, por ejemplo, con una hélice de turbina de dos palas durante un período de tiempo, por ejemplo, 10 minutos, 20 minutos, 30 minutos, 45 minutos, 60 minutos o 90 minutos. En algunas realizaciones, la presión está

entre aproximadamente 500 psig y 2000 psig, por ejemplo, entre aproximadamente 650 psig y aproximadamente 1500 psig o entre aproximadamente 700 psig y aproximadamente 1200 psig. En algunas realizaciones, la temperatura está a 5 o 10°C por encima de una temperatura de transición vítrea para la lignina. Sin desear estar ligados a ninguna teoría particular, se cree que, cuando la temperatura está por encima de la temperatura de transición vítrea de la lignina, las condiciones en el recipiente hacen que la lignina se "despegue" de la celulosa, lo que hace que la celulosa esté más expuesta para la descomposición, por ejemplo, por una enzima.

En otra técnica de ruptura de biomasa, el material de biomasa tratado, por ejemplo, irradiado, o no tratado se suministra a una línea de contacto definida entre dos rodillos de presión contrarrotatorios, que pueden calentarse opcionalmente. La presión en la línea de contacto puede ajustarse mediante la cantidad de material de biomasa alimentado a la línea de contacto y la separación entre los rodillos de presión. En algunas realizaciones, la presión en la línea de contacto puede ser mayor que 1.000 psi por pulgada lineal, por ejemplo, mayor que 2.500 psi, mayor que 5.000 psi, mayor que 7.500 psi, mayor que 10.000 psi, o incluso mayor que 15.000 psi por pulgada lineal. En algunas realizaciones, los rodillos de presión funcionan a una temperatura elevada, por ejemplo, por encima de 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170 o por encima de 180 °C. En algunas realizaciones, los rodillos funcionan a una temperatura superior a la temperatura de transición vítrea de la lignina. Sin desear estar ligado a ninguna teoría particular, se cree que la presión y el calor en la línea de contacto pueden romper cualquier lignina del material de biomasa, haciendo que la celulosa sea más accesible y esté disponible para una enzima.

20 **Pirólisis**

Pueden usarse una o más secuencias de procesamiento por pirólisis para procesar materia prima sin refinar de una amplia variedad de fuentes diferentes para extraer sustancias útiles de la materia prima, y para proporcionar material orgánico parcialmente degradado que funciona como entrada de etapas y/o secuencias de procesamiento adicionales.

Con referencia al esquema general en la FIG. 8, se piroliza un primer material 2 que incluye celulosa que tiene un primer peso molecular promedio en número ($\overline{M}_{N1}$), por ejemplo, calentando el primer material en un horno de tubo para proporcionar un segundo material 3 que incluye celulosa que tiene un segundo peso molecular promedio en número ($\overline{M}_{N2}$) inferior al primer peso molecular promedio en número. El segundo material (o el primer y el segundo material en ciertas realizaciones) se combina o combinan con un microorganismo (por ejemplo, una bacteria o levadura) que puede utilizar el segundo y/o primer material para producir un combustible 5 que es o incluye hidrógeno, un alcohol (por ejemplo, etanol o butanol, tal como n-, sec- o terc-butanol), un ácido orgánico, un hidrocarburo o mezclas de cualquiera de estos.

Puesto que el segundo material tiene celulosa que tiene un peso molecular reducido respecto al primer material, y en algunos aspectos una cristalinidad reducida también, el segundo material es generalmente más dispersable, hinchable y/o soluble en una solución que contiene el microorganismo, por ejemplo, a una concentración mayor de 10^6 microorganismos/ml. Estas propiedades hacen al segundo material 3 más susceptible al ataque químico, enzimático y/o biológico respecto al primer material 2, lo que puede mejorar en gran medida la tasa de producción y/o el nivel de producción de un producto deseado, por ejemplo, etanol. La pirólisis puede esterilizar también el primer y segundo materiales.

En algunas realizaciones, el segundo peso molecular promedio en número ($\overline{M}_{N2}$) es menor que el primer peso molecular promedio en número ($\overline{M}_{N1}$) en más de aproximadamente un 10 por ciento, por ejemplo, un 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 60 por ciento o incluso más de aproximadamente un 75 por ciento.

En algunos aspectos, el segundo material tiene celulosa que tiene una cristalinidad ($\overline{C}_2$) que es menor que la cristalinidad ($\overline{C}_1$) de la celulosa del primer material. Por ejemplo, ($\overline{C}_2$) puede ser menor que ($\overline{C}_1$) en más de aproximadamente el 10 por ciento, por ejemplo, 15, 20, 25, 30, 35, 40, o incluso más de aproximadamente el 50 por ciento.

En algunas realizaciones, el índice de cristalinidad de partida (antes de la pirólisis) es de aproximadamente el 40 a aproximadamente el 87,5 por ciento, por ejemplo, de aproximadamente el 50 a aproximadamente el 75 por ciento o de aproximadamente el 60 a aproximadamente el 70 por ciento, y el índice de cristalinidad después de la pirólisis es de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 50 por ciento, por ejemplo, de aproximadamente el 15 a aproximadamente el 45 por ciento o de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 40 por ciento. Sin embargo, en ciertos aspectos, por ejemplo, después de pirólisis extensa, es posible tener un índice de cristalinidad menor de un 5 por ciento. En algunas realizaciones, el material después de la pirólisis es sustancialmente amorfo.

En algunas realizaciones, el peso molecular promedio en número de partida (antes de la pirólisis) es de aproximadamente 200.000 a aproximadamente 3.200.000, por ejemplo, de aproximadamente 250.000 a aproximadamente 1.000.000 de aproximadamente 250.000 a aproximadamente 700.000, y el peso molecular promedio en número después de la pirólisis es de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 200.000, por ejemplo, de aproximadamente 60.000 a aproximadamente 150.000 o de aproximadamente 70.000 a aproximadamente 125.000. Sin embargo, en algunas realizaciones, por ejemplo, después de una pirólisis extensa, es posible tener un peso molecular promedio en número de menos de aproximadamente 10.000 o incluso de menos de aproximadamente 5.000.

- 10 En algunas realizaciones, el segundo material puede tener un nivel de oxidación ($T\text{O}_2$) que es mayor que el nivel de oxidación ($T\text{O}_1$) del primer material. Un mayor nivel de oxidación del material puede ayudar a su dispersabilidad, hinchabilidad y/o solubilidad, mejorando además la susceptibilidad del material al ataque químico, enzimático o biológico. En algunas realizaciones, para aumentar el nivel de oxidación del segundo material respecto al primer material, se efectúa la pirólisis en un entorno oxidante, produciendo un segundo material que está más oxidado que el primer material. Por ejemplo, el segundo material puede tener más grupos hidroxilo, grupos aldehído, grupos cetona, grupos éster o grupos ácido carboxílico, lo que aumenta su hidrofilicidad.

En algunas realizaciones, la pirólisis de los materiales es continua. En otras realizaciones, se piroliza el material durante un tiempo predeterminado y se le permite enfriar entonces durante un segundo tiempo predeterminado antes de pirolizar de nuevo.

Sistemas de pirólisis

La FIG. 14 muestra un diagrama de flujo de proceso 6000 que incluye diversas etapas en un sistema de pretratamiento de materia prima pirolítico. En la primera etapa 6010 se recibe un suministro de materia prima seca desde una fuente de alimentación.

Tal como se ha descrito anteriormente, la materia prima seca de la fuente de alimentación puede preprocesarse antes del suministro a la cámara de pirólisis. Por ejemplo, si la materia prima se deriva de fuentes vegetales, ciertas partes del material vegetal pueden eliminarse antes de la recogida del material vegetal y/o antes de que el material vegetal sea suministrado por el dispositivo de transporte de materia prima. Como alternativa, o, además, la materia prima de biomasa puede someterse a procesamiento mecánico 6020 (por ejemplo, para reducir la longitud promedio de fibras en la materia prima) antes del suministro a la cámara de pirólisis.

Después del procesamiento mecánico, la materia prima se somete a una etapa de ajuste de la humedad 6030. La naturaleza de la etapa de ajuste de la humedad depende del contenido de humedad de la materia prima procesada mecánicamente. Normalmente, la pirólisis de la materia prima se produce de forma más eficiente cuando el contenido de humedad de la materia prima está entre aproximadamente el 10% y aproximadamente el 30% (por ejemplo, entre el 15% y el 25%) en peso de la materia prima. Si el contenido de humedad de la materia prima es mayor que aproximadamente el 40% en peso, la carga térmica adicional presentada por el contenido de agua de la materia prima aumenta el consumo de energía de las posteriores etapas de pirólisis.

En algunas realizaciones, si la materia prima tiene un contenido de humedad que es mayor que aproximadamente el 30% en peso, se puede mezclar materia prima más seca 6220, que tiene un bajo contenido de humedad, creando una mezcla de materia prima en la etapa 6030 con un contenido de humedad promedio que está dentro de los límites descritos anteriormente. En ciertas realizaciones, la materia prima con un alto contenido de humedad puede simplemente secarse dispersando la materia prima en un transportador en movimiento que cicla la materia prima a través de una unidad de calentamiento en línea. La unidad de calentamiento evapora una parte del agua presente en la materia prima.

En algunas realizaciones, si la materia prima de la etapa 6020 tiene un contenido de humedad demasiado bajo (por ejemplo, inferior a aproximadamente el 10% en peso), la materia prima procesada mecánicamente puede combinarse con materia prima más húmeda 6230 con un contenido de humedad mayor, tal como lodo de aguas residuales. Como alternativa, o, además, puede añadirse agua 6240 a la materia prima seca de la etapa 6020 para aumentar su contenido de humedad.

En la etapa 6040, la materia prima - ahora con su contenido de humedad ajustado para estar dentro de los límites adecuados - puede precalentarse en una etapa de precalentamiento 6040 opcional. La etapa de precalentamiento 6040 puede usarse para aumentar la temperatura de la materia prima entre 75 °C y 150 °C en preparación para la pirólisis posterior de la materia prima. Dependiendo de la naturaleza de la materia prima y el diseño particular de la

cámara de pirólisis, el precalentamiento de la materia prima puede garantizar que la distribución de calor dentro de la materia prima permanezca más uniforme durante la pirólisis, y puede reducir la carga térmica en la cámara de pirólisis.

- 5 La materia prima es transportada a continuación a una cámara de pirólisis para someterla a pirólisis en la etapa 6050. En algunas realizaciones, se ayuda al transporte de la materia prima añadiendo uno o más gases presurizados 6210 a la corriente de materia prima. Los gases crean un gradiente de presión en un conducto de transporte de materia prima, que impulsa la materia prima hacia la cámara de pirólisis (e incluso a través de la cámara de pirólisis). En ciertas realizaciones, el transporte de la materia prima se produce mecánicamente; es decir, 10 un sistema de transporte que incluye un transportador, tal como una hélice para sinfín, transporta la materia prima a la cámara de pirólisis.

- También pueden añadirse otros gases 6210 a la materia prima antes de la cámara de pirólisis. En algunas realizaciones, por ejemplo, pueden añadirse uno o más gases de catalizador a la materia prima para ayudar a la 15 descomposición de la materia prima durante la pirólisis. En ciertas realizaciones, pueden añadirse uno o más agentes secuestradores a la materia prima para capturar materiales volátiles liberados durante la pirólisis. Por ejemplo, diversos compuestos basados en azufre tales como sulfuros se pueden liberar durante la pirólisis, y puede añadirse un agente tal como hidrógeno gaseoso a la materia prima para provocar la desulfuración de los productos de pirólisis. El hidrógeno se combina con sulfuros para formar sulfuro de hidrógeno gaseoso, que se puede eliminar 20 de la materia prima pirolizada.

- La pirólisis de la materia prima dentro de la cámara puede incluir calentar la materia prima a temperaturas relativamente altas para provocar la descomposición parcial de la materia prima. Normalmente, la materia prima se calienta a una temperatura en un intervalo de 150 °C a 1100 °C. La temperatura a la que se calienta la materia prima 25 depende de una serie de factores, que incluyen la composición de la materia prima, el tamaño de partícula promedio de la materia prima, el contenido de humedad y los productos de pirólisis deseados. Para muchos tipos de materia prima de biomasa, por ejemplo, se usan temperaturas de pirólisis entre 300 °C y 550 °C.

- El tiempo de residencia de la materia prima dentro de la cámara de pirólisis depende generalmente de una serie de 30 factores, que incluyen la temperatura de pirólisis, la composición de la materia prima, el tamaño promedio de partícula de la materia prima, el contenido de humedad y los productos de pirólisis deseados. En algunas realizaciones, las materias primas se pirolizan a una temperatura justo por encima de la temperatura de descomposición para el material en una atmósfera inerte, por ejemplo, de aproximadamente 2 °C por encima a aproximadamente 10 °C por encima de la temperatura de descomposición o de aproximadamente 3 °C por encima a 35 aproximadamente 7 °C por encima de la temperatura de descomposición. En dichas realizaciones, el material generalmente se mantiene a esta temperatura durante más de 0,5 horas, por ejemplo, más de 1,0 hora o más de aproximadamente 2,0 horas. En otras realizaciones, los materiales se pirolizan a una temperatura muy por encima de la temperatura de descomposición para el material en una atmósfera inerte, por ejemplo, de aproximadamente 75 °C por encima a aproximadamente 175 °C por encima de la temperatura de descomposición o de aproximadamente 40 85 °C por encima a aproximadamente 150 °C por encima de la temperatura de descomposición. En tales realizaciones, el material generalmente se mantiene a esta temperatura durante menos de 0,5 horas, por ejemplo, menos de 20 minutos, menos de 10 minutos, menos de 5 minutos o menos de 2 minutos. En aún otras realizaciones, los materiales se pirolizan a una temperatura extrema, por ejemplo, de aproximadamente 200 °C por encima a aproximadamente 500 °C por encima de la temperatura de descomposición del material en un entorno inerte o de 45 aproximadamente 250 °C por encima a aproximadamente 400 °C por encima de la temperatura de descomposición. En tales realizaciones, el material se mantiene generalmente a esta temperatura durante menos de 1 minuto, por ejemplo, menos de 30 segundos, 15 segundos, 10 segundos, 5 segundos, 1 segundo o menos de 500 ms. Tales realizaciones se denominan normalmente pirólisis instantánea.

- 50 En algunas realizaciones, la materia prima se calienta de forma relativamente rápida a la temperatura de pirólisis seleccionada dentro de la cámara. Por ejemplo, la cámara puede diseñarse para calentar la materia prima a una velocidad entre 500 °C/s y 11.000 °C/s, por ejemplo, de 500 °C/s a 1000 °C/s.

- Normalmente, es ventajoso un flujo turbulento de materia prima dentro de la cámara de pirólisis, ya que garantiza 55 una transferencia de calor relativamente eficiente a la materia prima del subsistema de calentamiento. El flujo turbulento puede conseguirse, por ejemplo, soplando la materia prima a través de la cámara usando uno o más gases portadores inyectados 6210. En general, los gases portadores son relativamente inertes respecto a la materia prima, incluso a las altas temperaturas en la cámara de pirólisis. Ejemplos de gases portadores incluyen, por ejemplo, nitrógeno, argón, metano, monóxido de carbono y dióxido de carbono. Como alternativa, o además, los 60 sistemas de transporte mecánico tales como hélices para sinfín pueden transportar y hacer circular la materia prima

dentro de la cámara de pirólisis para crear un flujo de turbulento de materia prima.

En algunas realizaciones, la pirólisis de la materia prima se produce sustancialmente en ausencia de oxígeno y otros gases reactivos. El oxígeno se puede eliminar de la cámara de pirólisis mediante purga periódica de la cámara con nitrógeno a alta presión (por ejemplo, a presiones de nitrógeno de 2 bares o más). Después de purgar la cámara, una mezcla gaseosa presente en la cámara de pirólisis (por ejemplo, durante la pirólisis de la materia prima) puede incluir menos del 4% molar de oxígeno (por ejemplo, menos de 1% molar de oxígeno e incluso menos del 0,5% molar de oxígeno). La ausencia de oxígeno garantiza que no se produzca la ignición de la materia prima a las temperaturas de pirólisis elevadas.

En ciertas realizaciones, pueden introducirse cantidades relativamente pequeñas de oxígeno en la materia prima y están presentes durante la pirólisis. Esta técnica se denomina pirólisis oxidativa. Normalmente, la pirólisis oxidativa se produce en múltiples fases de calentamiento. Por ejemplo, en una primera fase de calentamiento, la materia prima se calienta en presencia de oxígeno para provocar la oxidación parcial de la materia prima. Esta fase consume el oxígeno disponible en la cámara de pirólisis. A continuación, en las fases de calentamiento posteriores, la temperatura de la materia prima se eleva aún más. Sin embargo, con todo el oxígeno en la cámara consumido, no se produce la combustión de la materia prima y se produce la descomposición pirolítica libre de combustión de la materia prima (por ejemplo, para generar productos de hidrocarburo). En general, el proceso de calentamiento de la materia prima en la cámara de pirólisis para iniciar la descomposición es endotérmico. Sin embargo, en la pirólisis oxidativa, la formación de dióxido de carbono por oxidación de la materia prima es un proceso exotérmico. El calor liberado por la formación de dióxido de carbono puede ayudar a otras fases de calentamiento de la pirólisis, disminuyendo de este modo la carga térmica presentada por la materia prima.

En algunas realizaciones, la pirólisis se produce en un entorno inerte, tal como cuando las materias primas se bañan en argón o nitrógeno gaseoso. En ciertas realizaciones, la pirólisis puede producirse en un entorno oxidante, tal como aire o argón enriquecido en aire. En algunas realizaciones, la pirólisis puede tener lugar en un entorno reductor, tal como cuando las materias primas se bañan en hidrógeno gaseoso. Para ayudar a la pirólisis, diversos agentes químicos, tales como oxidantes, reductores, ácidos o bases pueden añadirse al material antes o durante la pirólisis. Por ejemplo, puede añadirse ácido sulfúrico, o puede añadirse un peróxido (por ejemplo, peróxido de benzoílo).

Tal como se ha descrito anteriormente, se puede usar una variedad de diferentes condiciones de procesamiento, dependiendo de factores tales como la composición de la materia prima y los productos de pirólisis deseados. Por ejemplo, para la materia prima que contiene celulosa, se pueden emplear condiciones de pirólisis relativamente suaves, que incluyen temperaturas de pirólisis instantánea entre 375 °C y 450 °C, y tiempos de residencia de menos de 1 segundo. Como otro ejemplo, para material de desecho sólido orgánico tal como lodo de aguas residuales, normalmente se usan temperaturas de pirólisis instantánea entre 500 °C y 650 °C, con tiempos de residencia de entre 0,5 y 3 segundos. En general, muchos de los parámetros del proceso de pirólisis, incluyendo tiempo de residencia, temperatura de pirólisis, turbulencia de la materia prima, contenido de humedad, composición de la materia prima, composición del producto de pirólisis y composición del gas aditivo pueden ser regulados automáticamente por un sistema de reguladores y un sistema de control automático.

Después de la etapa de pirólisis 6050, los productos de pirólisis experimentan una etapa de inactivación por enfriamiento rápido 6250 para reducir la temperatura de los productos antes del procesamiento posterior. Normalmente, la etapa de inactivación por enfriamiento rápido 6250 incluye la pulverización de los productos de pirólisis con corrientes de agua de enfriamiento 6260. El agua de enfriamiento también forma una suspensión espesa que incluye material de producto sólido, no disuelto y diversos productos disueltos. También está presente en la corriente del producto una mezcla que incluye diversos gases, incluidos los gases del producto, los gases portadores y otros tipos de gases de proceso.

La corriente de producto se transporta a través de tuberías en línea a un separador de gases que realiza una etapa de separación de gases 6060, en la que los gases del producto y otros gases se separan de la suspensión espesa formada mediante la inactivación por enfriamiento rápido de los productos de pirólisis. La mezcla de gases separados se dirige opcionalmente a un soplador 6130, que aumenta la presión del gas soplando aire en la mezcla. La mezcla de gases puede someterse a una etapa de filtración 6140, en la que la mezcla de gases pasa a través de uno o más filtros (por ejemplo, filtros de carbón activado) para eliminar las partículas y otras impurezas. En una etapa posterior 6150, el gas filtrado puede comprimirse y almacenarse para un uso posterior. Como alternativa, el gas filtrado puede someterse a etapas de procesamiento adicionales 6160. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el gas filtrado puede condensarse para separar diferentes compuestos gaseosos dentro de la mezcla de gases. Los diferentes compuestos pueden incluir, por ejemplo, diversos productos de hidrocarburo (por ejemplo, alcoholes,

alcanos, alquenos, alquinos, éteres) producidos durante la pirólisis. En ciertas realizaciones, el gas filtrado que contiene una mezcla de componentes de hidrocarburo puede combinarse con gas de vapor 6170 (por ejemplo, una mezcla de vapor de agua y oxígeno) y someterse a un proceso de craqueo para reducir los pesos moleculares de los componentes de hidrocarburo.

5

En algunas realizaciones, la cámara de pirólisis incluye fuentes de calor que queman gases de hidrocarburo tales como metano, propano y/o butano para calentar la materia prima. Una parte 6270 de los gases separados puede recircularse al interior de la cámara de pirólisis para combustión, para generar calor de proceso para sostener el proceso de pirólisis.

10

En ciertas realizaciones, la cámara de pirólisis puede recibir calor de proceso que puede usarse para aumentar la temperatura de las materias primas. Por ejemplo, irradiar materia prima con radiación (por ejemplo, radiación gamma, radiación de haz de electrones u otros tipos de radiación) puede calentar las materias primas a temperaturas relativamente altas. Las materias prima calentados se pueden enfriar mediante un sistema de intercambio de calor que elimina parte del exceso de calor de la materia prima irradiada. El sistema de intercambio de calor puede configurarse para transportar parte de la energía térmica a la cámara de pirólisis para calentar (o precalentar) la materia prima, reduciendo de este modo el coste de energía para el proceso de pirólisis.

15

La suspensión espesa que contiene productos de pirólisis líquidos y sólidos puede someterse a una etapa de deshidratación 6070 opcional, en la que se puede eliminar el exceso de agua de la suspensión espesa a través de procesos tales como el prensado mecánico y la evaporación. El exceso de agua 6280 se puede filtrar y luego recircular para su uso adicional para inactivar por enfriamiento rápido los productos de descomposición de la pirólisis en la etapa 6250.

20

La suspensión deshidratada se somete luego a una etapa de separación mecánica 6080, en la que el material de producto sólido 6110 se separa del material de producto líquido 6090 mediante una serie de filtros cada vez más finos. En la etapa 6100, el material de producto líquido 6090 se puede condensar (por ejemplo, mediante evaporación) para eliminar el agua residual 6190 y purificarse mediante procesos tales como la extracción. La extracción puede incluir la adición de uno o más disolventes orgánicos 6180, por ejemplo, para separar productos, tales como aceites, de productos tales como alcoholes. Los disolventes orgánicos adecuados incluyen, por ejemplo, diversos hidrocarburos y halo-hidrocarburos. Los productos líquidos purificados 6200 pueden someterse luego a etapas de procesamiento adicionales. El agua residual 6190 se puede filtrar si fuera necesario y recircular para un uso posterior en la inactivación por enfriamiento rápido de los productos de descomposición de la pirólisis en la etapa 6250.

30

Después de la separación en la etapa 6080, el material de producto sólido 6110 se somete opcionalmente a una etapa de secado 6120 que puede incluir la evaporación de agua. El material sólido 6110 puede almacenarse para su uso posterior o someterse a etapas de procesamiento adicionales, según sea apropiado.

35

Los parámetros del proceso de pirólisis descritos anteriormente son ejemplares. En general, los valores de estos parámetros pueden variar ampliamente de acuerdo con la naturaleza de la materia prima y los productos deseados. Además, puede usarse una amplia variedad de diferentes técnicas de pirólisis, que incluyen el uso de fuentes de calor tales como llamas y/o hornos de hidrocarburos, láseres infrarrojos, calentadores de microondas, calentadores de inducción, calentadores resistivos y otros dispositivos y configuraciones de calentamiento.

40

Se puede usar una amplia variedad de cámaras de pirólisis diferentes para descomponer la materia prima. En algunas realizaciones, por ejemplo, pirolizar la materia prima puede incluir calentar el material usando un miembro de calentamiento resistivo, tal como un filamento de metal o cinta de metal. El calentamiento puede producirse por contacto directo entre el miembro de calentamiento resistivo y el material.

45

En ciertas realizaciones, la pirolización puede incluir calentar el material por inducción, tal como usando un pirolizador de punto de Curie. En algunas realizaciones, la pirolización puede incluir calentar el material mediante la aplicación de radiación, tal como radiación infrarroja. La radiación puede ser generada por un láser, tal como un láser infrarrojo.

50

En ciertas realizaciones, pirolizar puede incluir calentar el material con un calor de convección. El calor de convección puede ser generado por una corriente fluyente de gas calentado. El gas calentado se puede mantener a una temperatura inferior a aproximadamente 1200 °C, tal como inferior a 1000 °C, inferior a 750 °C, inferior a 600 °C, inferior a 400 °C o incluso inferior a 300 °C. El gas calentado puede mantenerse a una temperatura superior a aproximadamente 250 °C. El calor de convección puede ser generado por un cuerpo caliente que rodea el primer

55

60

material, tal como en un horno.

En ciertas realizaciones, pirolizar puede incluir calentar el material con vapor a una temperatura por encima de aproximadamente 250 °C.

5

Una realización de una cámara de pirólisis se muestra en la FIG. 15. La cámara 6500 incluye una pared de cámara aislada 6510 con un agujero de ventilación 6600 para gases de escape, una pluralidad de quemadores 6520 que generan calor para el proceso de pirólisis, un conducto de transporte 6530 para transportar la materia prima a través de la cámara 6500, hélices para sinfín 6590 para mover la materia prima a través del conducto 6530 en un flujo turbulento, y un sistema de inactivación 6540 que incluye una hélice para sinfín 6610 para mover los productos de pirólisis, chorros de agua 6550 para pulverizar los productos de pirólisis con agua de enfriamiento, y un separador de gases para separar productos gaseosos 6580 de una suspensión espesa 6570 que contiene productos sólidos y líquidos.

10

15 Otra realización de una cámara de pirólisis se muestra en la FIG. 16. La cámara 6700 incluye una pared de cámara aislada 6710, un conducto de suministro de materia prima 6720, una pared de cámara interna inclinada 6730, quemadores 6740 que generan calor para el proceso de pirólisis, un agujero de ventilación 6750 para gases de escape y un separador de gases 6760 para separar productos gaseosos 6770 de productos líquidos y sólidos 6780. La cámara 6700 está configurada para girar en la dirección mostrada por la flecha 6790 para garantizar una mezcla adecuada y un flujo turbulento de la materia prima dentro de la cámara.

20

Una realización adicional de una cámara de pirólisis se muestra en la FIG. 17. El pirolizador de filamento 1712 incluye un portamuestras 1713 con un elemento de calentamiento resistivo 1714 en forma de un alambre que se enrolla a través del espacio abierto definido por el portamuestras 1713. Opcionalmente, el elemento calentado puede hilarse alrededor del eje 1715 (tal como se indica mediante la flecha 1716) para voltear el material que incluye el material celulósico en el portamuestras 1713. El espacio 1718 definido por el recinto 1719 se mantiene a una temperatura superior a la temperatura ambiente, por ejemplo, de 200 a 250 °C. En un uso típico, un gas portador, por ejemplo, un gas inerte, o un gas oxidante o reductor, atraviesa el portamuestras 1713 mientras el elemento de calentamiento resistivo se gira y se calienta a una temperatura deseada, por ejemplo, 325 °C. Después de un tiempo apropiado, por ejemplo, de 5 a 10 minutos, el material pirolizado se vacía del portamuestras. El sistema mostrado en la FIG. 17 se puede modificar a escala y hacerse continuo. Por ejemplo, en lugar de un cable como miembro de calentamiento, el miembro de calentamiento puede ser un tornillo sinfín. El material puede caer continuamente en el portamuestras, golpeando un tornillo calentado que piroliza el material. Al mismo tiempo, el tornillo puede empujar el material pirolizado fuera del portamuestras para permitir la entrada de material fresco no polimerizado.

35

Otra realización de una cámara de pirólisis se muestra en la FIG. 18, que presenta un pirolizador 1820 de punto de Curie que incluye una cámara de muestra 1821 que aloja una lámina ferromagnética 1822. Alrededor de la cámara de muestra 1821 hay una bobina de RF 1823. El espacio 1824 definido por el recinto 1825 se mantiene a una temperatura superior a la temperatura ambiente, por ejemplo, de 200 a 250 °C. En un uso típico, un gas portador atraviesa la cámara de muestra 1821 mientras que la lámina 1822 se calienta por inducción mediante un campo de RF aplicado para pirolizar el material a una temperatura deseada.

40

Aún otra realización de una cámara de pirólisis se muestra en la FIG. 19. El pirolizador de horno 130 incluye un portamuestras móvil 131 y un horno 132. En un uso típico, la muestra se hace descender (tal como se indica mediante la flecha 137) a una zona caliente 135 del horno 132, mientras que un gas portador llena la carcasa 136 y atraviesa el portamuestras 131. La muestra se calienta a la temperatura deseada durante un tiempo deseado para proporcionar un producto pirolizado. El producto pirolizado se retira del pirolizador haciendo ascender el portamuestras (tal como se indica mediante la flecha 134).

45

50 En ciertas realizaciones, tal como se muestra en la FIG. 20, una diana celulósica 140 puede pirolizarse tratando la diana, que está alojada en una cámara de vacío 141, con luz láser, por ejemplo, luz que tiene una longitud de onda de aproximadamente 225 nm a aproximadamente 1500 nm. Por ejemplo, la diana puede extirparse a 266 nm, usando el cuarto armónico de un láser Nd-YAG (Spectra Physics, GCR170, San Jose, CA). La configuración óptica mostrada permite que la luz casi monocromática 143 generada por el láser 142 sea dirigida usando los espejos 144 y 145 sobre la diana después de pasar a través de una lente 146 en la cámara de vacío 141. Normalmente, la presión en la cámara de vacío se mantiene a menos de aproximadamente 10^{-6} mm Hg. En algunas realizaciones, se usa radiación infrarroja, por ejemplo, radiación de 1,06 micrómetros de un láser Nd-YAG. En tales realizaciones, un colorante sensible a infrarrojos se puede combinar con el material celulósico para producir una diana celulósica. El colorante infrarrojo puede mejorar el calentamiento del material celulósico. La ablación con láser se describe por Blanchet-Fincher y col., En la patente de los Estados Unidos N.º 5.942.649.

60

Con referencia a la FIG. 21, en algunas realizaciones, un material celulósico se puede pirolizar instantáneamente recubriendo un filamento de tungsteno 150, tal como un filamento de tungsteno de 5 a 25 mil, con el material celulósico deseado mientras el material se aloja en una cámara de vacío 151. Para influir en la pirólisis, se hace

- 5 pasar corriente a través del filamento, lo que provoca un calentamiento rápido del filamento durante un tiempo deseado. Normalmente, el calentamiento continúa durante unos segundos antes de permitir que el filamento se enfríe. En algunas realizaciones, el calentamiento se realiza varias veces para efectuar la cantidad deseada de pirólisis.
- 10 En ciertas realizaciones, puede calentarse material de biomasa que contiene carbohidratos en ausencia de oxígeno en un reactor de lecho fluidizado. Si se desea, la biomasa que contiene carbohidratos puede tener secciones transversales relativamente finas, y puede incluir cualquiera de los materiales fibrosos descritos en la presente memoria, para una transferencia de calor eficiente. El material se puede calentar mediante transferencia térmica desde un metal o cerámica caliente, tal como perlas de vidrio o arena en el reactor, y el líquido o el aceite de pirólisis
- 15 resultante se puede transportar a una refinería central para fabricar combustibles inflamables u otros productos útiles.

En algunas realizaciones, la irradiación del material de biomasa, por ejemplo, con un haz de partículas, tales como electrones, antes de la pirólisis puede reducir la temperatura de pirólisis, dando como resultado que se consuma

- 20 menos energía durante la pirólisis.

Oxidación

Pueden usarse una o más secuencias de procesamiento oxidativo para procesar materia prima sin refinar de una

- 25 amplia variedad de fuentes diferentes para extraer sustancias útiles de la materia prima, y para proporcionar material orgánico parcialmente degradado que funciona como entrada de etapas y/o secuencias de procesamiento adicionales.

Con referencia de nuevo a la FIG. 8, se oxida un primer material 2 que incluye celulosa que tiene un primer peso molecular promedio en número (M_{N1}) y que tiene un primer contenido de oxígeno (O_1), por ejemplo, calentando el primer material en un horno de tubo en una corriente de aire o aire enriquecido en oxígeno, para proporcionar un segundo material 3 que incluye celulosa que tiene un segundo peso molecular promedio en número (M_{N2}) y que tiene un segundo contenido de oxígeno (O_2) mayor que el primer contenido de oxígeno (O_1). El segundo material (o el primer y segundo material en ciertas realizaciones) puede combinarse, por ejemplo, con una resina, tal como

- 35 una resina termoplástica fundida o un microorganismo, para proporcionar un material compuesto 4 que tiene propiedades mecánicas deseables, o un combustible 5.

Tales materiales pueden combinarse también con un sólido y/o un líquido. Por ejemplo, el líquido puede estar en forma de una solución y el sólido puede estar en forma de partículas. El líquido y/o el sólido pueden incluir un

- 40 microorganismo, por ejemplo, una bacteria, y/o una enzima. Por ejemplo, la bacteria y/o enzima pueden funcionar sobre el material celulósico o lignocelulósico produciendo un combustible, tal como etanol, o un coproducto tal como una proteína. Los combustibles y coproductos se describen en el documento FIBROUS MATERIALS AND COMPOSITES," USSN 11/453.951, presentado el 15 de junio de 2006 (= US2007/045456). En algunas realizaciones, el segundo peso molecular promedio en número no es más de un 97 por ciento menor que el primer
- 45 peso molecular promedio en número, por ejemplo . no más de un 95 por ciento, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 30, 20, 12,5, 10,0, 7,5, 5,0, 4,0, 3,0, 2,5, 2,0 o no más de un 1,0 por ciento menor que el primer peso molecular promedio en número. La cantidad de reducción del peso molecular dependerá de la aplicación.

En algunas realizaciones en que se usan los materiales para elaborar un combustible o un producto, el peso molecular promedio en número de partida (antes de la oxidación) es de aproximadamente 200.000 a

- 50 aproximadamente 3.200.000, por ejemplo, de aproximadamente 250.000 a aproximadamente 1.000.000 o de aproximadamente 250.000 a aproximadamente 700.000, y el peso molecular promedio en número después de oxidación es de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 200.000, por ejemplo, de aproximadamente 60.000 a aproximadamente 150.000 o de aproximadamente 70.000 a aproximadamente 125.000. Sin embargo, en algunas
- 55 realizaciones, por ejemplo, después de una oxidación extensa, es posible tener un peso molecular promedio en número de menos de aproximadamente 10.000 o incluso de menos de aproximadamente 5.000.

En algunas realizaciones, el segundo contenido de oxígeno es al menos aproximadamente un 5 % mayor que el primer contenido de oxígeno, por ejemplo, un 7,5 % mayor, un 10,0 % mayor, un 12,5 % mayor, un 15,0 % mayor o

- 60 un 17,5 % mayor. En algunas realizaciones preferidas, el segundo contenido de oxígeno es al menos

aproximadamente un 20,0 % mayor que el contenido de oxígeno del primer material. Se mide el contenido de oxígeno por análisis elemental pirolizando una muestra en un horno que funciona a 1300 °C o más. Es un analizador elemental adecuado el analizador LECO CHNS-932 con un horno de pirólisis a alta temperatura VTF-900.

- 5 En algunas realizaciones, la oxidación del primer material 200 no da como resultado un cambio sustancial en la cristalinidad de la celulosa. Sin embargo, en algunos aspectos, por ejemplo, después de una oxidación extrema, el segundo material tiene celulosa que tiene como cristalinidad ($^T C_2$) que es menor que la cristalinidad ($^T C_1$) de la celulosa del primer material. Por ejemplo, ($^T C_2$) puede ser inferior a ($^T C_1$) en más de aproximadamente un 5 por ciento, por ejemplo, 10, 15, 20 o incluso 25 por ciento. Esto puede ser deseable para mejorar la solubilidad de los
- 10 materiales en un líquido, tal como un líquido que incluye una bacteria y/o una enzima.

- En algunas realizaciones, el índice de cristalinidad de partida (antes de la oxidación) es de aproximadamente el 40 a aproximadamente el 87,5 por ciento, por ejemplo, de aproximadamente el 50 a aproximadamente el 75 por ciento o de aproximadamente el 60 a aproximadamente el 70 por ciento, y el índice de cristalinidad después de la oxidación
- 15 es de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 75,0 por ciento, por ejemplo, de aproximadamente el 35,0 a aproximadamente el 70,0 por ciento o de aproximadamente el 37,5 a aproximadamente el 65,0 por ciento. Sin embargo, en ciertos aspectos, por ejemplo, después de oxidación extensa, es posible tener un índice de cristalinidad menor de un 5 por ciento. En algunas realizaciones, el material después de la oxidación es sustancialmente amorfo.

- 20 Sin desear estar ligado a ninguna teoría en particular, se cree que la oxidación aumenta el número de grupos con enlaces de hidrógeno en la celulosa, tales como grupos hidroxilo, grupos aldehído, grupos cetona, grupos ácido carboxílico o grupos anhídrido, lo que puede aumentar su dispersabilidad y/o su solubilidad (por ejemplo, en un líquido). Para mejorar aún más la dispersabilidad en una resina, la resina puede incluir un componente que incluye grupos con enlaces de hidrógeno, tales como uno o más grupos anhídrido, grupos ácido carboxílico, grupos
- 25 hidroxilo, grupos amida, grupos amina o mezclas de cualquiera de estos grupos. En algunas realizaciones preferidas, el componente incluye un polímero copolimerizado con y/o injertado con anhídrido maleico. Tales materiales están disponibles de Dupont con el nombre comercial FUSABOND®.

- Generalmente, aparece oxidación del primer material 200 en un entorno oxidante. Por ejemplo, la oxidación puede
- 30 efectuarse o ayudarse por pirólisis en un entorno oxidante, tal como en aire o aire enriquecido en argón. Para ayudar a la oxidación, pueden añadirse diversos agentes químicos, tales como oxidantes, ácidos o bases, al material antes o durante la oxidación. Por ejemplo, puede añadirse un peróxido (por ejemplo, peróxido de benzoílo) antes de la oxidación.

35 **Sistemas de oxidación**

- La FIG. 22 muestra un diagrama de flujo de proceso 5000 que incluye diversas etapas en un sistema de pretratamiento de materia prima oxidativo. En la primera etapa 5010, se recibe un suministro de materia prima seca desde una fuente de alimentación. La fuente de alimentación puede incluir, por ejemplo, un lecho o contenedor de
- 40 almacenamiento que está conectado a un reactor de oxidación en línea a través de una cinta transportadora u otro dispositivo de transporte de materia prima.

- Tal como se ha descrito anteriormente, la materia prima seca de la fuente de alimentación puede preprocesarse antes del suministro al reactor de oxidación. Por ejemplo, si la materia prima se deriva de fuentes vegetales, ciertas
- 45 partes del material vegetal pueden eliminarse antes de la recogida del material vegetal y/o antes de que el material vegetal sea suministrado por el dispositivo de transporte de materia prima. Como alternativa, o además, la materia prima de biomasa puede someterse a procesamiento mecánico (por ejemplo, para reducir la longitud promedio de fibras en la materia prima) antes del suministro al reactor de oxidación.

- 50 Después del procesamiento mecánico 5020, la materia prima 5030 es transportada a un sistema de mezcla que introduce agua 5150 en la materia prima en un proceso de mezcla mecánico. La combinación del agua con la materia prima procesada en la etapa de mezcla 5040 crea una suspensión espesa acuosa de materia prima 5050, que luego puede tratarse con uno o más agentes oxidantes.

- 55 Normalmente, se añade un litro de agua a la mezcla por cada 0,02 kg a 1,0 kg de materia prima seca. La relación de materia prima respecto a agua en la mezcla depende de la fuente de la materia prima y de los agentes oxidantes específicos usados aguas abajo en el proceso general. Por ejemplo, en secuencias de procesamiento industrial típicas para biomasa lignocelulósica, la suspensión espesa acuosa de materia prima 5050 incluye de aproximadamente 0,5 kg a aproximadamente 1,0 kg de biomasa seca por litro de agua.

60

En algunas realizaciones, uno o más aditivos protectores de fibra 5170 también pueden añadirse a la suspensión espesa de materia prima en la etapa de mezcla de materia prima 5040. Los aditivos protectores de fibra ayudan a reducir la degradación de ciertos tipos de fibras de biomasa (por ejemplo, fibras de celulosa) durante la oxidación de la materia prima. Se pueden usar aditivos protectores de fibra, por ejemplo, si un producto deseado del procesamiento de una materia prima lignocelulósica incluye fibras de celulosa. Los ejemplos de aditivos protectores de fibra incluyen compuestos de magnesio tales como hidróxido de magnesio. Las concentraciones de aditivos protectores de fibra en la suspensión espesa de materia prima 5050 pueden ser del 0,1% al 0,4% del peso seco de la materia prima de biomasa, por ejemplo.

- 10 En ciertas realizaciones, la suspensión espesa acuosa de materia prima 5050 puede someterse a una extracción 5180 opcional con un disolvente orgánico para eliminar las sustancias insolubles en agua de la suspensión espesa. Por ejemplo, la extracción de la suspensión espesa 5050 con uno o más disolventes orgánicos produce una suspensión espesa purificada y una corriente orgánica de desechos 5210 que incluye materiales insolubles en agua tales como grasas, aceites y otras sustancias basadas en hidrocarburos no polares. Los disolventes adecuados para realizar la extracción de la suspensión espesa 5050 incluyen diversos alcoholes, hidrocarburos y halo-hidrocarburos, por ejemplo.

- En algunas realizaciones, la suspensión espesa acuosa de materia prima 5050 puede someterse a un tratamiento térmico opcional 5190 para preparar adicionalmente la materia prima para la oxidación. Un ejemplo de un tratamiento térmico incluye calentar la suspensión espesa de materia prima en presencia de vapor presurizado. En la materia prima de biomasa fibrosa, el vapor presurizado hincha las fibras, exponiendo una fracción mayor de las superficies de la fibra al disolvente acuoso y a los agentes oxidantes que se introducen en las etapas de procesamiento posteriores.

- 25 En ciertas realizaciones, la suspensión espesa acuosa de materia prima 5050 puede someterse a un tratamiento opcional con agentes básicos 5200. El tratamiento con uno o más agentes básicos puede ayudar a separar la lignina de la celulosa en la materia prima de biomasa lignocelulósica, mejorando de este modo la posterior oxidación de la materia prima. Los ejemplos de agentes básicos incluyen hidróxidos alcalinos y alcalinotérreos tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio e hidróxido de calcio. En general, puede usarse una variedad de agentes básicos, normalmente en concentraciones de aproximadamente el 0,01% a aproximadamente el 0,5% del peso seco de la materia prima.

- La suspensión espesa acuosa de materia prima 5050 es transportada (por ejemplo, mediante un sistema de tubería en línea) a una cámara, que puede ser una cámara de preprocesamiento de oxidación o un reactor de oxidación. En la etapa 5060 de preprocesamiento de oxidación, se añaden uno o más agentes oxidantes 5160 a la suspensión espesa de materia prima 5050 para formar un medio oxidante. En algunas realizaciones, por ejemplo, los agentes oxidantes 5160 pueden incluir peróxido de hidrógeno. Puede añadirse peróxido de hidrógeno a la suspensión espesa 5050 como una solución acuosa, y en proporciones que varían del 3% a entre el 30% y el 35% en peso de la suspensión espesa 5050. El peróxido de hidrógeno presenta una serie de ventajas como agente oxidante. Por ejemplo, la solución acuosa de peróxido de hidrógeno es relativamente económica, es relativamente estable químicamente y no es particularmente peligrosa en relación con otros agentes oxidantes (y, por lo tanto, no requiere procedimientos de manipulación onerosos y equipo de seguridad costoso). Además, el peróxido de hidrógeno se descompone para formar agua durante la oxidación de la materia prima, por lo que la limpieza de la corriente de desechos es relativamente sencilla y económica.

- 45 En ciertas realizaciones, los agentes oxidantes 5160 pueden incluir oxígeno (por ejemplo, oxígeno gaseoso) solo o en combinación con peróxido de hidrógeno. El oxígeno gaseoso se puede burbujear en la suspensión espesa 5050 en proporciones que varían del 0,5% al 10% en peso de la suspensión espesa 5050. Como alternativa, o además, el oxígeno gaseoso también se puede introducir en una fase gaseosa en equilibrio con la suspensión espesa 5050 (por ejemplo, un espacio libre lleno de vapor encima de la suspensión espesa 5050). El oxígeno gaseoso se puede introducir en una cámara de preprocesamiento de oxidación o en un reactor de oxidación (o en ambos), dependiendo de la configuración del sistema de procesamiento oxidativo. Normalmente, por ejemplo, la presión parcial de oxígeno en el vapor por encima de la suspensión espesa 5050 es mayor que la presión ambiente de oxígeno, y varía de 0,5 bar a 35 bar, dependiendo de la naturaleza de la materia prima.

- 55 El oxígeno gaseoso se puede introducir en forma pura o se puede mezclar con uno o más gases portadores. Por ejemplo, en algunas realizaciones, aire a alta presión proporciona el oxígeno en el vapor. En ciertas realizaciones, el oxígeno gaseoso se puede suministrar continuamente a la fase de vapor para garantizar que la concentración de oxígeno en el vapor permanezca dentro de ciertos límites predeterminados durante el procesamiento de la materia prima. En algunas realizaciones, el oxígeno gaseoso se puede introducir inicialmente en concentración suficiente

para oxidar la materia prima, y luego la materia prima puede ser transportada a un recipiente presurizado cerrado (por ejemplo, un reactor de oxidación) para procesamiento.

En ciertas realizaciones, los agentes oxidantes 5160 pueden incluir oxígeno naciente (por ejemplo, radicales de oxígeno). Normalmente, se produce oxígeno naciente, según sea necesario, en un reactor de oxidación o en una cámara en comunicación fluida con un reactor de oxidación mediante una o más reacciones de descomposición. Por ejemplo, en algunas realizaciones, se puede producir oxígeno naciente a partir de una reacción entre NO y O₂ en una mezcla de gases o en solución. En ciertas realizaciones, el oxígeno naciente se puede producir a partir de la descomposición de HOCl en solución. Otros procedimientos mediante los cuales puede producirse oxígeno naciente incluyen la generación electroquímica en una solución de electrolito, por ejemplo.

En general, el oxígeno naciente es un agente oxidante eficiente debido a la reactividad relativamente alta del radical de oxígeno. Sin embargo, el oxígeno naciente también puede ser un agente oxidante relativamente selectivo. Por ejemplo, cuando se trata materia prima lignocelulósica con oxígeno naciente, se produce una oxidación selectiva de la lignina con preferencia respecto a los otros componentes de la materia prima, tales como celulosa. Como resultado, la oxidación de la materia prima con oxígeno naciente proporciona un procedimiento para la eliminación selectiva de la fracción de lignina en ciertas materias primas. Normalmente, se usan concentraciones de oxígeno naciente de entre aproximadamente el 0,5% y el 5% del peso seco de la materia prima, para efectuar una oxidación eficiente.

Sin desear estar ligados a ninguna teoría, se cree que el oxígeno naciente reacciona con la materia prima lignocelulósica de acuerdo con al menos dos mecanismos diferentes. En un primer mecanismo, el oxígeno naciente se somete a una reacción de adición con la lignina, dando como resultado la oxidación parcial de la lignina, que solubiliza la lignina en solución acuosa. Como resultado, la lignina solubilizada se puede eliminar del resto de la materia prima mediante lavado. En un segundo mecanismo, el oxígeno naciente rompe los enlaces transversales de butano y/o abre los anillos aromáticos que están conectados a través de los enlaces transversales de butano. Como resultado, aumenta la solubilidad de la lignina en solución acuosa, facilitando la separación de la fracción de lignina del resto de la materia prima mediante lavado.

En algunas realizaciones, los agentes oxidantes 5160 incluyen ozono (O₃). El uso de ozono puede introducir varias consideraciones de manipulación de productos químicos en la secuencia de procesamiento de oxidación. Si se calienta demasiado vigorosamente, una solución acuosa de ozono puede descomponerse violentamente, con consecuencias potencialmente adversas para los operadores humanos del sistema y el equipo del sistema. Por consiguiente, el ozono se genera normalmente en un recipiente de paredes gruesas térmicamente aislado, separado del recipiente que contiene la suspensión espesa de materia prima, y es transportado al mismo en la fase del proceso apropiada.

Sin desear estar ligados a ninguna teoría, se cree que el ozono se descompone en oxígeno y radicales de oxígeno, y que los radicales de oxígeno (por ejemplo, el oxígeno naciente) son responsables de las propiedades oxidantes del ozono de la manera descrita anteriormente. El ozono normalmente oxida preferentemente la fracción de lignina en materiales lignocelulósicos, dejando relativamente inalterada la fracción de celulosa.

Las condiciones para la oxidación basada en ozono de la materia prima de biomasa generalmente dependen de la naturaleza de la biomasa. Por ejemplo, para materias primas celulósicas y/o lignocelulósicas, concentraciones de ozono de 0,1 g/m³ a 20 g/m³ de materia prima seca posibilitan una oxidación eficiente de materia prima. Normalmente, el contenido de agua en la suspensión espesa 5050 está entre el 10% en peso y el 80% en peso (por ejemplo, entre el 40% en peso y el 60% en peso). Durante la oxidación basada en ozono, la temperatura de la suspensión espesa 5050 puede mantenerse entre 0 °C y 100 °C para evitar la descomposición violenta del ozono.

En algunas realizaciones, la suspensión espesa de materia prima 5050 puede tratarse con una solución acuosa alcalina que incluye uno o más hidróxidos alcalinos y alcalinotérreos tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio e hidróxido de calcio, y luego tratarse posteriormente con un gas que contiene ozono en un reactor de oxidación. Se ha observado que este proceso aumenta significativamente la descomposición de la biomasa en la suspensión espesa 5050. Normalmente, por ejemplo, una concentración de iones hidróxido en la solución alcalina está entre el 0,001% y el 10% en peso de la suspensión espesa 5050. Después de que la materia prima ha sido humedecida mediante contacto con la solución alcalina, el gas que contiene ozono se introduce en el reactor de oxidación, donde entra en contacto con y oxida la materia prima.

Los agentes oxidantes 5160 también pueden incluir otras sustancias. En algunas realizaciones, por ejemplo, pueden introducirse agentes oxidantes basados en halógeno tales como cloro y agentes de oxiclora (por ejemplo, hipoclorito)

en la suspensión espesa 5050. En ciertas realizaciones, pueden introducirse sustancias oxidantes que contienen nitrógeno en la suspensión espesa 5050. Ejemplos de sustancias oxidantes que contienen nitrógeno incluyen NO y NO₂, por ejemplo. Los agentes que contienen nitrógeno también pueden combinarse con oxígeno en la suspensión espesa 5050 para crear agentes oxidantes adicionales. Por ejemplo, NO y NO₂ se combinan ambos con oxígeno en la suspensión espesa 5050 para formar compuestos de nitrato, que son agentes oxidantes eficaces para la materia prima de biomasa. Los agentes oxidantes basados en halógeno y nitrógeno pueden, en algunas realizaciones, provocar el blanqueo de la materia prima de biomasa, dependiendo de la naturaleza de la materia prima. El blanqueo puede ser deseable para ciertos productos derivados de biomasa que son extraídos en etapas de procesamiento posteriores.

10

Otros agentes oxidantes pueden incluir, por ejemplo, diversos peroxiácidos, ácidos peroxiacéticos, persulfatos, percarbonatos, permanganatos, tetróxido de osmio y óxidos de cromo.

Después de la etapa de preprocesamiento de oxidación 5060, la suspensión espesa 5050 de materia prima se oxida en la etapa 5070. Si se añadieron agentes oxidantes 5160 a la suspensión espesa 5050 en un reactor de oxidación, entonces la oxidación continúa en el mismo reactor. Como alternativa, si se añadieron agentes oxidantes 5160 a la suspensión espesa 5050 en una cámara de preprocesamiento, entonces la suspensión espesa 5050 es transportada a un reactor de oxidación a través de un sistema de tubería en línea. Una vez dentro del reactor de oxidación, la oxidación de la materia prima de biomasa continúa en un conjunto controlado de condiciones ambientales. Normalmente, por ejemplo, el reactor de oxidación es un recipiente cilíndrico que está cerrado al entorno externo y presurizado. Son posibles tanto el funcionamiento por lotes como el continuo, aunque las condiciones ambientales suelen ser más fáciles de controlar en las operaciones de procesamiento por lotes en línea.

La oxidación de la suspensión espesa de materia prima 5050 se produce normalmente a temperaturas elevadas en el reactor de oxidación. Por ejemplo, la temperatura de la suspensión espesa 5050 en el reactor de oxidación se mantiene normalmente por encima de 100 °C, por ejemplo, en un intervalo de 120 °C a 240 °C. Para muchos tipos de materia prima de biomasa, la oxidación es particularmente eficiente si la temperatura de la suspensión espesa 5050 se mantiene entre 150 °C y 220 °C. La suspensión espesa 5050 puede calentarse usando una variedad de dispositivos de transferencia térmica. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el reactor de oxidación entra en contacto con un baño de calentamiento que incluye aceite o sales fundidas. En ciertas realizaciones, una serie de tubos de intercambio de calor rodean y entran en contacto con el reactor de oxidación, y la circulación de fluido caliente dentro de los tubos calienta la suspensión espesa 5050 en el reactor. Otros dispositivos de calentamiento que pueden usarse para calentar la suspensión espesa 5050 incluyen elementos de calentamiento resistivos, calentadores de inducción y fuentes de microondas, por ejemplo.

35

El tiempo de residencia de la suspensión espesa de materia prima 5050 en el reactor de oxidación puede modificarse según se desee para procesar la materia prima. Normalmente, la suspensión espesa 5050 pasa de 1 minuto a 60 minutos sometiéndose a oxidación en el reactor. Para material de biomasa relativamente blando tal como materia lignocelulósica, el tiempo de residencia en el reactor de oxidación puede ser de 5 minutos a 30 minutos, por ejemplo, a una presión de oxígeno de entre 3 y 12 bares en el reactor, y a una temperatura de la suspensión espesa de entre 160 °C y 210 °C. Para otros tipos de materia prima, sin embargo, los tiempos de residencia en el reactor de oxidación pueden ser más largos, por ejemplo, de hasta 48 horas. Para determinar los tiempos de residencia apropiados para la suspensión espesa 5050 en el reactor de oxidación, se pueden extraer partes alícuotas de la suspensión espesa del reactor a intervalos específicos y analizar para determinar concentraciones de productos particulares de interés tales como sacáridos complejos. La información sobre el aumento de las concentraciones de ciertos productos en la suspensión espesa 5050 en función del tiempo puede usarse para determinar los tiempos de residencia para clases particulares de materia prima.

En algunas realizaciones, durante la oxidación de la suspensión espesa de materia prima 5050, el ajuste del pH de la suspensión espesa puede realizarse introduciendo uno o más agentes químicos en el reactor de oxidación. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, la oxidación se produce de la forma más eficiente en un intervalo de pH de aproximadamente 9-11. Para mantener un pH en este intervalo, pueden introducirse en el reactor de oxidación agentes tales como hidróxidos alcalinos y alcalinotérreos, carbonatos, amoníaco y soluciones tampón alcalinas.

La circulación de la suspensión espesa 5050 durante la oxidación puede ser importante para garantizar un contacto suficiente entre los agentes oxidantes 5160 y la materia prima. La circulación de la suspensión espesa se puede conseguir usando una variedad de técnicas. Por ejemplo, en algunas realizaciones, se puede implementar un aparato de agitación mecánica que incluye palas de impulsor o una rueda de paletas en el reactor de oxidación. En ciertas realizaciones, el reactor de oxidación puede ser un reactor de bucle, en el que el disolvente acuoso en el que está suspendida la materia prima se drena simultáneamente desde la parte inferior del reactor y se recircula a la

parte superior del reactor mediante bombeo, garantizando de este modo que la suspensión espesa se remezcla de forma continua y no se estanca dentro del reactor.

Después de que se completa la oxidación de la materia prima, la suspensión espesa es transportada a un aparato de separación donde se produce una etapa de separación mecánica 5080. Normalmente, la etapa de separación mecánica 5080 incluye una o más fases de filtración cada vez más fina de la suspensión espesa para separar mecánicamente los constituyentes sólidos y líquidos.

La fase líquida 5090 se separa de la fase sólida 5100, y seguidamente las dos fases se procesan independientemente. La fase sólida 5100 puede someterse opcionalmente a una etapa de secado 5120 en un aparato de secado, por ejemplo. La etapa de secado 5120 puede incluir, por ejemplo, dispersar mecánicamente el material sólido sobre una superficie de secado, y evaporar agua de la fase sólida 5100 mediante calentamiento suave del material sólido. Después de la etapa de secado 5120 (o, como alternativa, sin someterse a la etapa de secado 5120), la fase sólida 5100 es transportada para etapas de procesamiento adicionales 5140.

La fase líquida 5090 puede someterse opcionalmente a una etapa de secado 5110 para reducir la concentración de agua en la fase líquida. En algunas realizaciones, por ejemplo, la etapa de secado 5110 puede incluir evaporación y/o destilación y/o extracción de agua de la fase líquida 5090 mediante calentamiento suave del líquido. Como alternativa, o además, pueden usarse uno o más agentes de secado químico para eliminar agua de la fase líquida 5090. Después de la etapa de secado 5110 (o como alternativa, sin someterse a la etapa de secado 5110), la fase líquida 5090 es transportada para etapas de procesamiento adicionales 5130, que pueden incluir una variedad de etapas de tratamiento químico y biológico tales como hidrólisis química y/o enzimática.

La etapa de secado 5110 crea la corriente de desechos 5220, una solución acuosa que puede incluir agentes químicos disueltos tales como ácidos y bases en concentraciones relativamente bajas. El tratamiento de la corriente de desechos 5220 puede incluir, por ejemplo, la neutralización del pH con uno o más ácidos o bases minerales. Dependiendo de la concentración de sales disueltas en la corriente de desechos 5220, la solución puede estar parcialmente desionizada (por ejemplo, haciendo pasar la corriente de desechos a través de un sistema de intercambio iónico). Luego, la corriente de desechos, que incluye principalmente agua, puede recircularse al proceso general (por ejemplo, como agua 5150), desviarse a otro proceso o descargarse.

Normalmente, para materias primas de biomasa lignocelulósica después de la etapa de separación 5070, la fase líquida 5090 incluye una diversidad de poli- y oligosacáridos solubles, que, a continuación, pueden separarse y/o reducirse a sacáridos de cadena más pequeña a través de etapas de procesamiento adicionales. La fase sólida 5100 normalmente incluye principalmente celulosa, por ejemplo, con cantidades más pequeñas de productos derivados de hemicelulosa y lignina.

En algunas realizaciones, la oxidación puede llevarse a cabo a temperatura elevada en un reactor tal como una cámara de pirólisis. Por ejemplo, con referencia de nuevo a la FIG. 17, las materias primas pueden oxidarse en el pirolizador de filamento 1712. En un uso típico, un gas portador oxidante, por ejemplo, aire o una mezcla de aire/argón, atraviesa el portamuestras 1713 mientras el elemento de calentamiento resistivo se hace girar y se calienta a una temperatura deseada, por ejemplo, 325 °C. Después de un tiempo apropiado, por ejemplo, de 5 a 10 minutos, el material oxidado se vacía del portamuestras. El sistema mostrado en la FIG. 17 se puede modificar a escala y hacerse continuo. Por ejemplo, en lugar de un cable como miembro de calentamiento, el miembro de calentamiento puede ser un tornillo sinfín. El material puede caer continuamente en el portamuestras, golpeando un tornillo calentado que piroliza del material. Al mismo tiempo, el tornillo puede empujar el material oxidado fuera del portamuestras para permitir la entrada de material fresco no oxidado.

Las materias primas también se pueden oxidar en cualquiera de los sistemas de pirólisis mostrados en las FIG. 18-20 y descrito anteriormente en la sección Sistemas de pirólisis.

Con referencia de nuevo a la FIG. 21, las materias primas se pueden oxidar rápidamente recubriendo un filamento de tungsteno 150 junto con un oxidante, tal como un peróxido, con el material celulósico deseado mientras el material se aloja en una cámara de vacío 151. Para influir en la oxidación, se hace pasar corriente a través del filamento, lo que provoca un calentamiento rápido del filamento durante un tiempo deseado. Normalmente, el calentamiento continúa durante unos segundos antes de permitir que el filamento se enfríe. En algunas realizaciones, el calentamiento se realiza varias veces para efectuar la cantidad deseada de oxidación.

Con referencia de nuevo a la FIG. 12, en algunas realizaciones, las materias primas pueden oxidarse con ayuda de sonido y/o cavitación. En general, para efectuar la oxidación, los materiales se sonicán en un entorno oxidante, tal

como agua saturada con oxígeno u otro oxidante químico, tal como peróxido de hidrógeno.

Con referencia de nuevo a las FIG. 9 y 10, en ciertas realizaciones, se usa radiación ionizante para ayudar en la oxidación de las materias primas. En general, para efectuar la oxidación, los materiales se irradian en un entorno oxidante, tal como aire u oxígeno. Por ejemplo, puede emplearse radiación gamma y/o radiación de haz de electrones para irradiar los materiales.

Otros procesos

10 Puede usarse explosión de vapor en combinación con uno o más de los procesos descritos en la presente memoria.

La FIG. 23 muestra una visión de conjunto del proceso completo de conversión de una fuente de fibra o materia prima 400 en un producto 450, tal como etanol, mediante un proceso que incluye cizallamiento y explosión de vapor para producir un material fibroso 401, que luego se hidroliza y convierte, por ejemplo, se fermenta, para producir el producto. La fuente de fibra puede transformarse en el material fibroso 401 a través de varios procedimientos posibles, que incluyen al menos un proceso de cizallamiento y al menos un proceso de explosión de vapor.

Por ejemplo, una opción incluye cizallar la fuente de fibra, seguido de una o más etapas de tamizado opcionales y una o más etapas de cizallamiento adicionales opcionales para producir una fuente de fibra cizallada 402, que luego puede someterse a explosión de vapor para producir el material fibroso 401. El proceso de explosión de vapor viene seguido opcionalmente por un proceso de recuperación de fibra para eliminar líquidos o el "licor" 404, que resulta del proceso de explosión de vapor. El material resultante de la explosión de vapor de la fuente de fibra cizallada se puede cizallar adicionalmente mediante una o más etapas de cizallamiento adicionales opcionales y/o una o más etapas de tamizado opcionales.

En otro procedimiento, el material fibroso 401 se somete en primer lugar a explosión de vapor para producir una fuente de fibra sometida a explosión de vapor 410. La fuente de fibra sometida a explosión de vapor resultante se somete luego a un proceso de recuperación de fibra opcional para eliminar líquidos, o el licor. La fuente de fibra sometida a explosión de vapor resultante se puede cortar luego para producir el material fibroso. La fuente de fibra sometida a explosión de vapor también puede estar sujeta a una o más etapas de tamizado opcionales y/o una o más etapas de cizallamiento adicionales opcionales. El proceso de cizallamiento y explosión de vapor de la fuente de fibra para producir el material fibroso sometido a explosión de vapor y cizallado se analizará más adelante.

La fuente de fibra se puede cortar en trozos o tiras de material de confeti antes del cizallamiento o la explosión de vapor. Los procesos de cizallamiento pueden tener lugar con el material en estado seco (por ejemplo, con menos del 0,25 por ciento en peso de agua absorbida), un estado hidratado o incluso mientras el material está parcial o totalmente sumergido en un líquido, tal como agua o isopropanol. El proceso también puede incluir de forma óptima etapas de secado de la salida después de la explosión de vapor o el cizallamiento para permitir etapas adicionales de cizallamiento o explosión de vapor en seco. Las etapas de cizallamiento, tamizado y explosión de vapor pueden tener lugar con o sin la presencia de diversas soluciones químicas.

En un proceso de explosión de vapor, la fuente de fibra o la fuente de fibra cizallada se pone en contacto con vapor a alta presión, y el vapor se difunde en las estructuras de la fuente de fibra (por ejemplo, las estructuras lignocelulósicas). A continuación, el vapor se condensa a alta presión, "humedeciendo" de este modo la fuente de fibra. La humedad en la fuente de fibra puede hidrolizar cualquier grupo acetilo en la fuente de fibra (por ejemplo, los grupos acetilo en las fracciones de hemicelulosa), formando ácidos orgánicos tales como ácidos acético y urónico. Los ácidos, a su vez, pueden catalizar la despolimerización de la hemicelulosa, liberando xilano y cantidades limitadas de glucano. La fuente de fibra "húmeda" (o fuente de fibra cizallada, etc.) se "explota" cuando se libera la presión. La humedad condensada se evapora instantáneamente debido a la repentina disminución de la presión y la expansión del vapor de agua ejerce una fuerza de cizalla sobre la fuente de fibra (o fuente de fibra cizallada, etc.). Una fuerza de cizalla suficiente provocará la rotura mecánica de las estructuras internas (por ejemplo, las estructuras lignocelulósicas) de la fuente de fibra.

El material fibroso cizallado y sometido a explosión de vapor se convierte luego en un producto útil, tal como etanol. En algunas realizaciones, el material fibroso se convierte en un combustible. Un procedimiento para convertir el material fibroso en un combustible es mediante hidrólisis para producir azúcares fermentables, 412, que se fermentan a continuación para producir el producto. También se pueden usar otros procedimientos para convertir materiales fibrosos en combustibles.

En algunas realizaciones, antes de combinarse con el microorganismo, el material fibroso cizallado y vaporizado 401

se esteriliza para destruir cualquier microorganismo competidor que pueda estar en el material fibroso. Por ejemplo, el material fibroso se puede esterilizar exponiendo el material fibroso a radiación, tal como radiación infrarroja, radiación ultravioleta o una radiación ionizante, tal como radiación gamma. Los microorganismos también pueden destruirse usando esterilizantes químicos, tales como lejía (por ejemplo, hipoclorito de sodio), clorhexidina u óxido de etileno.

Un procedimiento para hidrolizar el material fibroso cizallado y vaporizado es mediante el uso de celulasas. Las celulasas son un grupo de enzimas que actúan sinérgicamente para hidrolizar la celulosa. También se puede usar el complejo enzimático disponible en el mercado Accellerase® 1000, que contiene un complejo de enzimas que reduce la biomasa lignocelulósica a azúcares fermentables.

De acuerdo con la comprensión actual, los componentes de la celulasa incluyen endoglucanasas, exoglucanasas (celobiohidrolasas) y b-glucosidasas (celobiasas). La sinergia entre los componentes de celulasa existe cuando la hidrólisis mediante una combinación de dos o más componentes excede la suma de las actividades expresadas por los componentes individuales. El mecanismo de acción generalmente aceptado de un sistema de celulasa (particularmente de *T. longibrachiatum*) sobre celulosa cristalina es que la endoglucanasa hidroliza enlaces glucosídicos β -1,4 internos de las regiones amorfas, aumentando de este modo el número de extremos no reductores expuestos. Las exoglucanasas escinden, entonces, unidades de celobiosa de los extremos no reductores, que a su vez se hidrolizan a unidades de glucosa individuales mediante b-glucosidasas. Hay varias configuraciones tanto de endoglucanasas como de exoglucanasas que difieren en estereoespecificidades. En general, se requiere la acción sinérgica de los componentes en diversas configuraciones para una hidrólisis de celulosa óptima. Las celulasas, sin embargo, están más inclinadas a hidrolizar las regiones amorfas de la celulosa. Existe una relación lineal entre la cristalinidad y las velocidades de hidrólisis, por lo que los índices de cristalinidad más altos corresponden a velocidades de hidrólisis enzimática más lentas. Las regiones amorfas de celulosa se hidrolizan al doble de la velocidad de las regiones cristalinas. La hidrólisis del material fibroso cizallado y vaporizado puede realizarse mediante cualquier proceso que hidroliza biomasa.

La explosión de vapor de biomasa a veces causa la formación de subproductos, por ejemplo, agentes tóxicos, que son inhibidores de actividades microbianas y enzimáticas. El proceso de conversión del material fibroso cizallado y vaporizado en un combustible puede incluir opcionalmente, una etapa de tratamiento con hidróxido de calcio ("overliming") antes de la fermentación para precipitar algunos de los agentes tóxicos. Por ejemplo, el pH del material fibroso cizallado y vaporizado puede elevarse para que supera un pH de 10 mediante la adición de hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) seguido de una etapa de disminución del pH a aproximadamente 5 mediante la adición de H_2SO_4 . El material fibroso tratado con hidróxido de calcio puede usarse entonces tal cual sin la eliminación de precipitados. Tal como se muestra en la FIG. 23, la etapa de tratamiento con hidróxido de calcio opcional se produce justo antes de la etapa de hidrólisis del material fibroso cizallado y vaporizado, pero también se contempla realizar la etapa de tratamiento con hidróxido de calcio después de la etapa de hidrólisis y antes de la etapa de fermentación.

La FIG. 24: representa un aparato de explosión de vapor 460. El aparato de explosión de vapor 460 incluye una cámara de reacción 462, en la que se coloca la fuente de fibra y/o el material fibroso a través de una entrada de fuente de fibra 464. La cámara de reacción se sella cerrando la válvula de entrada de fuente de fibra 465. La cámara de reacción incluye además una entrada de vapor presurizado 466 que incluye una válvula de vapor 467. La cámara de reacción incluye además una salida de despresurización explosiva 468 que incluye una válvula de salida 469 en comunicación con el ciclón 470 a través del tubo de conexión 472. Una vez que la cámara de reacción contiene la fuente de fibra y/o la fuente de fibra cizallada y se sella mediante las válvulas de cierre 465, 467 y 469, se suministra vapor al interior de la cámara de reacción 462 abriendo la válvula de entrada de vapor 467 permitiendo que el vapor se desplace a través de la entrada de vapor 466. Una vez que la cámara de reacción alcanza la temperatura diana, lo que puede requerir entre 20 y 60 segundos, comienza el tiempo de retención. La cámara de reacción se mantiene a la temperatura diana durante el tiempo de retención deseado, que normalmente dura de aproximadamente 10 segundos a 5 minutos. Al final del período de tiempo de retención, la válvula de salida se abre para permitir que se produzca la despresurización explosiva. El proceso de despresurización explosiva impulsa el contenido de la cámara de reacción 462 fuera de la salida de despresurización explosiva 468, a través del tubo de conexión 472, y al interior del ciclón 470. La fuente de fibra o material fibroso sometido a explosión de vapor sale entonces del ciclón en una forma de lodo en el contenedor de recogida 474 mientras gran parte del vapor restante sale del ciclón a la atmósfera a través del agujero de ventilación 476. El aparato de explosión de vapor incluye además la salida de lavado 478 con la válvula de salida de lavado 479 en comunicación con el tubo de conexión 472. La válvula de salida de lavado 479 está cerrada durante el uso del aparato de explosión de vapor 460 para la explosión de vapor, pero abierta durante el lavado de la cámara de reacción 462.

La temperatura diana de la cámara de reacción 462 está preferentemente entre 180 y 240 grados Celsius o entre

200 y 220 grados Celsius. El tiempo de retención está preferentemente entre 10 segundos y 30 minutos, o entre 30 segundos y 10 minutos, o entre 1 minuto y 5 minutos.

Dado que el proceso de explosión de vapor da como resultado un lodo de material fibroso sometido a explosión de vapor, el material fibroso sometido a explosión de vapor puede incluir opcionalmente un proceso de recuperación de fibra donde el "licor" se separa del material fibroso sometido a explosión de vapor. Esta etapa de recuperación de fibra es útil ya que permite procesos de cizallamiento y/o tamizado adicionales y puede permitir la conversión del material fibroso en combustible. El proceso de recuperación de fibra se produce mediante el uso de una tela de malla para separar las fibras del licor. Se pueden incluir también procesos de secado adicionales para preparar el material fibroso o la fuente de fibra sometida a explosión de vapor para el procesamiento posterior.

Dispositivos de irradiación, pirolización, sonicación y/o oxidación combinados

En algunas realizaciones, puede ser ventajoso combinar dos o más dispositivos de irradiación, sonicación, pirólisis y/u oxidación separados en una única máquina híbrida. Usando una máquina híbrida de este tipo, se pueden realizar múltiples procesos en estrecha yuxtaposición o incluso simultáneamente, con el beneficio de aumentar el rendimiento de pretratamiento y potenciales ahorros de costes.

Por ejemplo, consideremos los procesos de irradiación con haz de electrones y de sonicación. Cada proceso por separado es eficaz para reducir el peso molecular medio del material celulósico en un orden de magnitud o más, y en varios órdenes de magnitud cuando se realizan secuencialmente.

Ambos procesos de irradiación y sonicación pueden aplicarse usando un dispositivo híbrido de haz de electrones/sonicación tal como se ilustra en la FIG. 25. El dispositivo híbrido de haz de electrones/sonicación 2500 se representa encima de un estanque poco profundo (profundidad ~3-5 cm) de una suspensión espesa de material celulósico 2550 dispersado en un medio oxidante acuoso, tal como peróxido de hidrógeno o peróxido de carbamida. El dispositivo híbrido 2500 tiene una fuente de energía 2510, que alimenta tanto al emisor de haces de electrones 2540 como a los cuernos de sonicación 2530.

El emisor de haces de electrones 2540 genera haces de electrones, que pasan a través de un dispositivo de puntería de haz de electrones 2545 para impactar la suspensión espesa 2550 que contiene material celulósico. El dispositivo de puntería de haz de electrones puede ser un escáner que realiza un barrido con un haz sobre un intervalo de hasta aproximadamente 6 pies en una dirección aproximadamente paralela a la superficie de la suspensión espesa 2550.

A ambos lados del emisor de haces de electrones 2540 hay cuernos de sonicación 2530, que suministran energía de onda ultrasónica a la suspensión espesa 2550. Los cuernos de sonicación 2530 terminan en una pieza terminal desmontable 2535 que está en contacto con la suspensión espesa 2550.

Los cuernos de sonicación 2530 corren el riesgo de ser dañados por exposición residual a largo plazo a la radiación del haz de electrones. Por lo tanto, los cuernos se pueden proteger con un blindaje estándar 2520, por ejemplo, hecho de plomo o una aleación que contenga un metal pesado tal como el metal Lipowitz, que es impermeable a la radiación del haz de electrones. Sin embargo, se deben tomar precauciones para garantizar que la energía ultrasónica no resulte afectada por la presencia del blindaje. Las piezas terminales desmontables 2535, que están construidas del mismo material y están unidas a los cuernos 2530, están en contacto con el material celulósico 2550 durante el procesamiento y se espera que sufran daños. Por consiguiente, las piezas terminales desmontables 2535 están construidas para ser fácilmente reemplazables.

Un beneficio adicional de tal proceso simultáneo de haz de electrones y ultrasonido es que los dos procesos tienen resultados complementarios. Con la irradiación con haz de electrones en solitario, una dosis insuficiente puede dar como resultado la reticulación de algunos de los polímeros en el material celulósico, lo que reduce la eficacia del proceso de despolimerización global. También se pueden usar dosis más bajas de irradiación con haz de electrones y/o radiación con ultrasonidos para lograr un grado similar de despolimerización al que se consigue usando irradiación con haz de electrones y sonicación por separado. Un dispositivo de haz de electrones también puede combinarse con uno o más dispositivos de rotor-estator de alta frecuencia, que pueden usarse como una alternativa a los dispositivos de sonicación ultrasónica.

También son posibles combinaciones adicionales de dispositivos. Por ejemplo, un dispositivo de radiación ionizante que produce radiación gamma emitida desde, por ejemplo, gránulos de ⁶⁰Co, puede combinarse con una fuente de haces de electrones y/o una fuente de ondas ultrasónicas. Los requisitos de blindaje pueden ser más estrictos en

este caso.

Los dispositivos de radiación para pretratar biomasa descritos anteriormente también pueden combinarse con uno o más dispositivos que realizan una o más secuencias de procesamiento de pirólisis. Tal combinación puede tener nuevamente la ventaja de un mayor rendimiento. No obstante, se debe tener precaución, ya que puede haber requisitos contradictorios entre algunos procesos de radiación y la pirólisis. Por ejemplo, los dispositivos de radiación ultrasónica pueden requerir que la materia prima se sumerja en un medio oxidante líquido. Por otro lado, tal como se ha descrito anteriormente, puede ser ventajoso que una muestra de materia prima sometida a pirólisis sea de un contenido de humedad particular. En este caso, los nuevos sistemas miden y monitorizan automáticamente un contenido de humedad particular y lo regulan. Además, algunos o todos los dispositivos anteriores, especialmente el dispositivo de pirólisis, pueden combinarse con un dispositivo de oxidación tal como se ha descrito anteriormente.

PROCESOS PRIMARIOS

15 Fermentación

Generalmente, diversos microorganismos pueden producir una serie de productos útiles, tales como un combustible, operando, por ejemplo, sobre la fermentación de los materiales de biomasa pretratados. Por ejemplo, pueden producirse alcoholes, ácidos orgánicos, hidrocarburos, hidrógeno, proteínas o mezclas de cualquiera de estos materiales mediante fermentación u otros procesos.

El microorganismo puede ser un microorganismo natural o un microorganismo genomanipulado. Por ejemplo, el microorganismo puede ser una bacteria, por ejemplo, una bacteria celulolítica, un hongo, por ejemplo, una levadura, una planta o un protista, por ejemplo, un alga, un protozoo o un protista similar a hongo, por ejemplo, un moho mucilaginoso. Cuando los organismos son compatibles, se pueden utilizar mezclas de organismos.

Para ayudar en la descomposición de los materiales que incluyen la celulosa, se pueden utilizar una o más enzimas, por ejemplo, una enzima celulolítica. En algunas realizaciones, los materiales que incluyen celulosa se tratan en primer lugar con la enzima, por ejemplo, combinando el material y la enzima en una solución acuosa. Este material puede combinarse entonces con el microorganismo. En otras realizaciones, los materiales que incluyen la celulosa, la una o más enzimas y el microorganismo se combinan al mismo tiempo, por ejemplo, mediante combinación en una solución acuosa.

También, para ayudar a la descomposición de los materiales que incluyen la celulosa, se pueden tratar los materiales, después de la irradiación, con calor, un producto químico (por ejemplo, un ácido mineral, una base o un oxidante fuerte tal como el hipoclorito sódico) y/o una enzima.

Durante la fermentación, los azúcares liberados de la hidrólisis celulolítica o la etapa de sacarificación se fermentan, por ejemplo, a etanol, mediante un microorganismo fermentador tal como levadura. Los microorganismos de fermentación tienen la capacidad de convertir carbohidratos, tales como glucosa, xilosa, arabinosa, manosa, galactosa, oligosacáridos o polisacáridos en productos de fermentación. Entre los microorganismos de fermentación se incluyen cepas del género *Saccharomyces* spp., por ejemplo, *Saccharomyces cerevisiae* (levadura de panadería), *Saccharomyces distaticus*, *Saccharomyces uvarum*; del género *Kluyveromyces*, por ejemplo, las especies *Kluyveromyces marxianus*, *Kluyveromyces fragilis*; del género *Candida*, por ejemplo, *Candida pseudotropicalis*, y *Candida brassicae*, *Pichia stipitis* (un pariente de la *Candida shehatae*, del género *Clavispora*, por ejemplo, las especies *Clavispora lusitaniae* y *Clavispora opuntiae*, del género *Pachysolen*, por ejemplo, la especie *Pachysolen tannophilus* y del género *Bretanomyces*, por ejemplo, la especie *Bretanomyces clausenii* (Philippidis, G. P., 1996, Cellulose bioconversion technology, in Handbook on Bioethanol: Production and Utilization, Wyman, C.E., ed., Taylor & Francis, Washington, DC, 179-212). En realizaciones particulares, tales como cuando está presente xilosa, se utiliza *Pichia stipitis* (ATCC 66278) en fermentación.

Las levaduras disponibles en el mercado incluyen, por ejemplo, Red Star®/Lesaffre Ethanol Red (comercializada por Red Star/Lesaffre, EE. UU.), FALI® (comercializada por Fleischmann's Yeast, una división de Burns Philip Food Inc., EE. UU.), SUPERSTART® (comercializada por Alltech, actualmente Lallemand), GERT STRAND® (comercializada por Gert Strand AB, Suecia) y FERMOL® (comercializada por DSM Specialties).

Las bacterias que pueden fermentar biomasa a etanol y otros productos incluyen, por ejemplo, *Zymomonas mobilis* y *Clostridium thermocellum* (Philippidis, 1996, *supra*). Leschine y col. (International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology 2002, 52, 1155-1160) aislaron una bacteria anaerobia, mesófila y celulolítica del suelo forestal, *Clostridium phytofermentans* sp. nov., que convierte la celulosa en etanol.

La fermentación de biomasa a etanol y otros productos puede llevarse a cabo usando ciertos tipos de microorganismos termófilos o genéticamente modificados, tales como especies de *Thermoanaerobacter*, incluyendo *T. mathranii*, y especies de levadura tales como *Pichia* especie. Un ejemplo de una cepa de *T. mathranii* es A3M4 descrita en Sonne-Hansen y col. (Applied Microbiology and Biotechnology 1993, 38, 537-541) o Ahning y col. (Arch. Microbiol. 1997, 168, 114-119). Otros microorganismos modificados genéticamente se describen en la patente de Estados Unidos N.º 7.192.772.

La levadura y la bacteria *Zymomonas* se pueden usar para la fermentación o conversión. El pH óptimo para la levadura es de aproximadamente pH 4 a 5, mientras que el pH óptimo para *Zymomonas* es de aproximadamente pH 5 a 6. Los tiempos de fermentación habituales son de aproximadamente 24 a 96 horas con temperaturas en el intervalo de 26 °C a 40 °C, sin embargo, los microorganismos termófilos prefieren temperaturas superiores.

Las enzimas que descomponen la biomasa, tales como la celulosa, en materiales que contienen carbohidratos de bajo peso molecular, tales como la glucosa, durante la sacarificación se denominan enzimas celulolíticas o celulasa. Estas enzimas pueden ser un complejo enzimático que actúe sinérgicamente para degradar la celulosa cristalina. Los ejemplos de enzimas celulolíticas incluyen: endoglucanasas, celobiohidrolasas y celobiasas (β -glucosidasas). Inicialmente se hidroliza un sustrato celulósico mediante endoglucanasas en posiciones aleatorias para producir productos intermedios oligoméricos. A continuación, estos productos intermedios son sustratos para glucanasas de fragmentación exógenas, tales como la celobiohidrolasa, que producen celobiosa a partir de los extremos del polímero de celulosa. La celobiosa es un dímero hidrosoluble de la glucosa formado con enlace glucosídico β -1,4. Finalmente, la celobiasa escinde la celobiosa para producir glucosa.

Una celulasa es capaz de degradar la biomasa y puede ser de origen fúngico o bacteriano. Las enzimas adecuadas incluyen las celulasas de los géneros *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Humicola*, *Fusarium*, *Thielavia*, *Acremonium*, *Chrysosporium* y *Trichoderma*, e incluyen especies de *Humicola*, *Coprinus*, *Thielavia*, *Fusarium*, *Myceliophthora*, *Acremonium*, *Cephalosporium*, *Scytalidium*, *Pehicillium* o *Aspergillus* (véase, por ejemplo, el documento EP 458162), especialmente las producidas por una cepa seleccionada de entre las especies *Humicola insolens* (reclasificada como *Scytalidium thermophilum*, véase, por ejemplo, la patente de Estados Unidos N.º 4.435.307), *Coprinus cinereus*, *Fusarium oxysporum*, *Myceliophthora thermophila*, *Meripilus giganteus*, *Thielavia terrestris*, *Acremonium* sp., *Acremonium persicinum*, *Acremonium acremonium*, *Acremonium brachypenium*, *Acremonium dichromosporum*, *Acremonium obclavatum*, *Acremonium pinkertoniae*, *Acremonium roseogriseum*, *Acremonium incoloratum*, y *Acremonium furatum*; preferentemente procedentes de las especies *Humicola insolens* DSM 1800, *Fusarium oxysporum* DSM 2672, *Myceliophthora thermophila* CBS 117.65, *Cephalosporium* sp. RYM-202, *Acremonium* sp. CBS 478.94, *Acremonium* sp. CBS 265.95, *Acremonium persicinum* CBS 169.65, *Acremonium acremonium* AHU 9519, *Cephalosporium* sp. CBS 535.71, *Acremonium brachypenium* CBS 866.73, *Acremonium dichromosporum* CBS 683.73, *Acremonium obclavatum* CBS 311.74, *Acremonium pinkertoniae* CBS 157.70, *Acremonium roseogriseum* CBS 134.56, *Acremonium incoloratum* CBS 146.62 y *Acremonium furatum* CBS 299.70H. Las enzimas celulolíticas también se pueden obtener de *Chrysosporium*, preferentemente de una cepa de *Chrysosporium lucknowense*. Además, se pueden usar *Trichoderma* (especialmente *Trichoderma viride*, *Trichoderma reesei*, y *Trichoderma koningii*), *Bacillus* alcalofílicos (véanse, por ejemplo, la patente de Estados Unidos N.º 3.844.890 y la EP 458162), y *Streptomyces* (véase, por ejemplo, la patente EP 458162). La bacteria, *Saccharophagus degradans*, produce una mezcla de enzimas capaz de degradar una gama de materiales celulósicos y también puede usarse en este proceso.

También se han aislado bacterias celulolíticas anaerobias del suelo, por ejemplo, una nueva especie celulolítica de *Clostridium*, *Clostridium phytofermentans* sp. nov. (véase Leschine et. al, International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology (2002), 52, 1155-1160).

También pueden usarse enzimas celulolíticas que usan tecnología recombinante (véase, por ejemplo, WO 2007/071818 y WO 2006/110891).

Otras enzimas y formulaciones enzimáticas que pueden utilizarse se describen en las solicitudes de patente de Estados Unidos publicadas N.º 2006/0008885 y 2006/0068475, y en la solicitud PCT N.º WO 2006/128304.

Las enzimas celulolíticas usadas pueden producirse por fermentación de las cepas microbianas mencionadas anteriormente en un medio nutritivo que contiene fuentes de carbono y nitrógeno adecuadas y sales inorgánicas, usando procedimientos conocidos en la técnica (véase, por ejemplo, Bennett, J.W. y LaSure, L. (eds.), More Gene Manipulations in Fungi, Academic Press, CA 1991). Los medios adecuados están disponibles a partir de proveedores comerciales o pueden prepararse de acuerdo con composiciones publicadas (por ejemplo, en catálogos de la American Type Culture Collection). Los intervalos de temperatura y otras condiciones adecuadas para el

crecimiento y la producción de celulasa son conocidos en la técnica (véase, por ejemplo, Bailey, J.E., and Ollis, D.F., Biochemical Engineering Fundamentals, McGraw-Hill Book Company, NY, 1986).

El tratamiento de celulosa con celulasa generalmente se lleva a cabo a temperaturas entre 30 °C y 65 °C. Las celulasas son activas en un intervalo de pH de aproximadamente 3 a 7. Una etapa de sacarificación puede durar hasta 120 horas. La dosificación de enzima celulasa alcanza un nivel suficientemente alto de conversión de celulosa. Por ejemplo, una dosificación de celulasa apropiada es normalmente entre 5,0 y 50 unidades de papel de filtro (FPU o IU) por gramo de celulosa. La FPU es una medida estándar y se define y mide de acuerdo con Ghose (1987, Pure and Appl. Chem. 59:257-268).

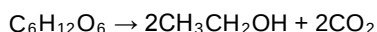
En realizaciones particulares, se utiliza el complejo enzimático ACCELERASE® 1000 (Genencor) como sistema enzimático a una carga de 0,25 ml por gramo de sustrato. El complejo enzimático ACCELERASE® 1000 es un cóctel de múltiples enzimas con múltiples actividades, principalmente exoglucanasa, endoglucanasa, hemicelulasa y beta-glucosidasa. El cóctel tiene una actividad de endoglucanasa mínima de 2500 CMC U/g y una actividad mínima de beta-glucosidasa de 400 pNPG U/g. El pH del cóctel es de aproximadamente 4,8 a aproximadamente 5,2. En otras realizaciones particulares, el sistema enzimático utilizado es una mezcla de CELLUCLAST® 1.5L y Novozyme 188. Por ejemplo, pueden usarse 0,5 ml de CELLUCLAST® 1.5L y 0,1 ml de Novozyme 188 por cada gramo de sustrato. Cuando se desea una actividad de hemicelulasa (xilanasas) mayor, se puede utilizar OPTIMASH™ BG.

Se pueden utilizar fermentadores móviles, tal y como se describe en la solicitud provisional de Estados Unidos de N.º de serie 60/832.735, ahora solicitud internacional publicada N.º WO2008/011598.

Fermentación etanólica

El etanol es un producto de fermentación. La fermentación es una secuencia de reacciones que liberan energía de moléculas orgánicas en ausencia de oxígeno. En esta aplicación de fermentación, la energía se obtiene cuando el azúcar se cambia a etanol y dióxido de carbono. Todo el etanol de bebidas, y más de la mitad del etanol industrial, se elabora mediante este proceso. Cambiar el maíz a etanol por fermentación requiere muchas etapas. El almidón en el maíz se debe descomponer en azúcares simples antes de que pueda producirse la fermentación. Esto se puede conseguir, por ejemplo, cociendo el maíz y agregando las enzimas alfa amilasa y glucoamilasa. Estas enzimas funcionan como catalizadores para acelerar los cambios químicos. Una vez que se obtiene un azúcar simple, se añade levadura. La levadura es un hongo unicelular, que se alimenta del azúcar y causa la fermentación. A medida que el hongo se alimenta del azúcar, produce alcohol (etanol) y dióxido de carbono. En la fermentación, el etanol conserva gran parte de la energía que originalmente estaba en el azúcar, lo que explica por qué el etanol es un excelente combustible.

La reacción de fermentación está representada por la ecuación simple:



El etanol puede prepararse a partir de una amplia variedad de materias primas disponibles. El etanol combustible puede prepararse a partir de cultivos que contienen almidón, tales como cereales forrajeros, granos alimenticios, tales como maíz y tubérculos, tales como patatas y boniatos. También podrían usarse cultivos que contienen azúcar, tales como remolacha azucarera, caña de azúcar y sorgo dulce para la producción de etanol. Además, los subproductos del procesamiento de alimentos, tales como melaza, suero de queso y materiales celulósicos, incluidos el pasto y la madera, así como los residuos agrícolas y forestales, pueden procesarse para producir etanol. Tal como se ha descrito anteriormente, estas y otras materias primas se pueden tratar como se ha descrito en la presente memoria para facilitar la producción de etanol.

Conversión de materiales amiláceos

Las FIG. 26 y 27 muestran diagramas de bloques para un proceso de molienda seca y húmeda, respectivamente, e ilustran la conversión, por ejemplo, fermentación, de granos de maíz a etanol y otros coproductos valiosos.

Con referencia particularmente ahora a la FIG. 26, en algunas implementaciones, un proceso de molienda seca para la conversión de granos de maíz en etanol, por ejemplo, etanol anhidro, que puede utilizarse como combustible, por ejemplo, combustible para automóviles o para aviación, puede comenzar por pretratar los granos de maíz secos con uno o más pretratamientos cualesquiera descritos en la presente memoria, tales como radiación, por ejemplo, uno o más tipos cualesquiera de radiación descritos en la presente memoria (por ejemplo, un haz de electrones en el que cada electrón tiene una energía de aproximadamente 5 MeV o un haz de protones en el que la energía de cada

protón es de aproximadamente 3-100 MeV). Después del pretratamiento, los granos de maíz se pueden triturar y/o cizallar a un polvo. Aunque uno o más pretratamientos cualesquiera descritos en la presente memoria se pueden aplicar después de la trituración y/o en cualquier momento durante el proceso de molienda seca perfilado en la FIG. 26, el pretratamiento antes de la trituración y/o el cizallamiento puede ser ventajoso porque los granos son generalmente más quebradizos después del pretratamiento y, como resultado, son más fáciles y pueden requerir menos energía para triturarlos y/o cizallarlos. En algunas realizaciones, un pretratamiento seleccionado puede aplicarse más de una vez durante la conversión, por ejemplo, antes de la molienda y a continuación después de la molienda.

- 10 Después de la trituración y/o el cizallamiento, los granos secos molidos pueden hidratarse opcionalmente añadiendo el material molido a un recipiente que contiene agua y, opcionalmente, agentes hidratantes, tales como tensioactivos. Opcionalmente, este recipiente de reacción también puede incluir una o más enzimas, tales como amilasa, para ayudar a una degradación adicional de la biomasa amilácea, o el recipiente de reacción puede contener uno o más ácidos, tales como un ácido mineral, por ejemplo, ácido sulfúrico diluido. Si se utiliza un
- 15 recipiente de hidratación, sus contenidos se vacían en un recipiente de conversión, por ejemplo, un recipiente de fermentación, que incluye uno o más microbios de conversión, tales como una o más levaduras, bacterias o mezclas de levaduras y/o bacterias. Si no se utiliza un recipiente de hidratación, el material molido se puede cargar directamente en el recipiente de conversión, por ejemplo, para la fermentación.
- 20 Después de la conversión, los sólidos restantes se retiran y secan para dar granos secos de destilería (DDG), mientras que el etanol se separa por destilación. En algunas realizaciones, se utiliza un microbio termófilo para la conversión y el etanol se elimina continuamente por evaporación a medida que se produce. Si se desea, el etanol destilado se puede deshidratar completamente, tal como haciendo pasar el etanol húmedo a través de un lecho de zeolita, o destilando con benceno.

- 25 Con referencia particularmente ahora a la FIG. 27, en algunas implementaciones, el proceso de molienda húmeda para la conversión de granos de maíz en etanol anhidro, comienza por pretratar los granos de maíz secos con uno o más pretratamientos cualesquiera descritos en la presente memoria, tales como radiación, por ejemplo, uno o más tipos cualesquiera de radiación descritos en la presente memoria (por ejemplo, un haz de electrones en el que cada
- 30 electrón tiene una energía de aproximadamente 5 MeV). Después del pretratamiento, los granos de maíz se dejan en remojo en ácido sulfúrico diluido y se agitan suavemente para romper los granos de maíz en sus constituyentes. Después del remojo, las partes de fibra, aceite y germen se fraccionan y se secan, y luego se combinan con cualquier sólido restante después de la destilación para dar pienso de gluten de maíz (CGF). Después de eliminar el germen y la fibra, en algunas realizaciones, el gluten se separa para dar harina de gluten de maíz (CGM). El almidón
- 35 restante puede pretratarse nuevamente (o por primera vez) mediante cualquier pretratamiento descrito en la presente memoria, por ejemplo, para reducir su peso molecular y/o funcionalizar el almidón de modo que sea más soluble. En algunas realizaciones, el almidón se carga a continuación en un recipiente de reacción que contiene agua y, opcionalmente, agentes hidratantes, tales como tensioactivos. Opcionalmente, este recipiente de reacción también puede incluir una o más enzimas, tales como amilasa, para ayudar a una degradación adicional del almidón,
- 40 o el recipiente de reacción puede contener uno o más ácidos, tales como un ácido mineral, por ejemplo, ácido sulfúrico diluido. Tal como se muestra, la sacarificación puede producirse en varios recipientes y luego el contenido del recipiente final pueden vaciarse en un recipiente de conversión, por ejemplo, un recipiente de fermentación, que incluye uno o más microbios de conversión, tales como una o más levaduras o bacterias.
- 45 Después de la conversión, el etanol se retira por destilación. En algunas realizaciones, se utiliza un microbio termófilo para la conversión y el etanol se elimina continuamente por evaporación a medida que se produce. Si se desea, el etanol destilado se puede deshidratar completamente, tal como haciendo pasar el etanol húmedo a través de un lecho de zeolita.

50 **Gasificación**

Además de usar la pirólisis para el pretratamiento de la materia prima, la pirólisis también puede usarse para procesar materia prima pretratada para extraer materiales útiles. En particular, se puede emplear una forma de pirólisis conocida como gasificación para generar gases combustibles junto con otros diversos productos gaseosos, líquidos y sólidos. Para realizar la gasificación, la materia prima pretratada se introduce en una cámara de pirólisis y se calienta a una temperatura elevada, normalmente 700 °C o más. La temperatura usada depende de una serie de factores, incluida la naturaleza de la materia prima y los productos deseados.

- Las cantidades de oxígeno (por ejemplo, como oxígeno gaseoso puro y/o como aire) y vapor (por ejemplo, vapor de
- 60 agua sobrecalentado) también se añaden a la cámara de pirólisis para facilitar la gasificación. Estos compuestos

reaccionan con materia prima que contiene carbono en una reacción de múltiples etapas para generar una mezcla de gases llamada gas de síntesis (o "syngas"). Esencialmente, durante la gasificación, se introduce una cantidad limitada de oxígeno en la cámara de pirólisis para permitir que parte de la materia prima combustione para formar monóxido de carbono y generar calor del proceso. El calor del proceso se puede usar para promover una segunda
5 reacción que convierte materia prima adicional en hidrógeno y monóxido de carbono.

En un primer paso de la reacción global, el calentamiento de la materia prima produce un residuo carbonoso que puede incluir una amplia variedad de diferentes especies basadas en hidrocarburos. Se pueden producir ciertos materiales volátiles (por ejemplo, ciertos materiales hidrocarbonados gaseosos), dando como resultado una
10 reducción del peso total de la materia prima. Luego, en una segunda etapa de la reacción, parte del material volátil que se produce en la primera etapa reacciona con el oxígeno en una reacción de combustión para producir tanto monóxido de carbono como dióxido de carbono. La reacción de combustión libera calor, lo que promueve la tercera etapa de la reacción. En la tercera etapa, el dióxido de carbono y el vapor (por ejemplo, agua) reaccionan con el residuo carbonoso generado en la primera etapa para formar monóxido de carbono e hidrógeno gaseoso. El
15 monóxido de carbono también puede reaccionar con vapor, en una reacción de agua a gas por desplazamiento, para formar dióxido de carbono e hidrógeno gaseoso adicional.

La gasificación puede usarse como un proceso primario para generar productos directamente a partir de materias primas pretratadas para su posterior transporte y/o venta, por ejemplo. Como alternativa, o además, la gasificación
20 puede usarse como un proceso auxiliar para generar combustible para un sistema de procesamiento global. El gas de síntesis rico en hidrógeno que se genera a través del proceso de gasificación puede quemarse, por ejemplo, para generar electricidad y/o calor del proceso que puede dirigirse para su uso en otras ubicaciones en el sistema de procesamiento. Como resultado, el sistema de procesamiento global puede ser al menos parcialmente autosostenible. También pueden obtenerse varios otros productos, incluyendo aceites de pirólisis y sustancias
25 basadas en hidrocarburos gaseosos, durante y/o después de la gasificación; estos se pueden separar y almacenar o transportar, según se desee.

Una variedad de cámaras de pirólisis diferentes son adecuadas para la gasificación de materia prima pretratada, que incluye las cámaras de pirólisis divulgadas en la presente memoria. En particular, los sistemas de reactor de lecho
30 fluidizado, en los que la materia prima pretratada se fluidiza en vapor y oxígeno/aire, proporcionan un rendimiento relativamente alto y una recuperación sencilla de los productos. El residuo carbonoso sólido que queda después de la gasificación en un sistema de lecho fluidizado (o en otras cámaras de pirólisis) puede quemarse para generar calor del proceso adicional para promover reacciones de gasificación posteriores.

El gas de síntesis se puede reformar usando un proceso de Fischer-Tropsch, que es una reacción química catalizada en la que el gas de síntesis se convierte en alcoholes e hidrocarburos líquidos. Los catalizadores más
35 comunes se basan en hierro y cobalto, aunque también se han usado níquel y rutenio.

En un proceso alternativo, puede utilizarse una biopelícula para reformar el gas de síntesis para producir el
40 combustible líquido en lugar de un catalizador químico. Tal proceso ha sido descrito por Coskata, Inc. Cualquiera de los materiales de biomasa descritos en la presente memoria puede usarse en el proceso de Coskata.

En algunas realizaciones, la irradiación del material de biomasa, por ejemplo, con un haz de partículas, tales como electrones, antes de la gasificación puede reducir la temperatura de gasificación, dando como resultado que se
45 consuma menos energía durante la gasificación, y puede dar como resultado la formación de menos residuo carbonoso y alquitrán, dando como resultado un rendimiento de singas mejorado.

POSTPROCESAMIENTO

50 Destilación

Después de la fermentación, los fluidos resultantes se pueden destilar usando, por ejemplo, una «columna de destilación de cerveza» para separar el etanol y otros alcoholes de la mayor parte del agua y los residuos sólidos. El vapor que sale de la columna de destilación de cerveza puede ser, por ejemplo, etanol al 35 % en peso y se puede
55 alimentar a una columna rectificadora. Una mezcla prácticamente azeotrópica de etanol (92,5 %) y agua procedente de la columna rectificadora se puede purificar para obtener etanol puro (99,5 %) usando tamices moleculares en fase vapor. El fondo de la columna de destilación de cerveza se puede enviar al primer efecto de un evaporador de tres efectos. El condensador de reflujo de la columna rectificadora puede proporcionar calor para este primer efecto. Después del primer efecto, los sólidos se pueden separar usando una centrifugadora y secar en una secadora
60 rotativa. Una parte (25 %) del efluente de la centrifugadora se puede reciclar a la fermentación y el resto se puede

enviar al segundo y tercer efectos del evaporador. La mayor parte del condensado del evaporador se puede devolver al procedimiento como condensado relativamente limpio y una pequeña parte se puede devolver al tratamiento de aguas residuales para evitar la acumulación de compuestos de bajo punto de ebullición.

5 Tratamiento de aguas residuales

El tratamiento de aguas residuales se usa para minimizar los requisitos de agua de reposición de la planta al tratar el agua de proceso para su reutilización dentro de la planta. El tratamiento de aguas residuales también puede producir combustible (por ejemplo, lodo y biogás) que se puede utilizar para mejorar la eficiencia global del proceso de producción de etanol. Por ejemplo, tal como se describe con más detalle a continuación, los lodos y el biogás pueden usarse para crear vapor y electricidad que pueden usarse en diversos procesos de la planta.

El agua residual se bombea inicialmente a través de un tamiz (por ejemplo, un tamiz de barras) para eliminar partículas grandes, que se recogen en una tolva. En algunas realizaciones, las partículas grandes se envían a un vertedero. Adicionalmente o como alternativa, las partículas grandes se queman para crear vapor y/o electricidad tal como se describe con más detalle a continuación. En general, la separación en el tamiz de barras está entre 1/4 de pulgada y 1 pulgada de separación (por ejemplo, separación de 1/2 pulgada).

El agua residual fluye a continuación a un tanque de igualación, donde la concentración orgánica del agua residual se iguala durante un tiempo de retención. En general, el tiempo de retención es de entre 8 horas y 36 horas (por ejemplo, 24 horas). Un mezclador está dispuesto dentro del tanque para agitar el contenido del tanque. En algunas realizaciones, se usan mezcladores dispuestos por todo el tanque para agitar el contenido del tanque. En ciertas realizaciones, el mezclador mezcla sustancialmente el contenido del tanque de igualación de modo que las condiciones (por ejemplo, concentración y temperatura del agua residual) en todo el tanque sean uniformes.

Una primera bomba mueve el agua desde el tanque de igualación a través de un intercambiador de calor de líquido a líquido. El intercambiador de calor está controlado (por ejemplo, controlando el caudal de fluido a través del intercambiador de calor) de modo que las aguas residuales salen del intercambiador de calor estén a una temperatura deseada para el tratamiento anaerobio. Por ejemplo, la temperatura deseada para el tratamiento anaerobio puede estar entre 40 °C y 60 °C.

Después de salir del intercambiador de calor, las aguas residuales entran en uno o más reactores anaerobios. En algunas realizaciones, la concentración de lodo en cada reactor anaerobio es la misma que la concentración total de lodo en las aguas residuales. En otras realizaciones, el reactor anaerobio tiene una mayor concentración de lodo que la concentración total de lodo en el agua residual.

Una solución nutritiva que contiene nitrógeno y fósforo se dosifica en cada reactor anaerobio que contiene aguas residuales. La solución nutritiva reacciona con el lodo en el reactor anaerobio para producir biogás que puede contener el 50 % de metano y tiene un valor calorífico de aproximadamente 12.000 unidades térmicas británicas, o Btu, por libra). El biogás sale de cada reactor anaerobio a través de un agujero de ventilación y fluye hacia un colector, donde varias corrientes de biogás se combinan en una sola corriente. Un compresor mueve la corriente de biogás a una caldera o un motor de combustión tal como se describe con más detalle a continuación. En algunas realizaciones, el compresor también mueve la única corriente de biogás a través de un catalizador de desulfuración. Adicionalmente o como alternativa, el compresor puede mover la única corriente de biogás a través de un separador de sedimentos.

Una segunda bomba mueve el efluente anaerobio de los reactores anaerobios a uno o más reactores aerobios (por ejemplo, reactores de lodo activado). Un aireador está dispuesto dentro de cada reactor aerobio para mezclar el efluente anaerobio, lodo y oxígeno (por ejemplo, oxígeno contenido en el aire). Dentro de cada reactor aerobio, la oxidación del material celular en el efluente anaerobio produce dióxido de carbono, agua y amoníaco.

El efluente aerobio se mueve (por ejemplo, por gravedad) a un separador, donde los lodos se separan del agua tratada. Parte del lodo es devuelto a los uno o más reactores aerobios, para crear una concentración de lodo elevada en los reactores aerobios, facilitando de este modo la descomposición aerobia del material celular en las aguas residuales. Un transportador elimina el exceso de lodo del separador. Tal como se describe con más detalle a continuación, el exceso de lodo se usa como combustible para crear vapor y/o electricidad.

El agua tratada es bombeada desde el separador a un tanque de decantación. Los sólidos dispersados en el agua tratada sedimentan en la parte inferior del tanque de decantación y posteriormente se eliminan. Después de un período de sedimentación, el agua es bombeada desde el tanque de decantación a través de un filtro fino para

eliminar los sólidos adicionales que quedan en el agua. En algunas realizaciones, se añade cloro al agua tratada para destruir las bacterias patógenas. En algunas realizaciones, se usan una o más técnicas de separación físicoquímicas para purificar adicionalmente el agua tratada. Por ejemplo, el agua tratada se puede bombear a través de un reactor de adsorción de carbono. Como otro ejemplo, el agua tratada puede bombearse a través de un reactor de ósmosis inversa.

En los procesos divulgados en la presente memoria, cuando se usa agua en cualquier proceso, puede ser aguas grises, por ejemplo, aguas grises municipales o aguas negras. En algunas realizaciones, el agua gris o negra se esteriliza antes del uso. La esterilización se puede conseguir mediante técnicas, por ejemplo, mediante esterilización por irradiación, por vapor o química.

Combustión de desechos

La producción de alcohol a partir de biomasa puede dar como resultado la producción de diversas corrientes de subproductos útiles para generar vapor y electricidad para su uso en otras partes de la planta. Por ejemplo, el vapor generado a partir de la combustión de subproductos puede usarse en el proceso de destilación. Como otro ejemplo, la electricidad generada a partir de la combustión de subproductos puede usarse para alimentar generadores de haces de electrones y transductores ultrasónicos usados en el pretratamiento.

Los subproductos usados para generar vapor y electricidad se derivan de varias fuentes en todo el proceso. Por ejemplo, la digestión anaerobia de aguas residuales produce biogás con alto contenido de metano y una pequeña cantidad de biomasa residual (lodo). Como otro ejemplo, los sólidos posteriores al destilado (por ejemplo, lignina no convertida, celulosa y hemicelulosa que quedan desde el pretratamiento y los procesos primarios) pueden usarse como combustible.

El biogás se desvía a un motor de combustión conectado a un generador eléctrico para producir electricidad. Por ejemplo, el biogás puede usarse como fuente de combustible para un motor de gas natural con encendido por chispa. Como otro ejemplo, el biogás puede usarse como fuente de combustible para un motor de gas natural de inyección directa. Como otro ejemplo, el biogás puede usarse como fuente de combustible para una turbina de combustión. Adicionalmente o como alternativa, el motor de combustión puede configurarse a una configuración de cogeneración. Por ejemplo, el calor residual de los motores de combustión puede usarse para proporcionar agua caliente o vapor en toda la planta.

El lodo y los sólidos pos-destilado se queman para calentar el agua que fluye a través de un intercambiador de calor. En algunas realizaciones, el agua que fluye a través del intercambiador de calor se evapora y se sobrecalienta a vapor. En ciertas realizaciones, el vapor se usa en el reactor de pretratamiento y la destilación en los procesos de destilación y evaporación. Adicionalmente o como alternativa, el vapor se expande para alimentar una turbina de vapor de fases múltiples conectada a un generador eléctrico. El vapor que sale de la turbina de vapor se condensa con agua de refrigeración y se devuelve al intercambiador de calor para recalentarlo a vapor. En algunas realizaciones, el caudal del intercambiador de calor se controla para obtener una producción de electricidad diana de la turbina de vapor conectada a un generador eléctrico. Por ejemplo, puede añadirse agua al intercambiador de calor para garantizar que la turbina está funcionando por encima de una condición umbral (por ejemplo, la turbina está girando lo suficientemente rápido como para encender el generador eléctrico).

Aunque se han descrito ciertas realizaciones, son posibles otras realizaciones.

Como ejemplo, aunque el biogás se describe como siendo desviado a un motor de combustión conectado a un generador eléctrico, en ciertas realizaciones, se puede hacer pasar el biogás a través de un reformador de combustible para producir hidrógeno. A continuación, el hidrógeno se convierte en electricidad a través de una célula de combustible.

Como otro ejemplo, aunque el biogás se describe como siendo quemado aparte del lodo y los sólidos post-destilado, en ciertas realizaciones, todos los subproductos de desecho pueden quemarse juntos para producir vapor.

PRODUCTOS/COPRODUCTOS

Alcoholes

El alcohol producido puede ser un monohidroxi alcohol, por ejemplo, etanol o un polihidroxi alcohol, por ejemplo, etilenglicol o glicerina. Los ejemplos de alcoholes que pueden producirse incluyen metanol, etanol, propanol,

isopropanol, butanol, por ejemplo, n-, sec- o t-butanol, etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, glicerina o mezclas de estos alcoholes.

Cada uno de los alcoholes producidos por la planta tiene valor comercial como materia prima industrial. Por ejemplo, el etanol puede usarse en la fabricación de barnices y perfume. Como otro ejemplo, el metanol puede usarse como disolvente en un líquido limpiaparabrisas. Como otro ejemplo adicional, el butanol puede usarse en plastificantes, resinas, lacas y líquidos de frenos.

El bioetanol producido por la planta es valioso como ingrediente usado en la industria alimentaria y de bebidas. Por ejemplo, el etanol producido por la planta puede purificarse a alcohol de calidad alimentaria y usarse como ingrediente principal en bebidas alcohólicas.

El bioetanol producido por la planta también tiene valor comercial como combustible de transporte. El uso de etanol como combustible de transporte puede implementarse con una inversión de capital relativamente pequeña por parte de los fabricantes y propietarios de motores de encendido por chispa (por ejemplo, cambios en los tiempos de inyección, relación combustible-aire y componentes del sistema de inyección de combustible). Muchos fabricantes de automóviles actualmente ofrecen vehículos de combustible flexibles capaces de funcionar con mezclas de etanol/gasolina con hasta un 85% en volumen de etanol (por ejemplo, equipo estándar en un Chevrolet Tahoe 4 x 4).

El bioetanol producido por esta planta puede usarse como combustible para motores para mejorar las condiciones ambientales y económicas más allá de la ubicación de la planta. Por ejemplo, el etanol producido por esta planta y usado como combustible puede reducir las emisiones de gases de efecto invernadero de fuentes artificiales (por ejemplo, fuentes de transporte). Como otro ejemplo, el etanol producido por esta planta y usado como combustible para motores también puede desplazar el consumo de gasolina refinada a partir del petróleo.

El bioetanol tiene un mayor octanaje que la gasolina convencional y, por lo tanto, se puede usar para mejorar el rendimiento (por ejemplo, permitir relaciones de compresión más altas) de motores de encendido por chispa. Por ejemplo, pueden mezclarse pequeñas cantidades (por ejemplo, 10% en volumen) de etanol con gasolina para actuar como un potenciador del octano para combustibles usados en los motores de encendido por chispa. Como otro ejemplo, pueden mezclarse cantidades mayores (por ejemplo, 85% en volumen) de etanol con gasolina para aumentar adicionalmente el octanaje del combustible y desplazar volúmenes mayores de gasolina.

Las estrategias de bioetanol son descritas, por ejemplo, por DiPardo en Journal of Outlook four Biomass Ethanol Production and Demand (EIA Forecasts), 2002; Sheehan en Biotechnology Progress, 15:8179, 1999; Martin en Enzyme Microbes Technology, 31:274, 2002; Greer en BioCycle, 61-65, abril de 2005; Lynd en Microbiology and Molecular Biology Reviews, 66:3, 506-577, 2002; Ljungdahl y col., en la patente de EE. UU. N.º 4.292.406; y Bellamy, en la patente de EE. UU. N.º 4.094.742.

Ácidos orgánicos

Los ácidos orgánicos producidos pueden incluir ácidos monocarboxílicos o ácidos policarboxílicos. Los ejemplos de ácidos orgánicos incluyen ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido capríco, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido γ-hidroxibutírico y mezclas de estos ácidos.

Coproducidos

Residuo de lignina

Tal como se ha descrito anteriormente, los residuos que contienen lignina de procesos primarios y de pretratamiento tienen valor como combustible de alta/media energía y pueden usarse para generar energía y vapor para su uso en procesos en planta. Sin embargo, tales residuos de lignina son un nuevo tipo de combustible sólido y existe poca demanda de los mismos fuera de los límites de la planta, y los costes de secado para el transporte sólo restan de su valor potencial. En algunos casos, la gasificación de los residuos de lignina puede convertirlos en un producto de mayor valor con un menor coste.

Otros coproducidos

La materia celular, el furfural y el ácido acético se han identificado como posibles coproducidos de las instalaciones de procesamiento de biomasa a combustible. La materia celular intersticial podría ser valiosa, pero podría requerir

una purificación significativa. Existen mercados para el furfural y el ácido acético, aunque es poco probable que sean lo suficientemente grandes como para consumir la producción de una industria de lignocelulosa a etanol totalmente comercializada.

5 EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar y no limitan las enseñanzas de esta divulgación.

Ejemplo 1 - Preparación de material fibroso a partir de papel policubierto

- 10 Se obtuvo un palé de 1500 libras de cajas de cartón de zumo vírgenes de medio galón hechas de cartón Kraft blanco policubierto no impreso con una densidad aparente de 20 lb/pie³ de International Paper. Cada caja de cartón se plegó plana y luego se alimentó a una desmenuzadora Flinch Baugh de 3 hp a una velocidad de aproximadamente 15 a 20 libras por hora. La desmenuzadora estaba equipada con dos cuchillas giratorias de 12 pulgadas, dos
- 15 cuchillas fijas y un tamiz de descarga de 0,30 pulgadas. El espacio entre las cuchillas giratorias y las fijas se ajustó a 0,10 pulgadas. La salida de la desmenuzadora se asemejaba a confeti que tiene un ancho de entre 0,1 pulgadas y 0,5 pulgadas, una longitud de entre 0,25 pulgadas y 1 pulgada y un espesor equivalente al del material de partida (aproximadamente 0,075 pulgadas).
- 20 El material parecido a un confeti se alimentó a un cortador de cuchillas giratorias Munson, modelo SC30. El modelo SC30 está equipado con cuatro cuchillas giratorias, cuatro cuchillas fijas y un tamiz de descarga que tiene aberturas de 1/8 de pulgada. El espacio entre las cuchillas giratorias y las fijas se ajustó a aproximadamente 0,020 pulgadas. El cortador de cuchillas giratorias cizallaba los trozos similares a confeti a través de los bordes de las cuchillas, despedazando los trozos y liberando un material fibroso a un ritmo de aproximadamente una libra por hora. El
- 25 material fibroso tenía un área superficial BET de 0,9748 m²/g +/- 0,0167 m²/g, una porosidad del 89,0437 por ciento y una densidad aparente (@0,53 psia) de 0,1260 g/ml. La longitud promedio de las fibras fue de 1,141 mm y el ancho promedio de las fibras fue de 0,027 mm, dando una L/D promedio de 42:1. Una micrografía electrónica de barrido del material fibroso se muestra en la FIG. 28 a 25 aumentos.

Ejemplo 2 - Preparación de material fibroso a partir de cartón Kraft blanqueado

- Se obtuvo un palé de 1500 libras de cartón Kraft blanqueado con una densidad aparente de 30 lb/pie³ de International Paper. El material se plegó plano y luego se alimentó a una desmenuzadora Flinch Baugh de 3 hp a una velocidad de aproximadamente 15 a 20 libras por hora. La desmenuzadora estaba equipada con dos cuchillas
- 35 giratorias de 12 pulgadas, dos cuchillas fijas y un tamiz de descarga de 0,30 pulgadas. El espacio entre las cuchillas giratorias y las fijas se ajustó a 0,10 pulgadas. La salida de la desmenuzadora se asemejaba a confeti que tiene un ancho de entre 0,1 pulgadas y 0,5 pulgadas, una longitud de entre 0,25 pulgadas y 1 pulgada y un espesor equivalente al del material de partida (aproximadamente 0,075 pulgadas). El material parecido a un confeti se alimentó a un cortador de cuchillas giratorias Munson, modelo SC30. El tamiz de descarga tenía aberturas de 1/8 de
- 40 pulgada. El espacio entre las cuchillas giratorias y las fijas se ajustó a aproximadamente 0,020 pulgadas. El cortador de cuchillas giratorias cizallaba los trozos similares a confeti, liberando un material fibroso a un ritmo de aproximadamente una libra por hora. El material fibroso tenía un área superficial BET de 1,1316 m²/g +/- 0,0103 m²/g, una porosidad del 88,3285 por ciento y una densidad aparente (@0,53 psia) de 0,1497 g/ml. La longitud promedio de las fibras fue de 1,063 mm y el ancho promedio de las fibras fue de 0,0245 mm, dando una L/D
- 45 promedio de 43:1. Una micrografía electrónica de barrido del material fibroso se muestra en la FIG. 29 a 25 aumentos.

Ejemplo 3 - Preparación de material fibroso cizallado dos veces a partir de cartón Kraft blanqueado

- 50 Se obtuvo un palé de 1500 libras de cartón Kraft blanqueado con una densidad aparente de 30 lb/pie³ de International Paper. El material se plegó plano y luego se alimentó a una desmenuzadora Flinch Baugh de 3 hp a una velocidad de aproximadamente 15 a 20 libras por hora. La desmenuzadora estaba equipada con dos cuchillas giratorias de 12 pulgadas, dos cuchillas fijas y un tamiz de descarga de 0,30 pulgadas. El espacio entre las cuchillas giratorias y las fijas se ajustó a 0,10 pulgadas. La salida de la desmenuzadora se asemejaba a confeti (como
- 55 anteriormente). El material parecido a un confeti se alimentó a un cortador de cuchillas giratorias Munson, modelo SC30. El tamiz de descarga tenía aberturas de 1/16 de pulgada. El espacio entre las cuchillas giratorias y las fijas se ajustó a aproximadamente 0,020 pulgadas. El cortador de cuchillas giratorias cizallaba los trozos similares a confeti, liberando un material fibroso a un ritmo de aproximadamente una libra por hora. El material resultante del primer cizallamiento se alimentó de vuelta al mismo equipo descrito anteriormente y se cizalló de nuevo. El material fibroso
- 60 resultante tenía un área superficial BET de 1,4408 m²/g +/- 0,0156 m²/g, una porosidad del 90,8998 por ciento y una

densidad aparente (@0,53 psia) de 0,1298 g/ml. La longitud promedio de las fibras fue de 0,891 mm y el ancho promedio de las fibras fue de 0,026 mm, dando una L/D promedio de 34:1. Una micrografía electrónica de barrido del material fibroso se muestra en la FIG. 30 a 25 aumentos.

5 **Ejemplo 4 - Preparación de material fibroso cizallado tres veces a partir de cartón Kraft blanqueado**

Se obtuvo un palé de 1500 libras de cartón Kraft blanqueado con una densidad aparente de 30 lb/pie³ de International Paper. El material se plegó plano y luego se alimentó a una desmenuzadora Flinch Baugh de 3 hp a una velocidad de aproximadamente 15 a 20 libras por hora. La desmenuzadora estaba equipada con dos cuchillas giratorias de 12 pulgadas, dos cuchillas fijas y un tamiz de descarga de 0,30 pulgadas. El espacio entre las cuchillas giratorias y las fijas se ajustó a 0,10 pulgadas. La salida de la desmenuzadora se asemejaba a confeti (como anteriormente). El material parecido a un confeti se alimentó a un cortador de cuchillas giratorias Munson, modelo SC30. El tamiz de descarga tenía aberturas de 1/8 de pulgada. El espacio entre las cuchillas giratorias y las fijas se ajustó a aproximadamente 0,020 pulgadas. El cortador de cuchillas giratorias cizallaba los trozos similares a confeti a través de los bordes de las cuchillas. El material resultante del primer cizallamiento se alimentó de vuelta al mismo equipo y el tamiz se sustituyó por un tamiz de 1/16 de pulgada. Este material se cizalló. El material resultante del segundo cizallamiento se alimentó de vuelta al mismo equipo y el tamiz se sustituyó por un tamiz de 1/32 de pulgada. Este material se cizalló. El material fibroso resultante tenía un área superficial BET de 1,6897 m²/g +/- 0,0155 m²/g, una porosidad del 87,7163 por ciento y una densidad aparente (@0,53 psia) de 0,1448 g/ml. La longitud promedio de las fibras fue de 0,824 mm y el ancho promedio de las fibras fue de 0,0262 mm, dando una L/D promedio de 32:1. Una micrografía electrónica de barrido del material fibroso se muestra en la FIG. 31 a 25 aumentos.

25 **Ejemplo 5 - Preparación de material fibroso densificado a partir de cartón Kraft blanqueado sin aglutinante añadido**

Se preparó material fibroso de acuerdo con el ejemplo 2. Aproximadamente 1 lb de agua se pulverizó sobre cada 10 lb de material fibroso. El material fibroso se densificó usando un molino para gránulos California Pellet Mill 1100 que funcionaba a 75 °C. Se obtuvieron gránulos que tenían una densidad aparente que variaba desde aproximadamente 7 lb/pie³ hasta aproximadamente 15 lb/pie³.

Ejemplo 6 - Preparación de material fibroso densificado a partir de cartón Kraft blanqueado con aglutinante

Se preparó material fibroso de acuerdo con el ejemplo 2.

Se preparó una solución madre al 2 por ciento en peso de POLYOXT™ WSR N10 (óxido de polietileno) en agua.

Aproximadamente 1 lb de la solución madre se pulverizó sobre cada 10 lb de material fibroso. El material fibroso se densificó usando un molino para gránulos California Pellet Mill 1100 que funcionaba a 75 °C. Se obtuvieron gránulos que tenían una densidad aparente que variaba desde aproximadamente 15 lb/pie³ hasta aproximadamente 40 lb/pie³.

Ejemplo 7 - Reducción del peso molecular de la celulosa en papel Kraft fibroso por radiación gamma con oxidación mínima

Se prepara material fibroso de acuerdo con el ejemplo 4. El papel Kraft fibroso se densifica de acuerdo con el ejemplo 5.

Los gránulos densificados se colocan en una ampolla de vidrio que tiene una capacidad máxima de 250 mL. La ampolla de vidrio se somete a alto vacío (10⁻⁵ torr) durante 30 minutos y luego se rellena con argón gaseoso. La ampolla se sella en argón. Los gránulos en la ampolla se irradian con radiación gamma durante aproximadamente 3 horas a una tasa de dosis de aproximadamente 1 Mrad por hora para proporcionar un material irradiado en el que la celulosa tiene un peso molecular menor que el material de partida de Kraft fibroso.

55 **Ejemplo 8 - Reducción del peso molecular de la celulosa en papel Kraft fibroso por radiación gamma con oxidación máxima**

Se prepara material fibroso de acuerdo con el ejemplo 4. El papel Kraft fibroso se densifica de acuerdo con el ejemplo 5.

Los gránulos densificados se colocan en una ampolla de vidrio que tiene una capacidad máxima de 250 ml. La ampolla de vidrio se sella en una atmósfera de aire. Los gránulos en la ampolla se irradian con radiación gamma durante aproximadamente 3 horas a una tasa de dosis de aproximadamente 1 Mrad por hora para proporcionar un material irradiado en el que la celulosa tiene un peso molecular menor que el material de partida de Kraft fibroso.

5

Ejemplo 9 - Métodos para determinación del peso molecular de materiales celulósicos y lignocelulósicos por cromatografía de permeación en gel

Los materiales celulósicos y lignocelulósicos para el análisis se trataron de acuerdo con el ejemplo 4. Los materiales de muestra presentados en las siguientes tablas incluyen papel Kraft (P), paja de trigo (WS), alfalfa (A) y pasto varilla (SG). El número "132" de la ID de la muestra se refiere al tamaño de partícula del material después del cizallamiento a través de un tamiz de 1/32 de pulgada. El número después del guión se refiere a la dosis de radiación (MRad) y "US" se refiere al tratamiento ultrasónico. Por ejemplo, una ID de muestra "P132-10" se refiere al papel Kraft que se ha cortado a un tamaño de partícula de 132 malla y se ha irradiado con 10 MRad.

15

Tabla 1. Peso molecular promedio máximo de papel Kraft irradiado

Fuente de la muestra	ID de la muestra	Dosis ¹ (MRad)	Ultrasonido ²	PM promedio ± Desv. estándar
Papel Kraft	P132	0	No	32853±10006
	P132-10	10	"	61398 ± 2468**
	P132-100	100	"	8444 ± 580
	P132-181	181	"	6668 ± 77
	P132-US	0	Sí	3095 ± 1013

**Las dosis bajas de radiación parecen aumentar el peso molecular de algunos materiales ¹Tasa de dosificación = 1 MRad/hora ²Tratamiento durante 30 minutos con ultrasonido de 20 kHz usando un cuerno de 1000 W en condiciones de recirculación con el material disperso en agua.

Tabla 2. Peso molecular promedio máximo de materiales irradiados

ID de la muestra	Nº de pico	Dosis ¹ (MRad)	Ultrasonido ²	PM promedio ± Desv. estándar
WS132	1	0	No	1407411 ± 175191
	2	"	"	39145 ± 3425
	3	"	"	2886 ± 177
WS132-10*	1	10	"	26040 ± 3240
WS132-100*	1	100	"	23620 ± 453
A132	1	0	"	1604886 ± 151701
	2	"	"	37525 ± 3751
	3	"	"	2853 ± 490
A132-10*	1	10	"	50853 ± 1665
	2	"	"	2461 ± 17
A132-100*	1	100	"	38291 ± 2235
	2	"	"	2487 ± 15
SG132	1	0	"	1557360 ± 83693
	2	"	"	42594 ± 4414
	3	"	"	3268 ± 249
SG132-10*	1	10	"	60888 ± 9131
SG132-100*	1	100	"	22345 ± 3797
SG132-10-US	1	10	Sí	86086 ± 43518
	2	"	"	2247 ± 468
SG132-100-US	1	100	"	4696 ± 1465

*Los picos se fusionan después del tratamiento

**Las dosis bajas de radiación parecen aumentar el peso molecular de algunos materiales

¹Tasa de dosificación = 1 MRad/hora

²Tratamiento durante 30 minutos con ultrasonido de 20 kHz usando un cuerno de 1000 W en condiciones de recirculación con el material disperso en agua.

20 Se usa cromatografía de permeación en gel (GPC) para determinar la distribución del peso molecular de los polímeros. Durante el análisis por GPC, se hace pasar una solución de la muestra de polímero a través de una

columna rellena con un gel poroso que atrapa moléculas pequeñas. La muestra se separa en función del tamaño molecular con moléculas más grandes que se eluyen antes que las moléculas más pequeñas. El tiempo de retención de cada componente se detecta con mayor frecuencia por el índice de refracción (RI), la dispersión evaporativa de luz (ELS) o el ultravioleta (UV) y se compara con una curva de calibración. Los datos resultantes se usan luego para calcular la distribución del peso molecular de la muestra.

Para caracterizar los polímeros sintéticos se usa una distribución de pesos moleculares en lugar de un peso molecular único. Para caracterizar esta distribución, se utilizan promedios estadísticos. El promedio más común de estos promedios es el "peso molecular promedio en número" (M_n) y el "peso molecular promedio en peso" (M_w). Los métodos para calcular estos valores se describen en la técnica, por ejemplo, en el ejemplo 9 del documento WO 2008/073186.

El índice de polidispersidad o PI se define como la relación de M_w/M_n . Cuanto mayor es el PI, más amplia o más dispersa es la distribución. El valor más bajo que un PI puede ser es 1. Esto representa una muestra monodispersa; es decir, un polímero con todas las moléculas en la distribución con el mismo peso molecular.

El valor máximo de peso molecular (M_p) es otro descriptor definido como el modo de distribución del peso molecular. Significa el peso molecular que es más abundante en la distribución. Este valor también da una idea de la distribución del peso molecular.

La mayoría de las mediciones de GPC se realizan en relación con un estándar de polímero diferente. La precisión de los resultados depende de cuán estrechamente coincidan las características del polímero que está siendo analizado con las del estándar usado. El error esperado en reproducibilidad entre diferentes series de determinaciones, calibradas por separado, es de aproximadamente el 5-10% y es característico de la precisión limitada de las determinaciones por GPC. Por lo tanto, los resultados de GPC son más útiles cuando se realiza una comparación entre las distribuciones de peso molecular de diferentes muestras durante la misma serie de determinaciones.

Las muestras lignocelulósicas requerían preparación de muestra antes del análisis por GPC. En primer lugar, se preparó una solución saturada (al 8,4% en peso) de cloruro de litio (LiCl) en dimetilacetamida (DMAc). Se añadieron aproximadamente 100 mg de cada muestra a aproximadamente 10 g de una solución saturada de LiCl/DMAc recién preparada, y cada mezcla se calentó a aproximadamente 150°C-170°C con agitación durante 1 hora. Las soluciones resultantes generalmente eran de color amarillo claro a oscuro. La temperatura de las soluciones se redujo a aproximadamente 100°C y las soluciones se calentaron durante 2 horas adicionales. La temperatura de las soluciones se redujo a aproximadamente 50°C y cada solución de muestra se calentó durante aproximadamente 48 a 60 horas. Cabe destacar que las muestras irradiadas a 100 MRad se solubilizaron más fácilmente en comparación con sus equivalentes no tratados. Adicionalmente, las muestras cizalladas (indicadas por el número 132) tenían pesos moleculares medios ligeramente inferiores en comparación con las muestras sin cortar.

Las soluciones de muestra resultantes se diluyeron 1:1 usando DMAc como disolvente y se filtraron a través de un filtro de PTFE de 0,45 µm. Las soluciones de muestra filtradas se analizaron luego mediante GPC. El peso molecular promedio máximo (M_p) de las muestras, según se determina por cromatografía de permeación en gel (GPC), se resume en las tablas 1 y 2. Cada muestra se preparó por duplicado y cada preparación de la muestra se analizó por duplicado (dos inyecciones) para un total de cuatro inyecciones por muestra. Los estándares de poliestireno EasiCal PS1A y PS1B se usaron para generar una curva de calibración para la escala de peso molecular de aproximadamente 580 a 7.500.00 Daltons.

Tabla 3. Condiciones de análisis por GPC

Instrumento:	Waters Alliance GPC 2000
Columnas (3):	Plgel 10 µ Mixed-B S/N: 10M-MB-148-83; 10M-MB-148-84; 10M-MB-174-129
Fase móvil (disolvente):	LiCl al 0,5% en DMAc (1,0 mL/min.)
Temperatura de columna/detector:	70 °C
Temperatura del inyector:	70 °C
Tamaño del bucle de muestra:	323,5 µL

Ejemplo 10- Determinación de la cristalinidad del material irradiado por difracción de rayos X

La difracción de rayos X (XRD) es un método mediante el cual una muestra cristalina se irradia con rayos X

monoenergéticos. La interacción de la estructura reticular de la muestra con estos rayos X se registra y proporciona información sobre la estructura cristalina que está siendo irradiada. La "huella digital" característica resultante permite la identificación de los compuestos cristalinos presentes en la muestra. Usando un análisis de ajuste de patrón completo (el refinamiento Rietvelt), es posible realizar análisis cuantitativos en muestras que contienen más de un compuesto cristalino.

Tabla 4. Datos de XRD que incluyen el tamaño del dominio y el % de cristalinidad

ID de la muestra	Tamaño del dominio (Å)	% de cristalinidad
P132	55	55
P132-10	46	58
P132-100	50	55
P132-181	48	52
P132-US	26	40
A132	28	42
A132-10	26	40
A132-100	28	35
WS132	30	36
WS132-10	27	37
WS132-100	30	41
SG132	29	40
SG132-10	28	38
SG132-100	28	37
SG132-10-US	25	42
SG132-100-US	21	34

Cada muestra se colocó en un soporte que no genera ruido de fondo y se colocó en un difractómetro Phillips PW1800 usando radiación de Cu. Los barridos se realizaron en el intervalo de 5° a 50° con un tamaño de paso de 0,05° y un tiempo de recuento de 2 horas cada uno

Una vez que se obtuvieron los patrones de difracción, las fases se identificaron con la ayuda del Powder Diffraction File publicado por el International Centre for Diffraction Data. En todas las muestras, la fase cristalina identificada fue celulosa - Ia, que tiene una estructura triclinica.

La característica distintiva entre las 20 muestras es la anchura del pico, que está relacionada con el tamaño del dominio cristalito. La anchura del pico experimental se usó para calcular el tamaño del dominio y el porcentaje de cristalinidad, que se presentan en la tabla 4.

El porcentaje de cristalinidad (X_c %) se mide como una relación del área cristalina respecto al área total en los picos de difracción de rayos x,

$$X_c \% = \frac{A_c}{\{A_a + A_c\}} \times 100\%$$

donde,

A_c = Área de la fase cristalina

A_a = Área de la fase amorfa

X_c = Porcentaje de cristalinidad

Para determinar el porcentaje de cristalinidad para cada muestra, fue necesario extraer primero la cantidad de la fase amorfa. Esto se realiza estimando el área de cada patrón de difracción que puede atribuirse a la fase cristalina (representada por los picos más agudos) y la fase no cristalina (representada por las jorobas anchas debajo del patrón y centrada a 22° y 38°).

Se usó un proceso sistemático para minimizar el error en estos cálculos debido a los picos cristalinos amplios, así como a la alta intensidad de fondo. En primer lugar, se aplicó un fondo lineal y luego se eliminó. En segundo lugar, dos picos gaussianos centrados a 22° y 38° con anchos de 10-12° cada uno se ajustaron a las jorobas debajo de los picos cristalinos. En tercer lugar, se determinó el área debajo de los dos picos gaussianos anchos y el resto del patrón. Finalmente, el porcentaje de cristalinidad se calculó dividiendo el área debajo del pico cristalino por la

intensidad total (después de sustraer el fondo). El tamaño del dominio y el % de cristalinidad de las muestras según lo determinado por difracción de rayos X (XRD) se presentan en la tabla 4.

Ejemplo 11 - Análisis por porosimetría de materiales irradiados

5

El análisis del tamaño del poro y el volumen de poro de mercurio (tabla 5) se basa en empujar al mercurio (un líquido no humectante) al interior de una estructura porosa bajo presiones estrechamente controladas. Dado que el mercurio no moja la mayoría de las sustancias y no penetrará espontáneamente los poros por acción capilar, debe ser empujado al interior de los vacíos de la muestra aplicando presión externa. La presión requerida para llenar los

10

huecos es inversamente proporcional al tamaño de los poros. Solamente se requiere una pequeña cantidad de fuerza o presión para llenar los vacíos grandes, mientras que se requiere una presión mucho mayor para llenar los vacíos de los poros muy pequeños.

Tabla 5. Tamaño de poro y distribución de volumen por porosimetría de mercurio

ID de la muestra	Volumen total de intrusión (ml/g)	Área total de poros (m ² /g)	Mediana del diámetro de poro (Volumen) (µm)	Mediana del diámetro de poro (Área) (µm)	Diámetro de poro promedio (4V/A) (µm)	Densidad volúmica aparente @ 0,50 psia (g/ml)	Densidad aparente (esquelética) (g/ml)	Porosidad (%)
P132	6,0594	1,228	36,2250	13,7278	19,7415	0,1448	1,1785	87,71
P132-10	5,5436	1,211	46,3463	4,5646	18,3106	0,1614	1,5355	63
P132-100	5,3985	0,998	34,5235	18,2005	21,6422	0,1612	1,2413	89,48
P132-181	3,2866	0,868	25,3448	12,2410	15,1509	0,2497	1,3916	75
P132-US	6,0005	14,787	98,3459	0,0055	1,6231	0,1404	0,8894	87,01
A132	2,0037	11,759	64,6308	0,0113	0,6816	0,3683	1,4058	51
A132-10	1,9514	10,326	53,2706	0,0105	0,7560	0,3768	1,4231	82,05
A132-100	1,9394	10,205	43,8966	0,0118	0,7602	0,3760	1,3889	77
SG132	2,5267	8,265	57,6958	0,0141	1,2229	0,3119	1,4708	84,21
SG132-10	2,1414	8,643	26,4666	0,0103	0,9910	0,3457	1,3315	99
SG132-100	2,5142	10,766	32,7118	0,0098	0,9342	0,3077	1,3590	73,79
SG132-10-US	4,4043	1,722	71,5734	1,1016	10,2319	0,1930	1,2883	41
SG132-100-US	4,9665	7,358	24,8462	0,0089	2,6998	0,1695	1,0731	73,52
WS132	2,9920	5,447	76,3675	0,0516	2,1971	0,2773	1,6279	64
WS132-10	3,1138	2,901	57,4727	0,3630	4,2940	0,2763	1,9808	82,96
WS132-100	3,2077	3,114	52,3284	0,2876	4,1199	0,2599	1,5611	64

15

El AutoPore 9520 puede alcanzar una presión máxima de 414 MPa o 60.000 psia. Hay cuatro estaciones de baja presión para la preparación de muestras y la recopilación de datos de macroporos de 0,2 psia a 50 psia. Hay dos cámaras de alta presión, que recopilan datos de 25 psia a 60.000 psia. La muestra se coloca en un aparato tipo cuenco llamado penetrómetro, que se une a un vástago capilar de vidrio con un recubrimiento de metal. A medida

20

que el mercurio invade los vacíos en y alrededor de la muestra, se mueve hacia abajo del vástago capilar. La pérdida de mercurio del vástago capilar da como resultado un cambio en la capacitancia eléctrica. El cambio en la capacitancia durante el experimento se convierte en volumen de mercurio al conocer el volumen del vástago del

penetrómetro en uso. Una variedad de penetrómetros con diferentes tamaños de cuenco (muestra) y capilares están disponibles para adaptarse a la mayoría de los tamaños y configuraciones de muestra. La tabla 6 a continuación define algunos de los parámetros clave calculados para cada muestra.

Tabla 6. Definición de parámetros

Parámetro	Descripción
Volumen total de intrusión:	El volumen total de mercurio se introdujo durante un experimento. Esto puede incluir el llenado intersticial entre partículas pequeñas, la porosidad de la muestra y el volumen de compresión de la muestra.
Área total de poros:	El volumen total de intrusión convertido en un área suponiendo poros de forma cilíndrica.
Mediana del diámetro de poro (Volumen):	El tamaño en el 50º percentil en el gráfico de volumen acumulativo.
Mediana del diámetro de poro (Área):	El tamaño en el 50º percentil en el gráfico de área acumulativo.
Diámetro de poro promedio:	El volumen total de poros dividido por el área total de poros ($4V/A$).
Densidad volúmica aparente:	La masa de la muestra dividida por el volumen aparente. El volumen aparente se determina como a la presión de llenado, normalmente 0,5 psia.
Densidad aparente:	La masa de muestra dividida por el volumen de muestra medido a la presión más elevada, normalmente 60.000 psia.
Porosidad:	$(\text{Densidad volúmica aparente} / \text{densidad aparente}) \times 100\%$

5

Ejemplo 12 - Análisis del tamaño de partícula de materiales irradiados

La técnica de dimensionamiento de partículas mediante dispersión de luz estática se basa en la teoría de Mie (que también abarca la teoría de Fraunhofer). La teoría de Mie predice la relación de intensidad frente a ángulo como una función del tamaño de las partículas de dispersión esféricas, siempre que se conozcan y mantengan constantes otras variables del sistema. Estas variables son la longitud de onda de la luz incidente y el índice de refracción relativo del material de muestra. La aplicación de la teoría de Mie proporciona la información detallada del tamaño de partícula. La tabla 7 resume el tamaño de partícula usando la mediana del diámetro, el diámetro medio y el diámetro modal como parámetros.

15

Tabla 7. Tamaño de partícula por dispersión de luz láser (dispersión de muestra seca)

ID de la muestra	Mediana del diámetro (µm)	Diámetro medio (µm)	Diámetro modal (µm)
A132	380,695	418,778	442,258
A132-10	321,742	366,231	410,156
A132-100	301,786	348,633	444,169
SG132	369,400	411,790	455,508
SG132-10	278,793	325,497	426,717
SG132-100	242,757	298,686	390,097
WS132	407,335	445,618	467,978
WS132-10	194,237	226,604	297,941
WS132-100	201,975	236,037	307,304

El tamaño de partícula se determinó por dispersión de luz láser (dispersión de muestra seca) usando un Malvern Mastersizer 2000 usando las siguientes condiciones:

20

Velocidad de alimentación:	35 %
Presión del dispersor:	4 Bar
Modelo óptico:	(2,610, 1,000i), 1,000

Se introdujo una cantidad apropiada de muestra en una bandeja vibratoria. La velocidad de alimentación y la presión de aire se ajustaron para garantizar que las partículas se dispersaran adecuadamente. El componente clave es seleccionar una presión de aire que rompa las aglomeraciones, pero no comprometa la integridad de la muestra. La cantidad de muestra necesaria varía según el tamaño de las partículas. En general, las muestras con partículas finas requieren menos material que las muestras con partículas gruesas.

25

Ejemplo 13 - Análisis del área superficial de materiales irradiados**Tabla 8. Resumen del área superficial por adsorción de gas**

- 5 El área superficial de cada muestra se analizó usando un sistema acelerado de área superficial y porosimetría ASOM 2420 de Micromeritics. Las muestras se prepararon mediante una primera desgasificación durante 16 horas a 40 °C. A continuación, se calcula el espacio libre (tanto frío como caliente) con helio y luego se somete a vacío el tubo de muestra nuevamente para eliminar el helio. La recopilación de datos comienza después de esta segunda
- 10 puesta al vacío y consiste en definir las presiones diana, que controlan la cantidad de gas que se dosifica en la muestra. A cada presión diana, se determina y registra la cantidad de gas adsorbido y la presión real. La presión dentro del tubo de muestra se mide con un transductor de presión. Las dosis adicionales de gas continuarán hasta que se consiga la presión diana y se permita que se equilibre. La cantidad de gas adsorbido se determina sumando múltiples dosis en la muestra. La presión y la cantidad definen una isoterma de adsorción de gas y se usan para
- 15 calcular una serie de parámetros, incluyendo el área superficial BET (tabla 8).

ID de la muestra	Área superficial de un solo punto (m ² /g)	Área superficial BET (m ² /g)
P132	@ P/Po= 0,250387771	1,5253
P132-10	@ P/Po= 0,239496722	1,0212
P132-100	@ P/Po= 0,240538100	1,0338
P132-181	@ P/Po= 0,239166091	0,5102
P132-US	@ P/Po= 0,217359072	1,0983
A132	@ P/Po= 0,240040610	0,5400
A132-10	@ P/Po= 0,211218936	0,5383
A132-100	@ P/Po= 0,238791097	0,4258
SG132	@ P/Po= 0,237989353	0,6359
SG132-10	@ P/Po= 0,238576905	0,6794
SG132-100	@ P/Po= 0,241960361	0,5518
SG132-10-US	@ P/Po= 0,225692889	0,5693
SG132-100-US	@ P/Po= 0,225935246	1,0983
WS132	@ P/Po= 0,237823664	0,6582
WS132-10	@ P/Po= 0,238612476	0,6191
WS132-100	@ P/Po= 0,238398832	0,6255

- El modelo BET para isotermas es una teoría ampliamente usada para calcular el área superficial específica. El análisis implica determinar la capacidad de monocapa de la superficie de la muestra calculando la cantidad
- 20 requerida para cubrir toda la superficie con una sola capa densamente empaquetada de criptón. La capacidad de la monocapa se multiplica por el área de sección transversal de una molécula de gas sonda para determinar el área superficial total. El área superficial específica es el área superficial de la alícuota de muestra dividida por la masa de la muestra.

25 **Ejemplo 14 - Determinación de la longitud de la fibra de materiales irradiados**

La prueba de distribución de longitud de fibras se realizó por triplicado en las muestras enviadas utilizando el sistema Techpap MorFi LB01. La longitud y el ancho promedio se notifican en la tabla 9.

30 **Tabla 9. Resumen de datos de longitud y ancho de fibra lignocelulósica**

ID de la muestra	Promedio aritmético (mm)	Longitud promedio ponderada en longitud (mm)	Longitud promedio ponderada en longitud corregida estadísticamente (mm)	Anchura (micrómetros) (μm)
P132-10	0,484	0,615	0,773	24,7
P132-100	0,369	0,423	0,496	23,8
P132-181	0,312	0,342	0,392	24,4
A132-10	0,382	0,423	0,650	43,2
A132-100	0,362	0,435	0,592	29,9
SG132-10	0,328	0,363	0,521	44,0

SG132-100	0,325	0,351	0,466	43,8
WS132-10	0,353	0,3 81	0,565	44,7
WS132-100	0,354	0,371	0,536	45,4

Ejemplo 15 - Tratamiento ultrasónico de pasto varilla irradiado y no irradiado

Se cizalló el pasto varilla de acuerdo con el ejemplo 4. El pasto varilla se trató por ultrasonido solo o por irradiación con 10 Mrad o 100 Mrad de rayos gamma, y luego se sometió a sonicación. Los materiales resultantes corresponden a G132-BR (no irradiado), G132-10-BR (10 Mrad y sonicación) y G132-100-BR (100 Mrad y sonicación), tal como se presenta en la tabla 1. Se realizó una sonicación en cada muestra durante 30 minutos usando ultrasonido de 20 kHz desde un cuerno de 1000 W en condiciones de recirculación. Cada muestra se dispersó en agua a una concentración de aproximadamente 0,10 g/ml.

- 10 Las FIG. 32 y 33 muestran el aparato utilizado para la sonicación. El aparato 500 incluye un convertidor 502 conectado al reforzador 504 que se comunica con un cuerno 506 fabricado de titanio o una aleación de titanio. El cuerno, que tiene una junta 510 hecha de VITON® en su perímetro en su lado de procesamiento, forma una junta hermética a líquidos con una celda de procesamiento 508. El lado de procesamiento del cuerno se sumerge en un líquido, tal como agua, que tiene dispersada en su interior la muestra a sonicar. La presión en la celda se controla con un manómetro 512. En funcionamiento, cada muestra se mueve mediante la bomba 517 desde el tanque 516 a través de la celda de procesamiento y se sonica. Después de la sonicación, la muestra es capturada en el tanque 520. El proceso puede invertirse dado que el contenido del tanque 520 puede enviarse a través de la celda de procesamiento y capturarse en el tanque 516. Este proceso puede repetirse varias veces hasta que un nivel deseado de procesamiento es entregado a la muestra.

Ejemplo 16 - Micrografía electrónica de barrido de pasto varilla no irradiado en comparación con pasto varilla irradiado e irradiado y sonicado

- 25 Las muestras de pasto varilla para las micrografías electrónicas de barrido se aplicaron a la cinta de carbón y se recubrieron por pulverización catódica de oro (70 segundos). Las imágenes se tomaron con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JEOL 6500.

La FIG. 34 es una micrografía electrónica de barrido a 1000 aumentos de un material fibroso producido a partir de cizallamiento de pasto varilla en un cortador de cuchillas giratorias, y haciendo pasar entonces el material cizallado a través de un tamiz de 1/32 de pulgada.

Las FIG. 35 y 36 son micrografías electrónicas de barrido del material fibroso de la FIG. 34 después de la irradiación con rayos gamma a 10 Mrad y 100 Mrad, respectivamente, a 1000 aumentos.

35 La FIG. 37 es una micrografía electrónica de barrido del material fibroso de la FIG. 34 después de la irradiación con rayos gamma a 10 Mrad y sonicación, a 1000 aumentos.

La FIG. 38 es una micrografía electrónica de barrido del material fibroso de la FIG. 34 después de la irradiación con rayos gamma a 100 Mrad y sonicación, a 1000 aumentos.

Ejemplo 17 - Espectro infrarrojo de papel Kraft irradiado en comparación con papel Kraft no irradiado

El análisis FT-IR se realizó en un Nicolet/Impact 400. Los resultados indican que todas las muestras notificadas en la tabla 1 son coherentes con un material a base de celulosa.

La FIG. 39 es un espectro infrarrojo de papel de cartón Kraft cizallado de acuerdo con el ejemplo 4, mientras que la FIG. 40 es un espectro infrarrojo del papel Kraft de la FIG. 39 después de la irradiación con 100 Mrad de radiación gamma. La muestra irradiada muestra un pico adicional en la región A (centrada alrededor de 1730 cm^{-1}) que no se encuentra en el material no irradiado.

Ejemplo 18 - Combinación de pretratamiento con haz de electrones y sonicación

Se usa pasto varilla como materia prima y se cizalla con un cortador de cuchillas giratorias Munson a un material

fibroso. El material fibroso se distribuye entonces uniformemente sobre una bandeja abierta compuesta por estaño con un área de más de aproximadamente 500 pulgadas². El material fibroso se distribuye de manera que tenga una profundidad de aproximadamente 1 a 2 pulgadas en la bandeja abierta. El material fibroso se puede distribuir en bolsas de plástico a dosis menores de irradiación (menos de 10 MRad), y se deja sin cubrir en la bandeja metálica a 5 dosis más altas de radiación.

A continuación, se exponen muestras independientes de material fibroso a dosis sucesivas de radiación por haz de electrones para alcanzar una dosis total de 1 Mrad, 2 Mrad, 3, Mrad, 5 Mrad, 10 Mrad, 50 Mrad y 100 Mrad. Algunas muestras se mantienen en las mismas condiciones que las muestras restantes, pero no se irradian, para servir como 10 controles. Después de enfriar, el material fibroso irradiado es enviado para su posterior procesamiento a través de un dispositivo de sonicación.

El dispositivo de sonicación incluye un convertidor conectado al reforzador que se comunica con un cuerno fabricado de titanio o una aleación de titanio. El cuerno, que tiene una junta hecha de VITON® en su perímetro en su lado de 15 procesamiento, forma una junta hermética a líquidos con una celda de procesamiento. El lado de procesamiento del cuerno se sumerge en un líquido, tal como agua, en el cual está sumergido el material fibroso irradiado a sonicar. La presión en la celda se controla con un manómetro. En funcionamiento, cada muestra se mueve mediante la bomba a través de la celda de procesamiento y se sonica.

20 Para preparar el material fibroso irradiado para sonicación, el material fibroso irradiado se retira de cualquier recipiente (por ejemplo, bolsas de plástico) y se dispersa en agua a una concentración de aproximadamente 0,10 g/ml. Se realiza una sonicación en cada muestra durante 30 minutos usando ultrasonido de 20 kHz desde un cuerno de 1000 W en condiciones de recirculación. Después de la sonicación, el material fibroso irradiado se captura en un tanque. Este proceso puede repetirse varias veces hasta que se consiga un nivel de procesamiento deseado basado 25 en la monitorización de los cambios estructurales en el pasto varilla. Nuevamente, algunas muestras irradiadas se mantienen en las mismas condiciones que las muestras restantes, pero no se sonicar, para servir como controles. Además, algunas muestras que no fueron irradiadas son sonicadas, nuevamente para servir como controles. Por lo tanto, algunos controles no se procesan, algunos solo se irradian y otros solo se sonicar.

30 **Ejemplo 19 - Ensayo microbiano de biomasa pretratada**

Los materiales lignocelulósicos específicos pretratados tal como se describe en la presente memoria se analizan en cuanto a la toxicidad para cepas comunes de levadura y bacterias usadas en la industria de biocombustibles para la etapa de fermentación en la producción de etanol. Adicionalmente, se examinan el contenido de azúcar y la 35 compatibilidad con las enzimas celulasa para determinar la viabilidad del proceso de tratamiento. El ensayo de los materiales pretratados se lleva a cabo en dos fases de la siguiente manera.

I. Toxicidad y contenido de azúcar

40 La toxicidad de los pastos pretratados y las materias primas de papel se mide en levadura *Saccharomyces cerevisiae* (levadura del vino) y en *Pichia stipitis* (ATCC 66278), así como en las bacterias *Zymomonas mobilis* (ATCC 31821) y *Clostridium thermocellum* (ATCC 31924). Se realiza un estudio de crecimiento con cada uno de los organismos para determinar el tiempo óptimo de incubación y muestreo.

45 Cada una de las materias primas se incuba, por duplicado, con *S. cerevisiae*, *P. stipitis*, *Z. mobilis*, y *C. thermocellum* en un medio microbiológico estándar para cada organismo. Se usa caldo YM para las dos cepas de levadura, *S. cerevisiae* and *P. stipitis*. Se usa medio RM se usa para *Z. mobilis* *mobilis* y medio CM4 para *C. thermocellum*. Un control positivo, con azúcar puro añadido, pero sin materia prima, se usa para comparación. Durante la incubación, se toman un total de cinco muestras durante un período de 12 horas a tiempo 0, 3, 6, 9 y 12 horas y se analiza su 50 viabilidad (recuentos en placa para *Z. mobilis* y recuentos directos para *S. cerevisiae*) y concentración de etanol.

El contenido de azúcar de las materias primas se mide usando una cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) equipada con una columna Shodex® sugar SP0810 o Biorad Aminex® HPX-87P. Cada una de las materias primas (aproximadamente 5 g) se mezcla con agua de ósmosis inversa (RO) durante 1 hora. La parte líquida de la mezcla 55 se elimina y se analiza para determinar el contenido de glucosa, galactosa, xilosa, manosa, arabinosa y celobiosa. El análisis se realiza de acuerdo con el protocolo del National Bioenergy Center *Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass*.

II. Compatibilidad con celulasa

60

- Las materias primas se ensayan, por duplicado, con el complejo enzimático Accellerase® 1000 disponible en el mercado, que contiene un complejo de enzimas que reduce la biomasa lignocelulósica a azúcares fermentables, a la temperatura y concentración recomendadas en un matraz Erlenmeyer. Los matraces se incuban con agitación moderada a aproximadamente 200 rpm durante 12 horas. Durante ese tiempo, se toman muestras cada tres horas a tiempo 0, 3, 6, 9 y 12 horas para determinar la concentración de azúcares reductores (Hope y Dean, Biotech J., 1974, 144:403) en la parte líquida de los matraces.

Ejemplo 20 - Producción de alcohol usando pretratamiento por irradiación-sonicación

- 10 El tamaño óptimo para las plantas de conversión de biomasa se ve afectado por factores que incluyen las economías de escala y el tipo y la disponibilidad de biomasa usada como materia prima. El aumento del tamaño de la planta tiende a aumentar las economías de escala asociadas con los procesos de la planta. Sin embargo, el aumento del tamaño de la planta también tiende a aumentar los costes (por ejemplo, los costes de transporte) por unidad de materia prima de biomasa. Los estudios que analizan estos factores sugieren que el tamaño apropiado para las plantas de conversión de biomasa puede variar de 2000 a 10.000 toneladas secas de materia prima de biomasa por día. La planta descrita a continuación está dimensionada para procesar 2000 toneladas de materia prima de biomasa seca por día

- La FIG. 41 muestra un esquema de proceso de un sistema de conversión de biomasa configurado para procesar pasto varilla. El subsistema de preparación de alimentación procesa la materia prima de biomasa sin refinar para eliminar los objetos extraños y proporciona partículas de tamaño uniforme para su posterior procesamiento. El subsistema de pretratamiento cambia la estructura molecular (por ejemplo, reduce el peso molecular promedio y la cristalinidad) de la materia prima de biomasa irradiando la materia prima de biomasa, mezclando la materia prima de biomasa irradiada con agua para formar una suspensión espesa y aplicando energía ultrasónica a la suspensión espesa. La irradiación y la sonicación convierten los componentes celulósicos y lignocelulósicos de la materia prima de biomasa en materiales fermentables. El subsistema de proceso primario fermenta la glucosa y otros azúcares de bajo peso presentes después del pretratamiento, para formar alcoholes.

Ejemplo 21 - Procesamiento con haz de electrones de azúcar de mesa (sacarosa)

- 30 La sacarosa fue tratada con un haz de electrones usando un acelerador de onda continua Rhodotron® TT200 abovedado que suministra electrones de 5 MeV con una potencia de salida de 80 kW. La tabla a continuación describe los parámetros nominales para el TT200. Las dosis nominales (en MRad) y las dosis reales (en kGy) suministradas a las muestras también se dan a continuación.

35

Parámetros del Rhodotron® TT 200

Haz	
Haz producido:	Electrones acelerados
Energía del haz:	Nominal (máxima): 10 MeV (+0 keV-250 keV)
Dispersión de energía a 10 MeV:	Ancho a mitad de altura máxima (FWHM) 300 keV
Potencia del haz a 10 MeV:	Intervalo operativo garantizado de 1 a 80 kW
Consumo de potencia	
Condición de espera (vacío y refrigeración ENCENDIDOS):	<15 kW
A potencia del haz de 50 kW:	<210 kW
A potencia del haz de 80 kW:	<260 kW
Sistema de RF	
Frecuencia:	107,5 ± 1 MHz
Tipo de tétrodo:	Thomson TH781
Cuerno de barrido	
Longitud nominal de barrido (medida a 25-35 cm desde la ventana):	120 cm
Intervalo de barrido:	Del 30% al 100% de la longitud nominal de barrido
Frecuencia nominal de barrido (a Longitud barrido máxima):	100 Hz ± 5%
Uniformidad de barrido (a través del 90% de la	± 5%

longitud nominal de barrido)	
Dosis suministradas a las muestras de sacarosa	
Dosis total (MRad) (Número asociado con la ID de la muestra)	Dosis suministrada (kgy) ¹
1	9,9
3	29,0
5	50,4
7	69,2
10	100,0
15	150,3
20	198,3
30	330,9
50	529,0
70	695,9
100	993,6

¹Por ejemplo, se suministraron 9,9 kgy en 11 segundos a una corriente de haz de 5 mA y una velocidad de línea de 12,9 pies/minuto. El tiempo de enfriamiento entre tratamientos de 1 MRad fue de aproximadamente 2 minutos.

La solubilidad de las muestras de sacarosa tratadas por encima de 30 Mrad mejoró, y a 30 Mrad o más, la sacarosa parecía visualmente carecer de cristalinidad. Por encima de 70 Mrad, la sacarosa se convirtió en una masa sólida de material.

Preparación de alimentación

La tasa de alimentación de diseño seleccionada para la planta es de 2.000 toneladas secas por día de biomasa de pasto varilla. La alimentación de diseño es pasto varilla troceado y/o cizallado.

El material de biomasa, en forma de balas de pasto varilla, es recibido en la planta en camiones con remolque. A medida que se reciben los camiones, son pesados y descargados por carretillas elevadoras. Algunas balas se envían al almacenamiento en el sitio, mientras que otras se llevan directamente a los transportadores. A partir de ahí, las balas son transportadas a un sistema de desempacado automático que corta la envoltura de plástico y/o la red que rodea las balas. La materia prima de biomasa es transportada luego a través de un separador magnético para eliminar metales no deseados, después de lo cual se introduce en los trenes de desmenuzadora-cizalladora donde el material se reduce en tamaño. Finalmente, la materia prima de biomasa es transportada al subsistema de pretratamiento.

En algunos casos, las balas de pasto varilla están envueltas en una red de plástico para garantizar que no se rompan al ser manipuladas, y también pueden envolverse en una película de plástico para proteger la bala del clima. Las balas son cuadradas o redondas. Las balas se reciben en la planta desde el almacenamiento externo en camiones de gran tamaño.

Dado que el pasto varilla sólo está disponible por temporadas, se requiere un almacenamiento a largo plazo para proporcionar alimentación a la planta durante todo el año. El almacenamiento a largo plazo probablemente consistirá en de 400 a 500 acres de hileras de balas apiladas en un lugar (o múltiples ubicaciones) razonablemente cerca de la planta de etanol. El almacenamiento a corto plazo en el sitio se proporciona equivalente a 72 horas de producción en un área de almacenamiento externa. Las balas y las vías de acceso circundantes, así como los transportadores de transporte estarán sobre una losa de hormigón. Se usa una losa de hormigón debido al volumen de tráfico requerido para suministrar la gran cantidad de materia prima de biomasa requerida. Una losa de hormigón minimizará la cantidad de agua estancada en el área de almacenamiento, así como también reducirá la exposición de la biomasa a la suciedad. El material almacenado proporciona un suministro a corto plazo para fines de semana, vacaciones y cuando se interrumpe el suministro directo normal de material al proceso.

Las balas se descargan con carretillas elevadoras y se colocan directamente en los transportadores de transporte de balas o en el área de almacenamiento a corto plazo. Las balas también se recuperan del almacenamiento a corto plazo mediante carretillas elevadoras y se cargan en los transportadores de transporte de balas.

Las balas viajan a una de las dos estaciones de desempacado de balas. Las balas sin embalar se rompen usando una barra separadora y luego se descargan en un transportador que pasa por un separador magnético para eliminar

el metal antes de la trituración. Se proporciona un imán para fragmentos de hierro para atrapar el metal magnético perdido y un tamiz preliminar elimina el sobredimensionamiento bruto y el material extraño por delante de múltiples trenes de desmenuzadora-cizalladora, que reducen la materia prima de biomasa al tamaño adecuado para el pretratamiento. Los trenes de desmenuzadora-cizalladora incluyen desmenuzadoras y cortadores de cuchillas giratorias. Las desmenuzadoras reducen el tamaño de la materia prima de biomasa sin procesar y alimentan el material resultante a los cortadores de cuchillas giratorias. Los cortadores de cuchillas giratorias cortan al mismo tiempo la materia prima de biomasa y tamizan el material resultante.

Se proporcionan tres silos de almacenamiento para limitar el tiempo de inactividad general del sistema debido al mantenimiento requerido y/o las averías del equipo del subsistema de preparación de alimentación. Cada silo puede contener aproximadamente 55.000 pies cúbicos de materia prima de biomasa (~ 3 horas de funcionamiento de la planta).

Pretratamiento

Una cinta transportadora transporta la materia prima de biomasa desde el subsistema de preparación de alimentación 110 al subsistema de pretratamiento 114. Tal como se muestra en la FIG. 42, en el subsistema de pretratamiento 114, la materia prima de biomasa se irradia usando emisores de haz de electrones, se mezcla con agua para formar una suspensión espesa, y se somete a la aplicación de energía ultrasónica. Tal como se ha descrito anteriormente, la irradiación de la materia prima de biomasa cambia la estructura molecular (por ejemplo, reduce el peso molecular promedio y la cristalinidad) de la materia prima de biomasa. Mezclar la materia prima de biomasa irradiada en una suspensión espesa y aplicar energía ultrasónica a la suspensión espesa cambia aún más la estructura molecular de la materia prima de biomasa. La aplicación de radiación y sonicación en secuencia puede tener efectos sinérgicos, ya que la combinación de técnicas parece conseguir mayores cambios en la estructura molecular (por ejemplo, reduce el peso molecular propmedio y la cristalinidad) que cualquiera de las técnicas puede conseguir de manera eficiente por sí misma. Sin desear quedar ligado a la teoría, además de reducir la polimerización de la materia prima de biomasa rompiendo enlaces intramoleculares entre segmentos de componentes celulósicos y lignocelulósicos de la materia prima de biomasa, la irradiación puede hacer que la estructura física global de la materia prima de biomasa sea más frágil. Después de que la materia prima de biomasa frágil se mezcla en una suspensión espesa, la aplicación de energía ultrasónica cambia adicionalmente la estructura molecular (por ejemplo, reduce el peso molecular promedio y la cristalinidad) y también puede reducir el tamaño de las partículas de materia prima de biomasa.

Irradiación con haz de electrones

La cinta transportadora 491 que porta la materia prima de biomasa al subsistema de pretratamiento distribuye la materia prima de biomasa en múltiples corrientes de alimentación (por ejemplo, 50 corrientes de alimentación) que conducen, cada una, a emisores de haz de electrones 492 independientes. En esta realización, la materia prima de biomasa se irradia mientras está seca. Cada corriente de alimentación es transportada en una cinta transportadora independiente a un emisor de haz de electrones asociado. Cada cinta transportadora de alimentación de irradiación puede tener aproximadamente un metro de ancho. Antes de alcanzar el emisor de haz de electrones, se induce una vibración localizada en cada cinta transportadora para distribuir uniformemente la materia prima de biomasa seca sobre el ancho de sección transversal de la cinta transportadora.

El emisor de haz de electrones 492 (por ejemplo, dispositivos de irradiación de haz de electrones disponibles en el mercado de Titan Corporation, San Diego, CA) está configurado para aplicar una dosis de electrones de 100 kilogray aplicada a una potencia de 300 kW. Los emisores de haz de electrones son dispositivos de haz de barrido con un ancho de barrido de 1 metro para corresponderse con el ancho de la cinta transportadora. En algunas realizaciones, se usan emisores de haz de electrones con anchos de haz fijos grandes. Factores que incluyen el ancho de la cinta/haz, la dosis deseada, la densidad de materia prima de biomasa y la potencia aplicada regulan el número de emisores de haz de electrones requeridos para que la planta procese 2.000 toneladas por día de alimentación seca.

Sonicación

La materia prima de biomasa irradiada se mezcla con agua para formar una suspensión espesa antes de aplicar la energía ultrasónica. Puede haber un sistema de sonicación independiente asociado con cada corriente de alimentación de haz de electrones o pueden añadirse varias corrientes de haz de electrones como alimentación para un único sistema de sonicación.

En cada sistema de sonicación, la materia prima de biomasa irradiada se alimenta a un depósito 1214 a través de

una primera toma 1232 y se alimenta agua al depósito 1214 a través de la segunda toma 1234. Válvulas apropiadas (manuales o automatizadas) controlan el flujo de materia prima de biomasa y el flujo de agua para producir una relación deseada de materia prima de biomasa respecto a agua (por ejemplo, 10% de material celulósico, peso por volumen). Cada depósito 1214 incluye un mezclador 1240 para agitar el contenido del volumen 1236 y dispersar la materia prima de biomasa a través del agua.

En cada sistema de sonicación, la suspensión espesa se bombea (por ejemplo, usando una bomba de vórtice impelente empotrada 1218) desde el depósito 1214 a y a través una celda de flujo 1224 que incluye un transductor ultrasónico 1226. En algunas realizaciones, la bomba 1218 está configurada para agitar la suspensión espesa 1216 de manera que la mezcla de materia prima de biomasa y agua sea sustancialmente uniforme en la toma 1220 de la celda de flujo 1224. Por ejemplo, la bomba 1218 puede agitar la suspensión espesa 1216 para crear un flujo turbulento que persiste a lo largo de las tuberías entre la primera bomba y la toma 1220 de la celda de flujo 1224.

Dentro de la celda de flujo 1224, el transductor ultrasónico 1226 transmite energía ultrasónica al interior de la suspensión espesa 1216 a medida que la suspensión espesa fluye a través de la celda de flujo 1224. El transductor ultrasónico 1226 convierte energía eléctrica en energía mecánica de alta frecuencia (por ejemplo, energía ultrasónica), que a continuación es suministrada a la suspensión espesa a través del reforzador 48. Están disponibles en el mercado (por ejemplo, de Hielscher USA, Inc. de Ringwood, Nueva Jersey) transductores ultrasónicos que son capaces de proporcionar una potencia continua de 16 kilovatios

La energía ultrasónica que se desplaza a través del reforzador 1248 en el volumen del reactor 1244 crea una serie de compresiones y rarefacciones en la corriente de proceso 1216 con una intensidad suficiente para crear cavitación en la corriente de proceso 1216. La cavitación disgrega componentes de la materia prima de biomasa incluyendo, por ejemplo, material celulósico y lignocelulósico dispersado en la corriente de proceso 1216 (por ejemplo, suspensión espesa). La cavitación también produce radicales libres en el agua de la corriente de proceso 1216 (por ejemplo, suspensión espesa). Estos radicales libres actúan para romper adicionalmente el material celulósico en la corriente de proceso 1216. En general, se aplican aproximadamente 250 MJ/m³ de energía ultrasónica a la corriente de proceso 1216 que contiene fragmentos de virutas de álamo. Se pueden aplicar otros niveles de energía ultrasónica (entre aproximadamente 5 y aproximadamente 4000 MJ/m³, por ejemplo, 10, 25, 50, 100, 250, 500, 750, 1000, 2000 o 3000) a otras materias primas de biomasa. Después de la exposición a energía ultrasónica en el volumen del reactor 1244, la corriente de proceso 1216 sale de la celda de flujo 24 a través de la salida 1222.

La celda de flujo 1224 también incluye un intercambiador de calor 1246 en comunicación térmica con al menos una parte del volumen del reactor 1244. El fluido de enfriamiento 1248 (por ejemplo, agua) fluye al interior del intercambiador de calor 1246 y absorbe calor generado cuando la corriente de proceso 1216 (por ejemplo, suspensión espesa) se sonica en el volumen del reactor 1244. En algunas realizaciones, el flujo del fluido de enfriamiento 1248 en el intercambiador de calor 1246 se controla para mantener una temperatura aproximadamente constante en el volumen del reactor 1244. Además, o como alternativa, la temperatura del fluido de enfriamiento 1248 que fluye al interior del intercambiador de calor 1246 se controla para mantener una temperatura aproximadamente constante en el volumen del reactor 1244.

La salida 1242 de la celda de flujo 1224 está dispuesta cerca de la parte inferior del depósito 1214 para inducir una alimentación por gravedad de la corriente de proceso 1216 (por ejemplo, suspensión espesa) fuera del depósito 1214 hacia la toma de una segunda bomba 1230 que bombea la corriente de proceso 1216 (por ejemplo, suspensión espesa) hacia el subsistema de proceso primario.

Los sistemas de sonicación pueden incluir una única trayectoria de flujo (tal como se ha descrito anteriormente) o múltiples trayectorias de flujo paralelas, cada una con una unidad de sonicación individual asociada. También se pueden disponer múltiples unidades de sonicación en serie para aumentar la cantidad de energía sónica aplicada a la suspensión espesa.

Procesos primarios

Un filtro de tipo tambor rotatorio al vacío elimina los sólidos de la suspensión espesa antes de la fermentación. El líquido procedente del filtro se bombea enfriado antes de entrar en los fermentadores. Los sólidos filtrados se hacen pasar al subsistema de postprocesamiento para procesamiento adicional.

Los tanques de fermentación son grandes recipientes de acero inoxidable de baja presión con partes inferiores cónicas y agitadores de baja velocidad. Múltiples tanques de fermentación de primera fase pueden disponerse en serie. La temperatura en los tanques de fermentación de la primera fase se controla a 30 grados centígrados usando

intercambiadores de calor externos. Se añade levadura al tanque de fermentación de primera fase en el espacio libre superior de cada serie de tanques y se transfiere a los otros tanques de la serie.

La fermentación de segunda fase consiste en dos fermentadores continuos en serie. Ambos fermentadores son agitados continuamente con mezcladores mecánicos de baja velocidad. La temperatura se controla con agua fría en intercambiadores externos con recirculación continua. Las bombas de recirculación son del tipo de cavidad progresiva debido a la alta concentración de sólidos.

El gas residual de los tanques de fermentación y los fermentadores se combina y se lava en una columna de agua a contracorriente antes de ser ventilado a la atmósfera. El gas residual se lava para recuperar etanol en lugar de para controlar las emisiones atmosféricas.

Postprocesamiento

15 Destilación

La destilación y la adsorción por tamiz molecular se usan para recuperar el etanol de la cerveza de fermentación en bruto y producir un 99,5% de etanol. La destilación se lleva a cabo en dos columnas: la primera, llamada columna de cerveza, elimina el CO₂ disuelto y la mayor parte del agua, y la segunda concentra el etanol en una composición casi azeotrópica.

Toda el agua de la mezcla casi azeotrópica se elimina por adsorción de tamiz molecular en fase de vapor. La regeneración de las columnas de adsorción requiere que una mezcla de etanol y agua se recicle a destilación para la recuperación.

Los agujeros de ventilación para fermentación (que contienen principalmente CO₂, pero también algo de etanol), así como el agujero de ventilación de la columna de cerveza se limpian en un lavador de agua, recuperando casi todo el etanol. El efluente del lavador es alimentado a la primera columna de destilación junto con la cerveza de fermentación.

Los fondos de la primera destilación contienen todos los sólidos insolubles y disueltos no convertidos. Los sólidos insolubles se deshidratan mediante un filtro de presión y se envían a una cámara de combustión. El líquido del filtro de presión que no se recicla se concentra en un evaporador de efecto múltiple usando calor residual de la destilación. El jarabe concentrado del evaporador se mezcla con los sólidos que se envían a la cámara de combustión, y el condensado evaporado se usa como agua de reciclado relativamente limpia para el proceso.

Debido a que la cantidad de agua de destilación que se puede reciclar es limitada, se incluye un evaporador en el proceso. La cantidad total de agua del filtro de presión que se recicla directamente se establece en un 25%. Las sales orgánicas como el acetato o lactato de amonio, los componentes del licor de maceración no utilizados por el organismo o los compuestos inorgánicos en la biomasa terminan en esta corriente. Reciclar demasiado de este material puede dar como resultado niveles de fuerza iónica y presiones osmóticas que pueden ser perjudiciales para la eficacia del organismo fermentador. Para el agua que no se recicla, el evaporador concentra los sólidos disueltos en un jarabe que se puede enviar a la cámara de combustión, minimizando la carga para el tratamiento de aguas residuales.

Tratamiento de aguas residuales

La sección de tratamiento de aguas residuales trata el agua de proceso para su reutilización a fin de reducir los requisitos de agua de reposición de las plantas. Las aguas residuales se filtran inicialmente para eliminar partículas grandes, que se recogen en una tolva y se envían a un vertedero. La exploración es seguida por digestión anaerobia y digestión aerobia para digerir la materia orgánica en la corriente. La digestión anaerobia produce una corriente de biogás rica en metano que es alimentada a la cámara de combustión. La digestión aerobia produce una corriente de agua relativamente limpia para su reutilización en el proceso, así como un lodo que se compone principalmente de masa celular. El lodo también se quema en la cámara de combustión. Este esquema de tamizado/digestión anaerobia/digestión aerobia es estándar dentro de la industria actual del etanol y las instalaciones en el intervalo de 1 a 5 millones de galones por día pueden obtenerse como unidades "listas para usar" de los proveedores.

Cámara de combustión, caldera y turbogenerador

El propósito del subsistema de cámara de combustión, caldera y turbogenerador es quemar diversas corrientes de

subproductos para la generación de vapor y electricidad. Por ejemplo, algo de lignina, celulosa y hemicelulosa permanecen sin convertir a través del pretratamiento y los procesos primarios. La mayoría del agua residual del proceso se concentra en un jarabe rico en sólidos solubles. La digestión anaerobia del agua residual restante produce un biogás con alto contenido de metano. La digestión aerobia produce una pequeña cantidad de biomasa residual (lodo). Quemar estos flujos de subproductos para generar vapor y electricidad permite que la planta sea autosuficiente en energía, reduce los costes de eliminación de desechos sólidos y genera ingresos adicionales a través de la venta del excedente de electricidad.

Se alimentan tres corrientes de combustible primario (sólidos postdestilados, biogás y jarabe del evaporador) a una cámara de combustión de lecho fluidizado circulante. La pequeña cantidad de biomasa residual (lodo) procedente del tratamiento de aguas residuales también se envía a la cámara de combustión. Un ventilador mueve aire al interior de la cámara de combustión. El agua tratada entra en el circuito del intercambiador de calor en la cámara de combustión y se evapora y se sobrecalienta a 510°C (950°F) y 86 atm (1265 psia) de vapor. El gas de combustión proveniente de la cámara de combustión precalienta el aire de combustión entrante y luego entra en una cámara de filtros para eliminar las partículas que se depositan en el vertedero. El gas escapa a través de una pila.

Una turbina de fases múltiples y un generador se utilizan para generar electricidad. El vapor se extrae de la turbina en tres condiciones diferentes para inyección al interior del reactor de pretratamiento y el intercambio de calor en destilación y evaporación. El vapor restante se condensa con agua de refrigeración y se devuelve al sistema de agua de alimentación de la caldera junto con el condensado de los diversos intercambiadores de calor en el proceso. El agua de pozo tratada se usa como composición para reemplazar el vapor usado en inyección directa.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento que comprende:
 - 5 inactivar una materia prima de biomasa que ha sido irradiada con radiación en forma de un haz de electrones para ionizar la materia prima de biomasa de modo que la materia prima tenga un primer nivel de radicales, realizándose la inactivación en una medida en que los radicales estén en un segundo nivel, inferior al primer nivel, en la materia prima de biomasa inactivada, donde la inactivación comprende poner en contacto la biomasa con un gas capaz de reaccionar con los radicales, donde el gas comprende acetileno, una mezcla de acetileno en nitrógeno, etileno, etilenos clorados o clorofluoroetilenos, propileno o mezclas de estos gases.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además preparar la materia prima de biomasa reduciendo una o más dimensiones de trozos individuales de la materia prima de biomasa.
- 15 3. El procedimiento de la reivindicación 2, donde la reducción de una o más dimensiones de trozos individuales de la materia prima de biomasa se realiza mediante cizallamiento, trituración, corte o una combinación de estos procedimientos.
4. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la inactivación comprende
20 inactivar los radicales a un nivel de menos de 10^{14} espines según se detecta con un espectrómetro de resonancia de espín electrónico.
5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el procedimiento comprende además tratar la materia prima de biomasa con uno o más otros procedimientos de pretratamiento, donde los otros
25 procedimientos de pretratamiento se seleccionan de entre sonicación, pirólisis y oxidación.
6. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la radiación se aplica a una dosis total de entre 10 MRad y 50 MRad (que corresponde a una dosis de entre 100 kGy y 500 kGy).
- 30 7. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además procesar la materia prima de biomasa inactivada para fabricar un combustible inflamable.
8. El procedimiento de la reivindicación 7, donde el procesamiento comprende convertir el material irradiado utilizando un microorganismo que tiene la capacidad de convertir al menos aproximadamente el 1 por
35 ciento en peso de la biomasa en el combustible.
9. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la materia prima de biomasa se selecciona de entre grupo que consiste en un azúcar de bajo peso molecular, un almidón, papel, productos de papel, desechos de papel, madera, tablero de partículas, serrín, desechos agrícolas, aguas residuales, forraje,
40 hierbas, cáscaras de arroz, bagazo, algodón, yute, cáñamo, lino, bambú, sisal, abacá, paja, mazorcas de maíz, rastrojo de maíz, pasto varilla, alfalfa, heno, pelo de coco, algodón, celulosa sintéticas, algas marinas, algas y mezclas de los mismos.

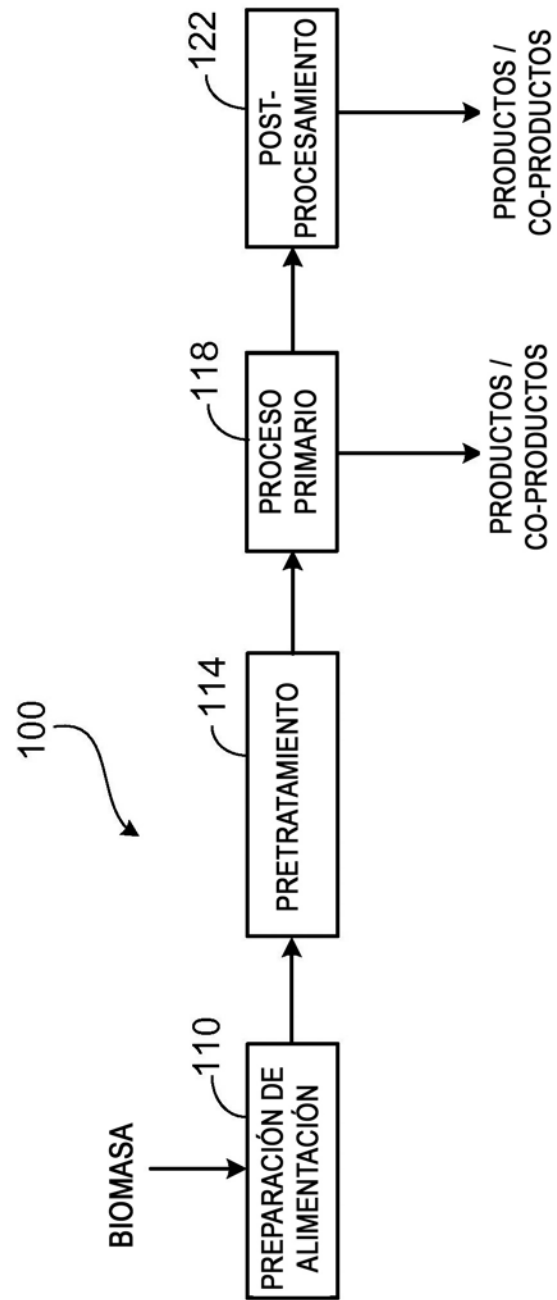


FIG. 1

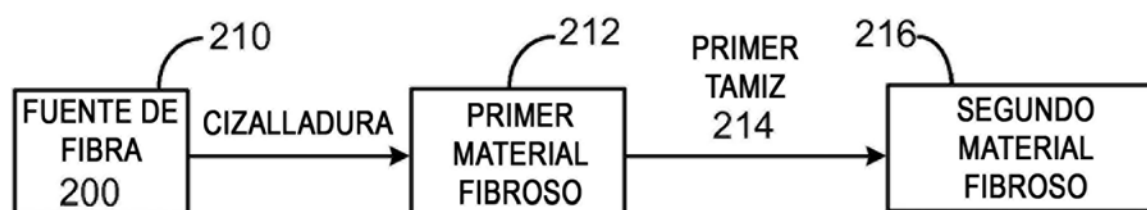
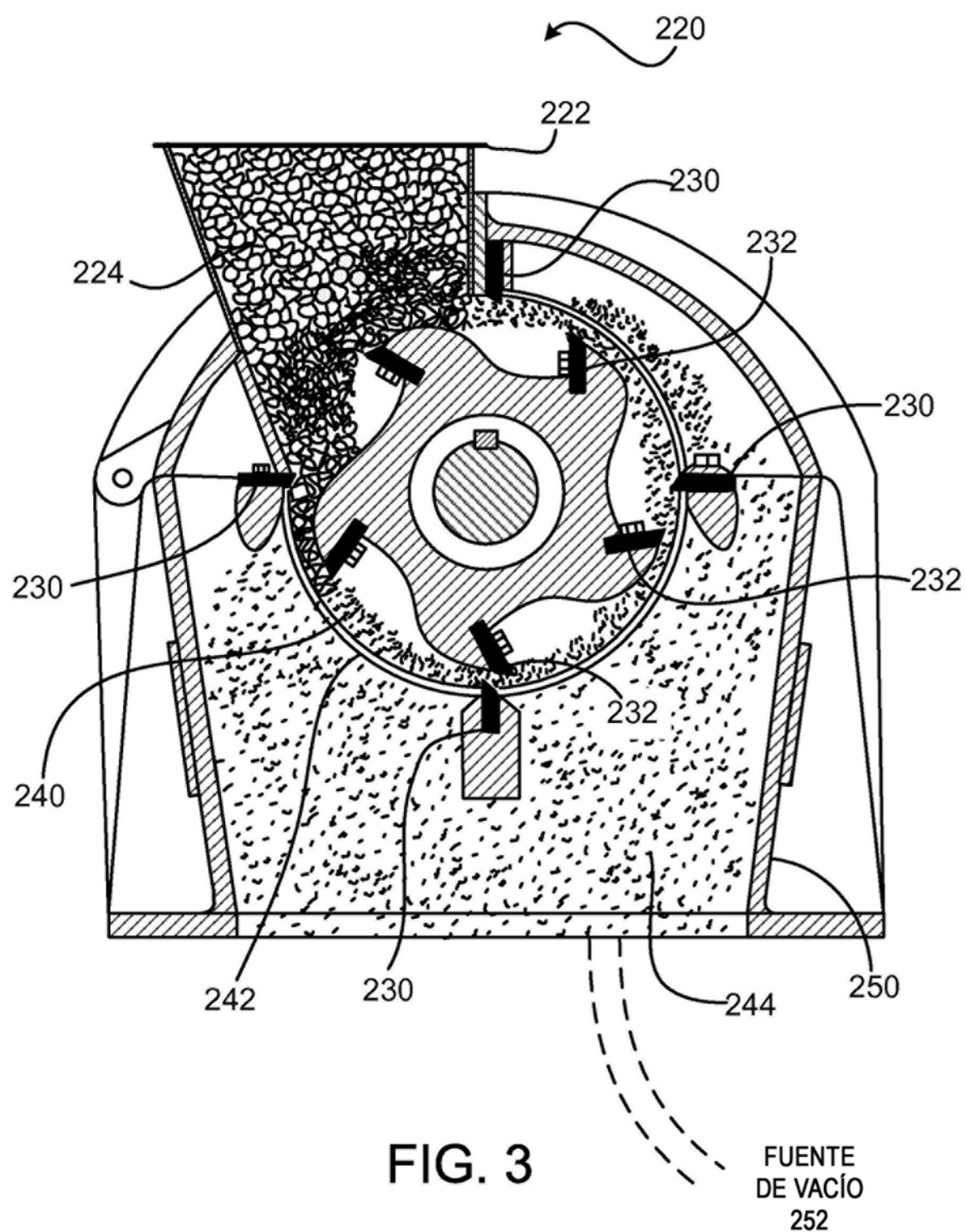


FIG. 2



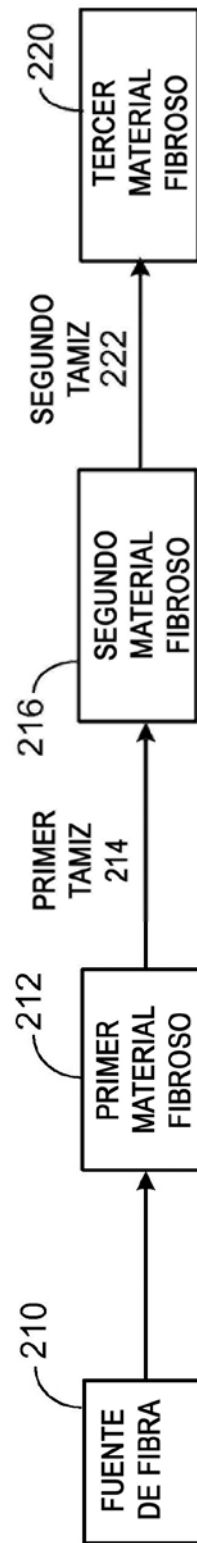


FIG. 4

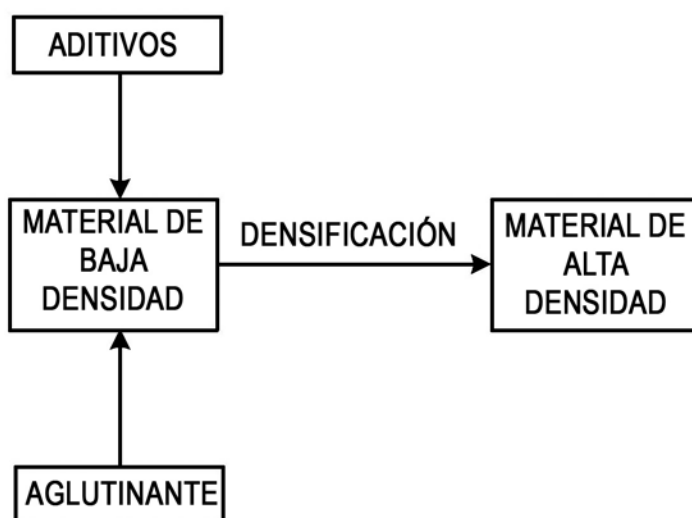


FIG. 5

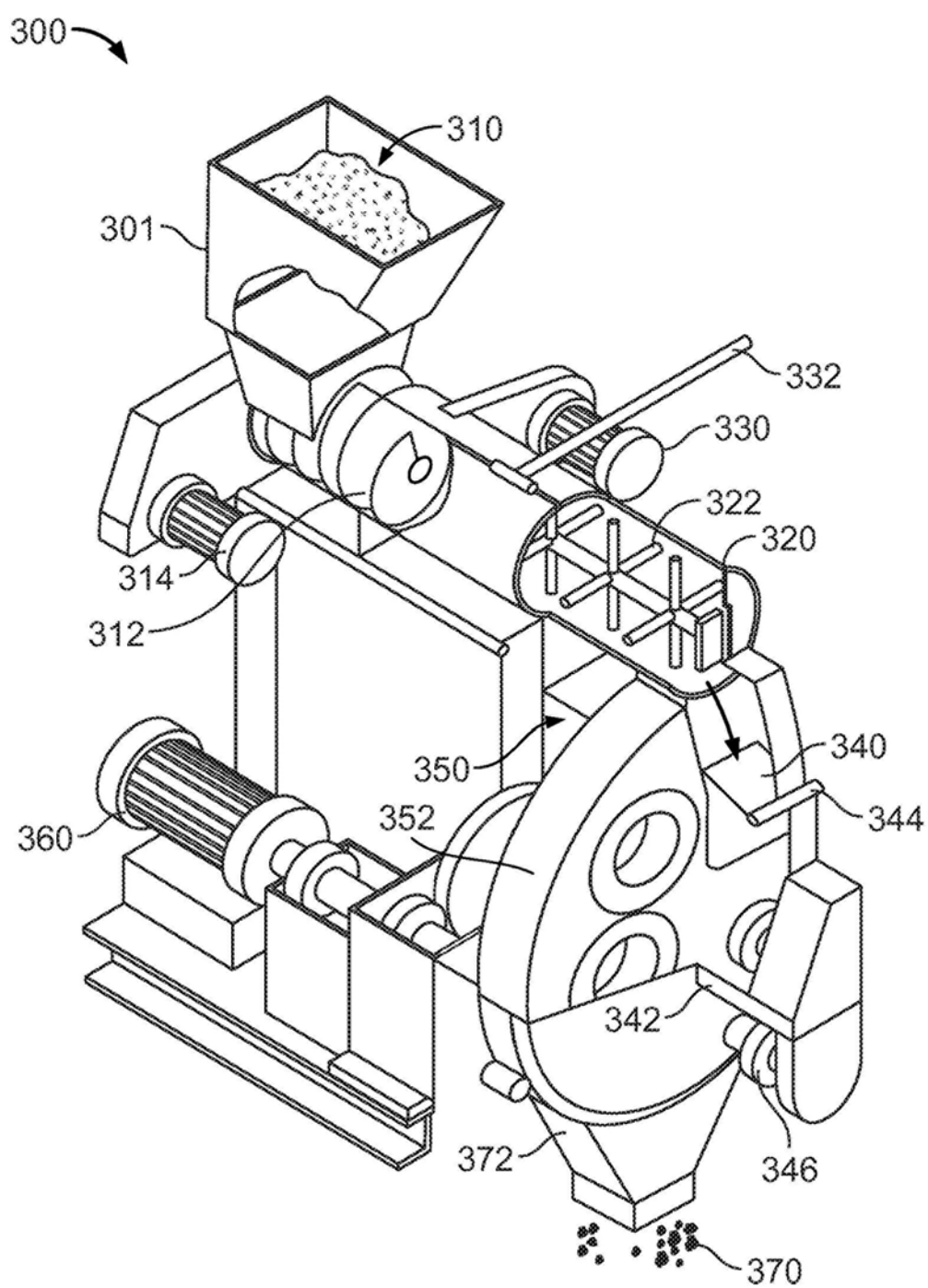


FIG. 6

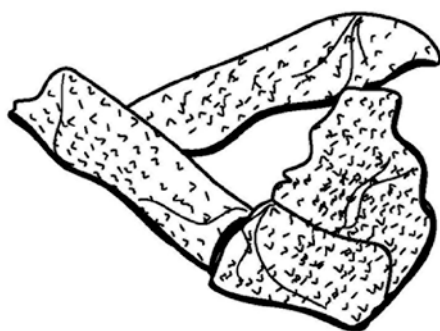


FIG. 7A

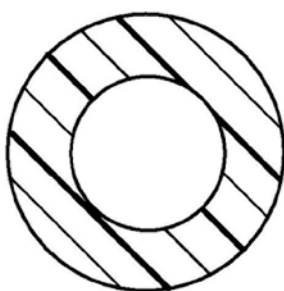


FIG. 7B

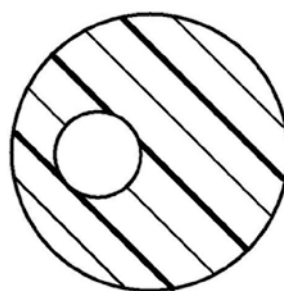


FIG. 7C

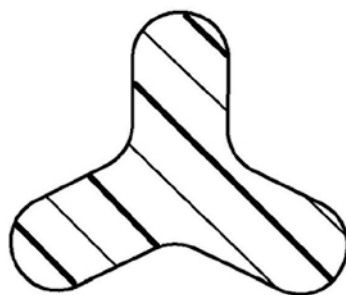


FIG. 7D

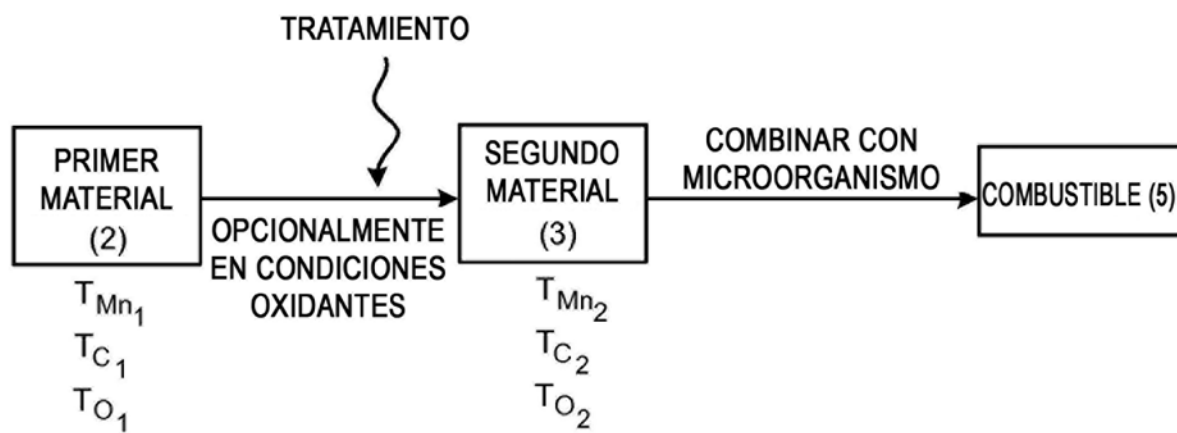


FIG. 8

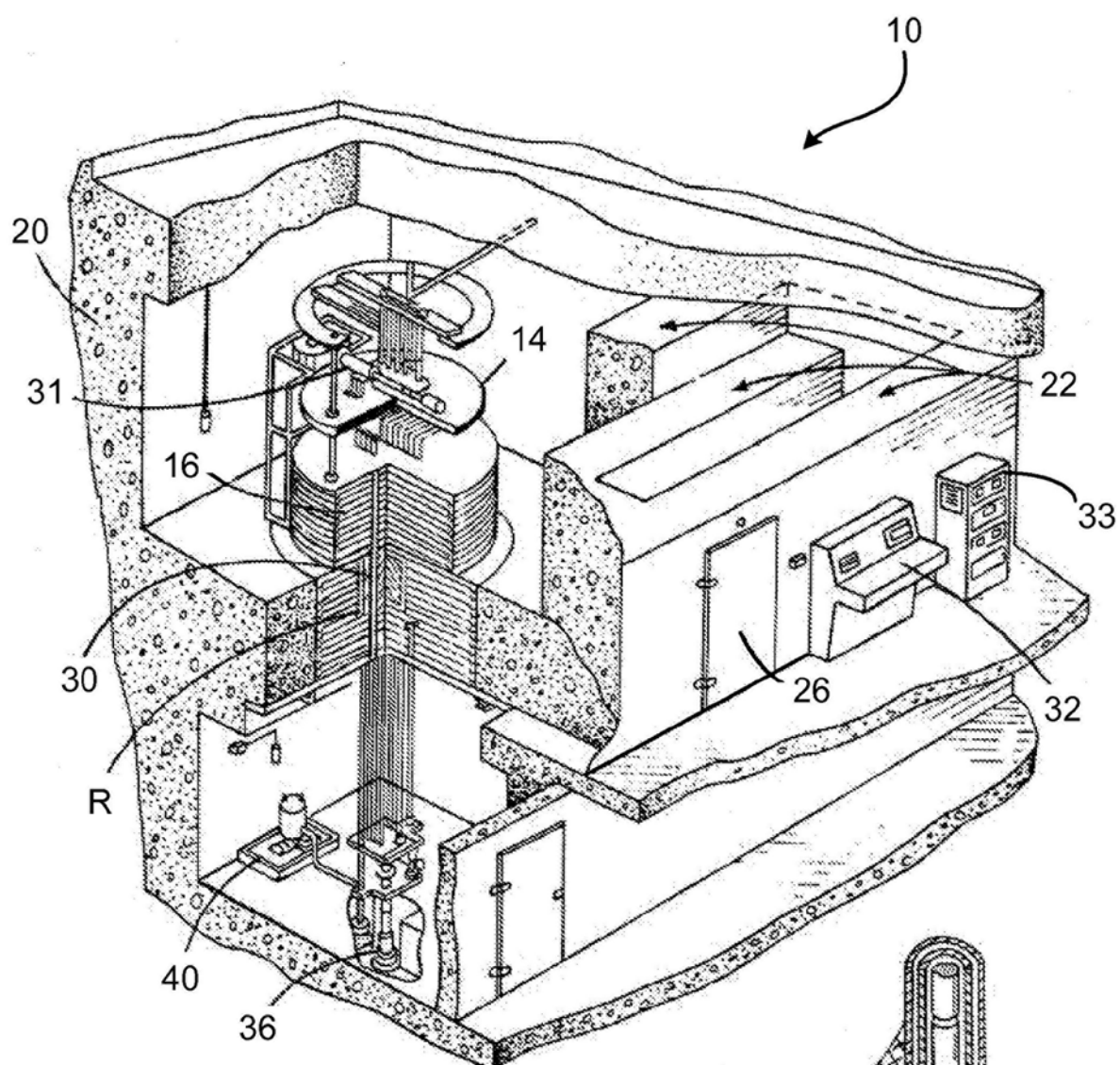


FIG. 9

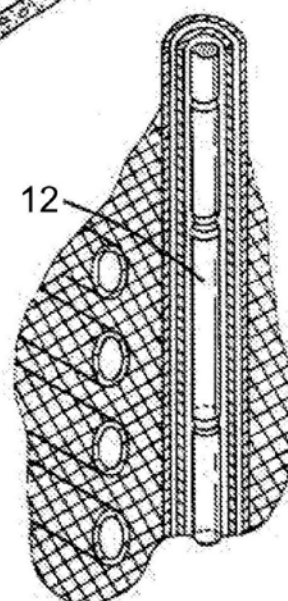


FIG. 10

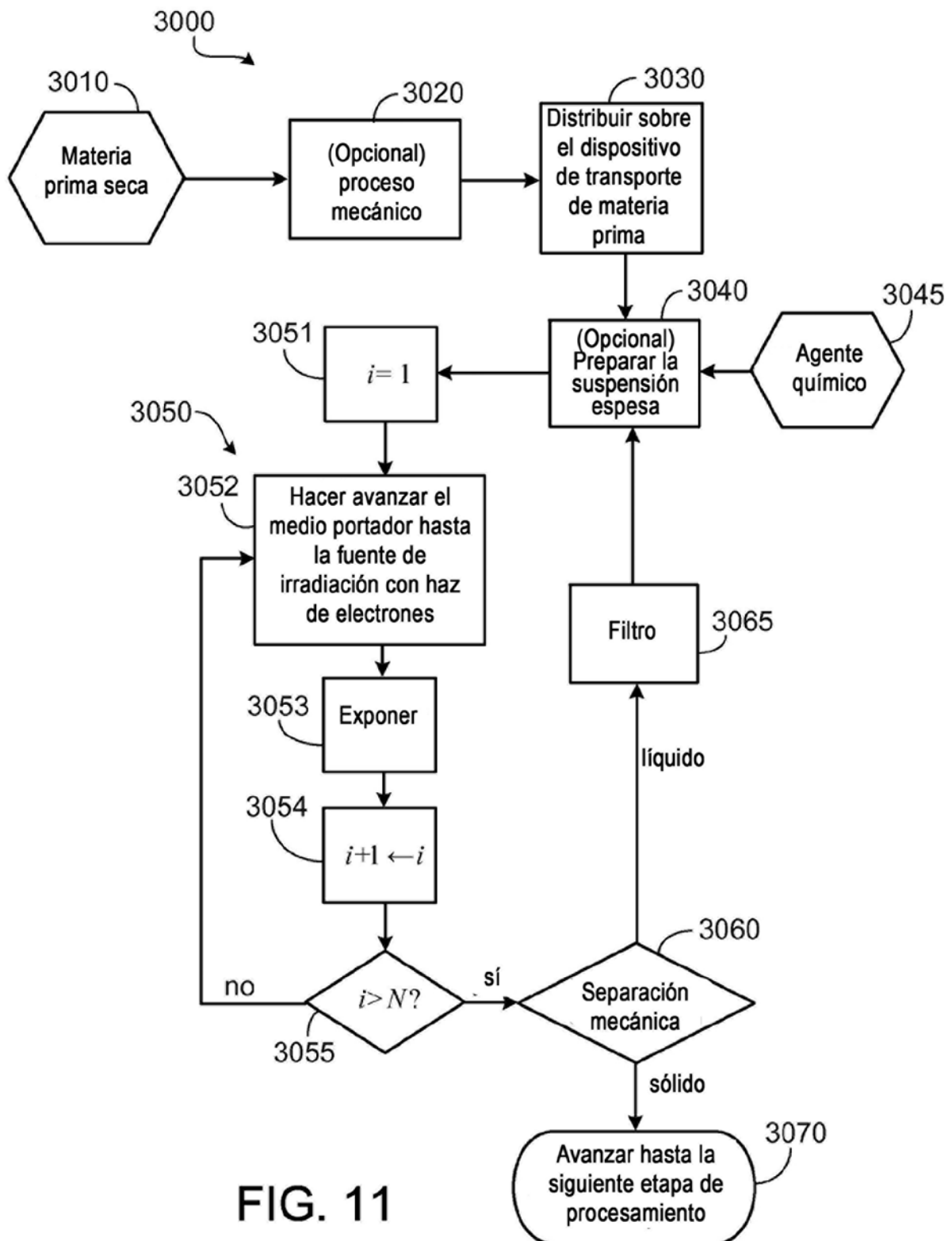


FIG. 11

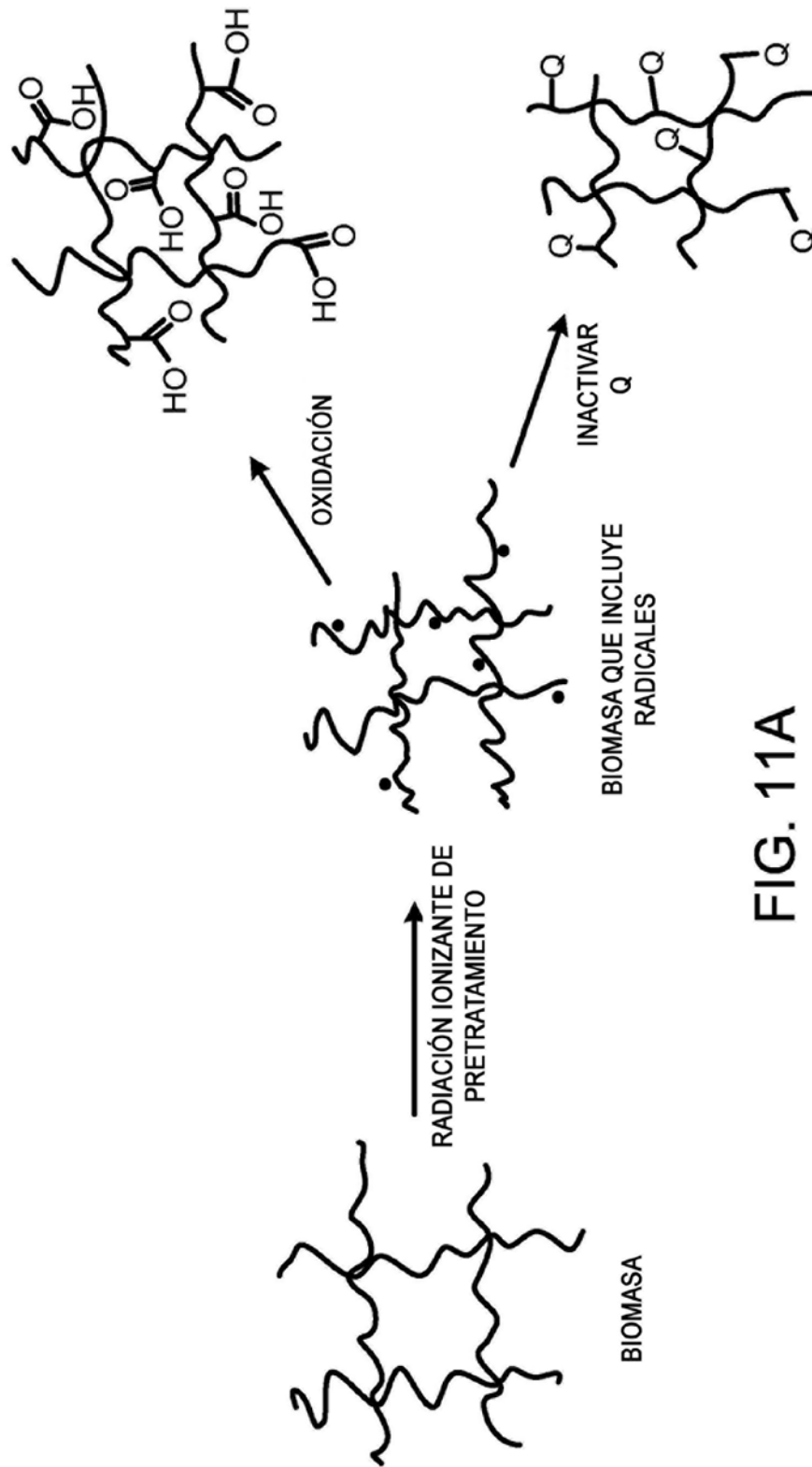
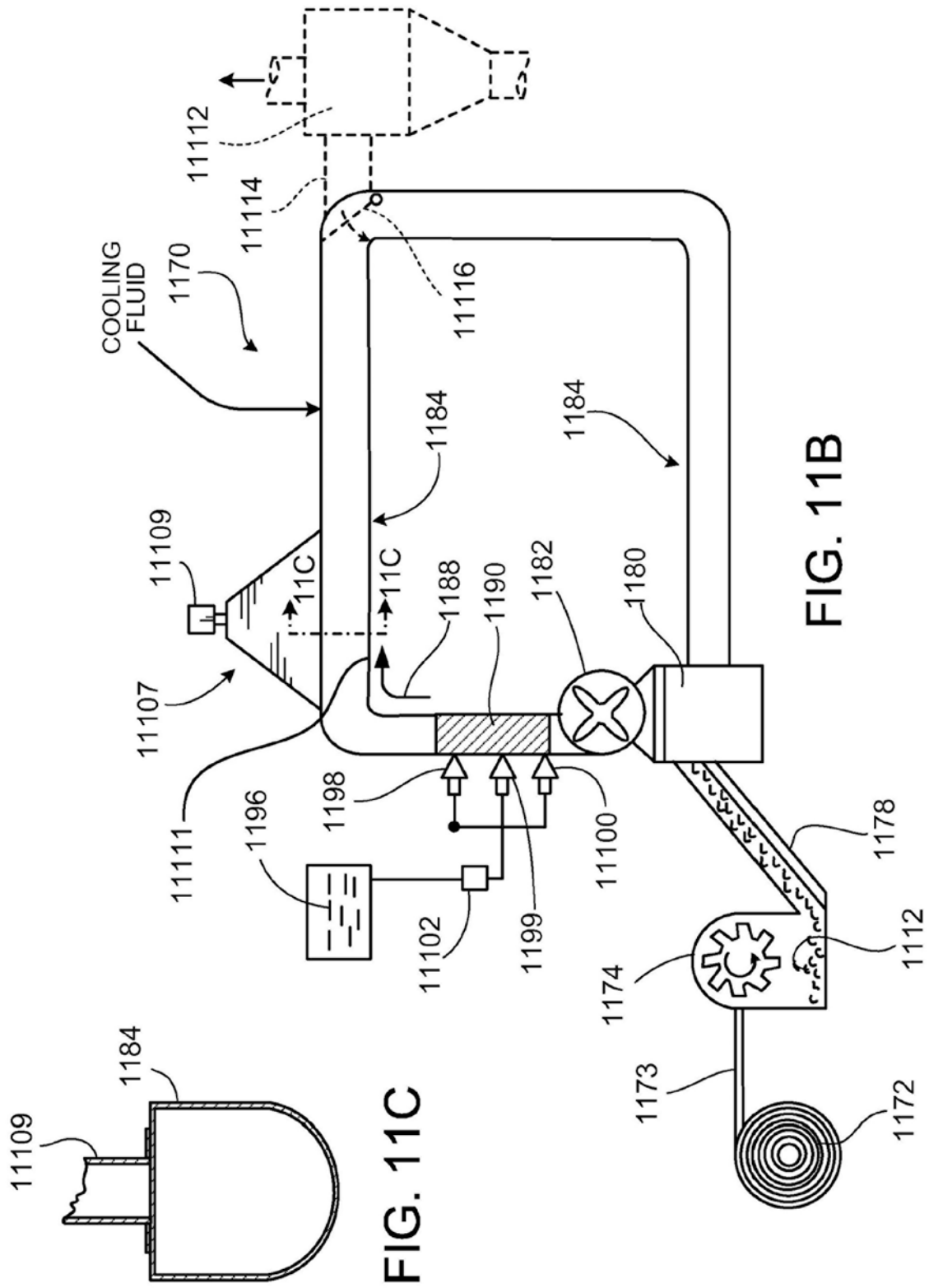


FIG. 11A



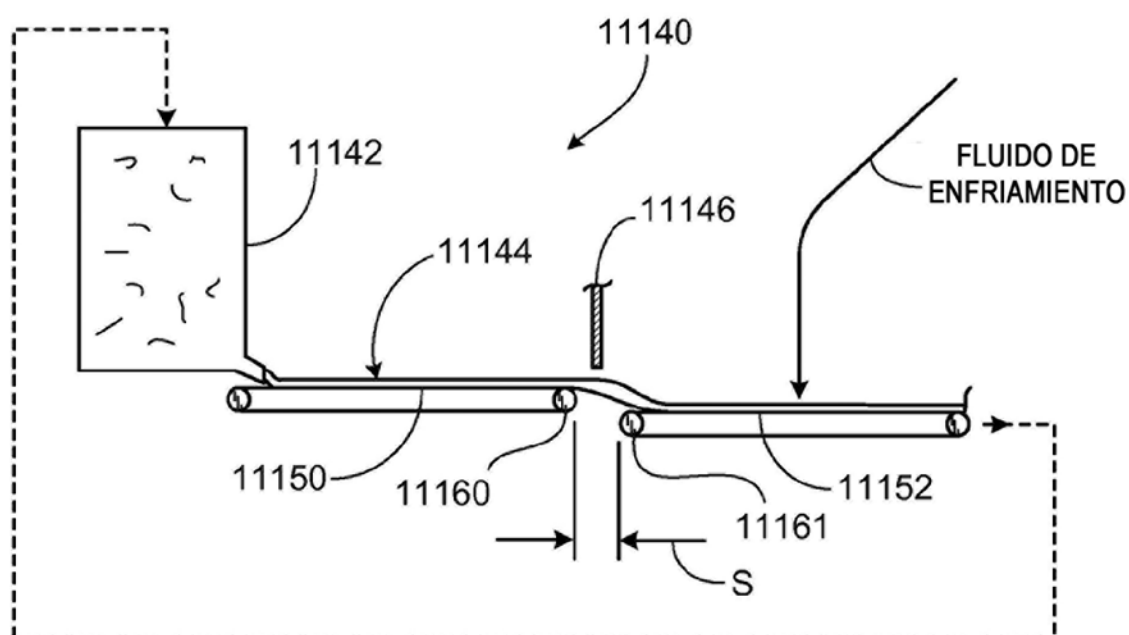


FIG. 11E

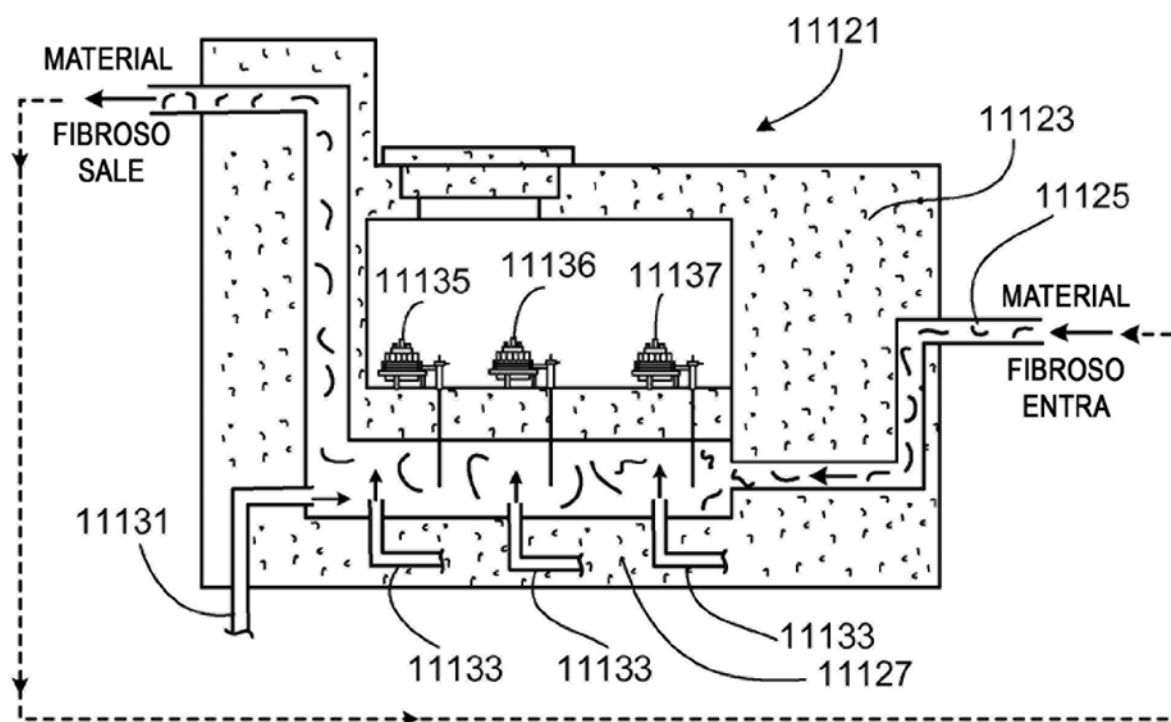


FIG. 11D

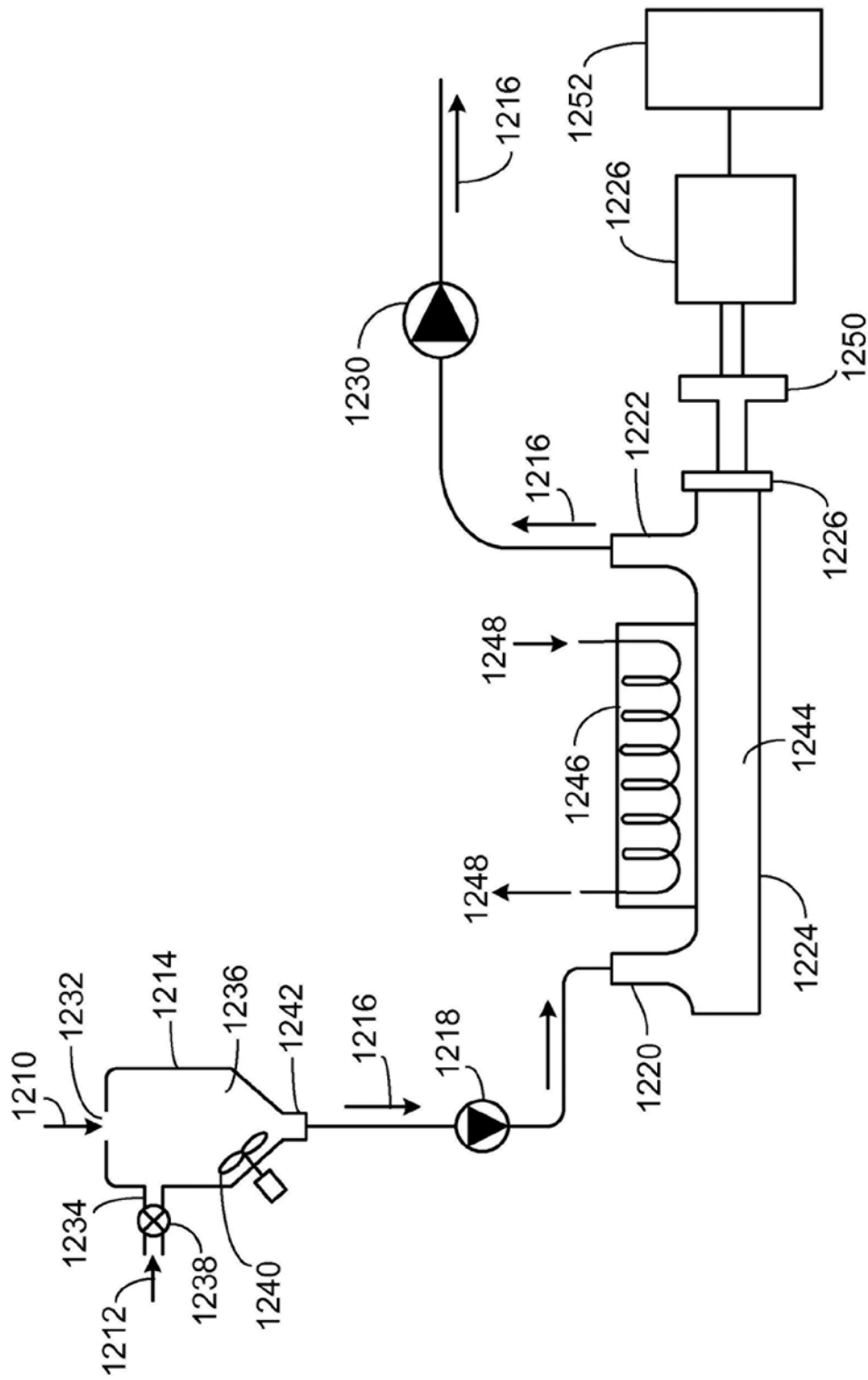


FIG. 12

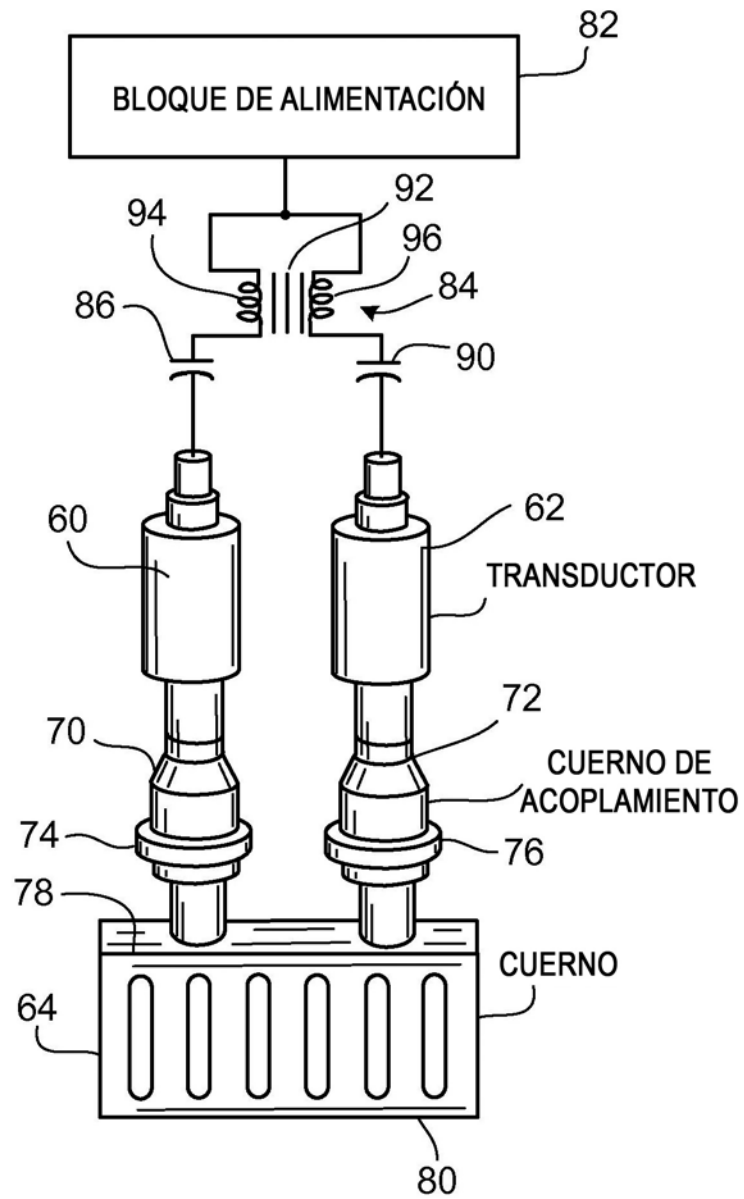
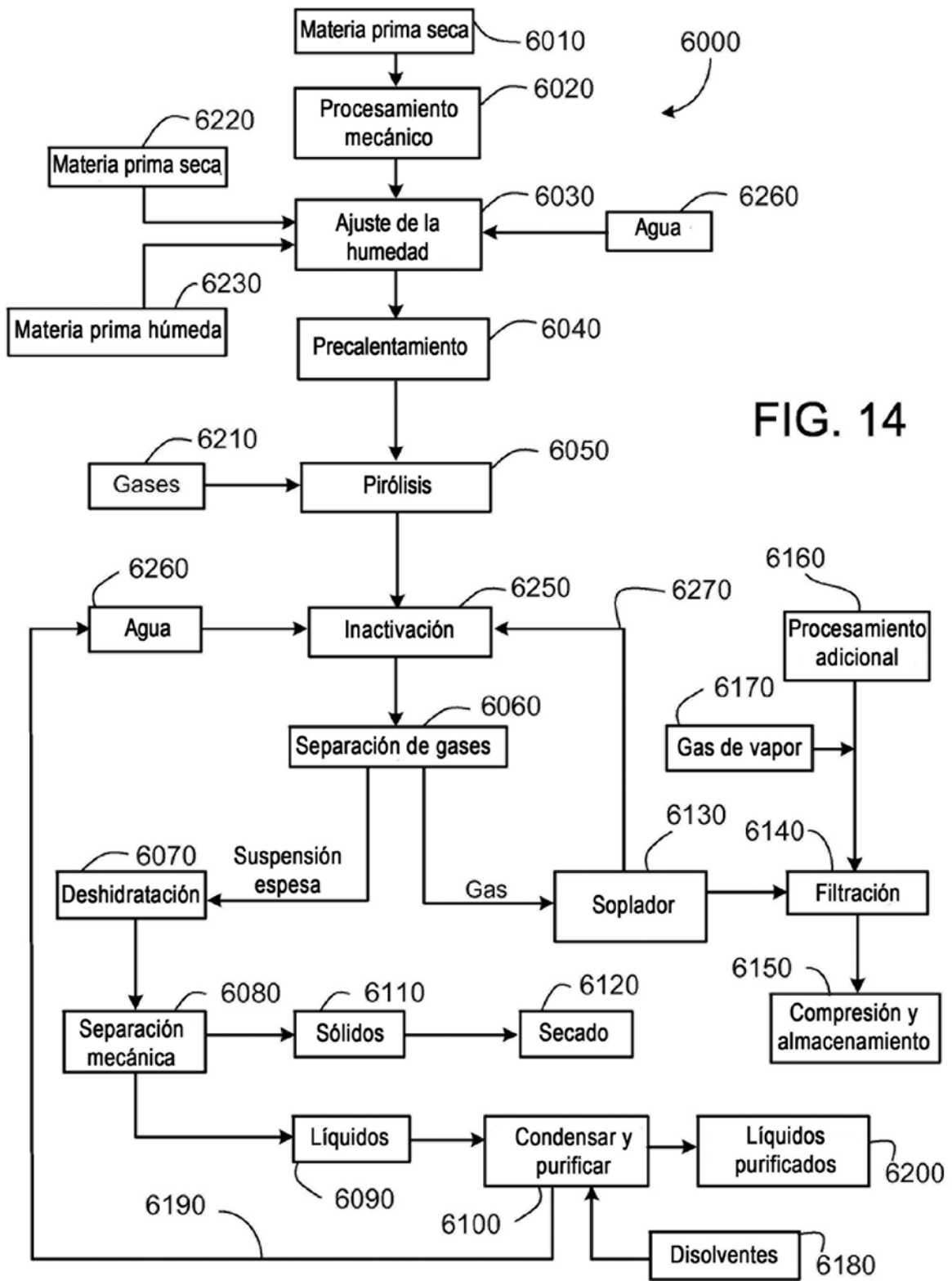
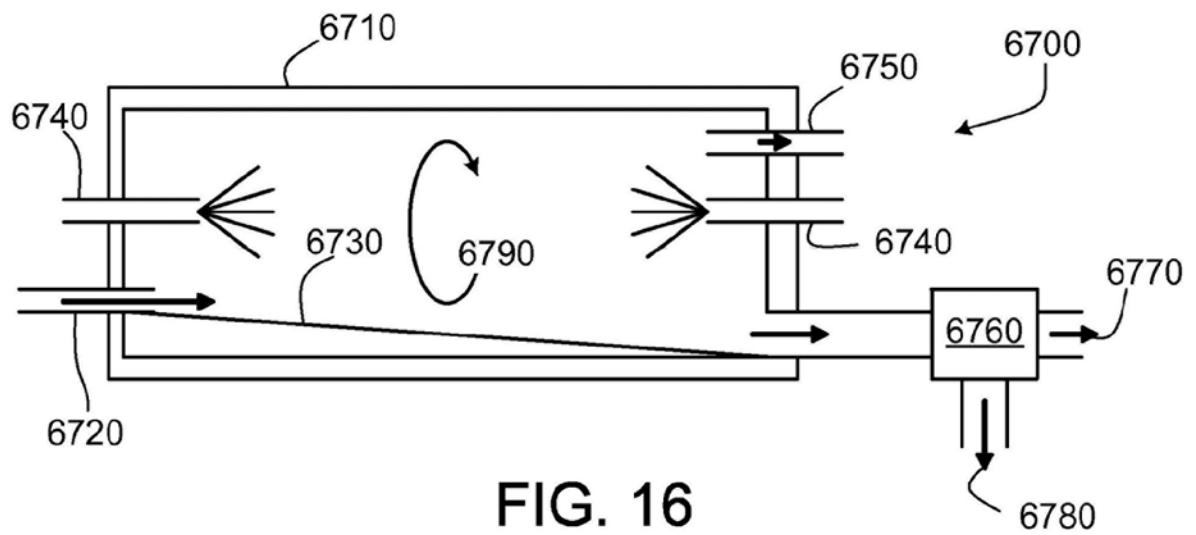
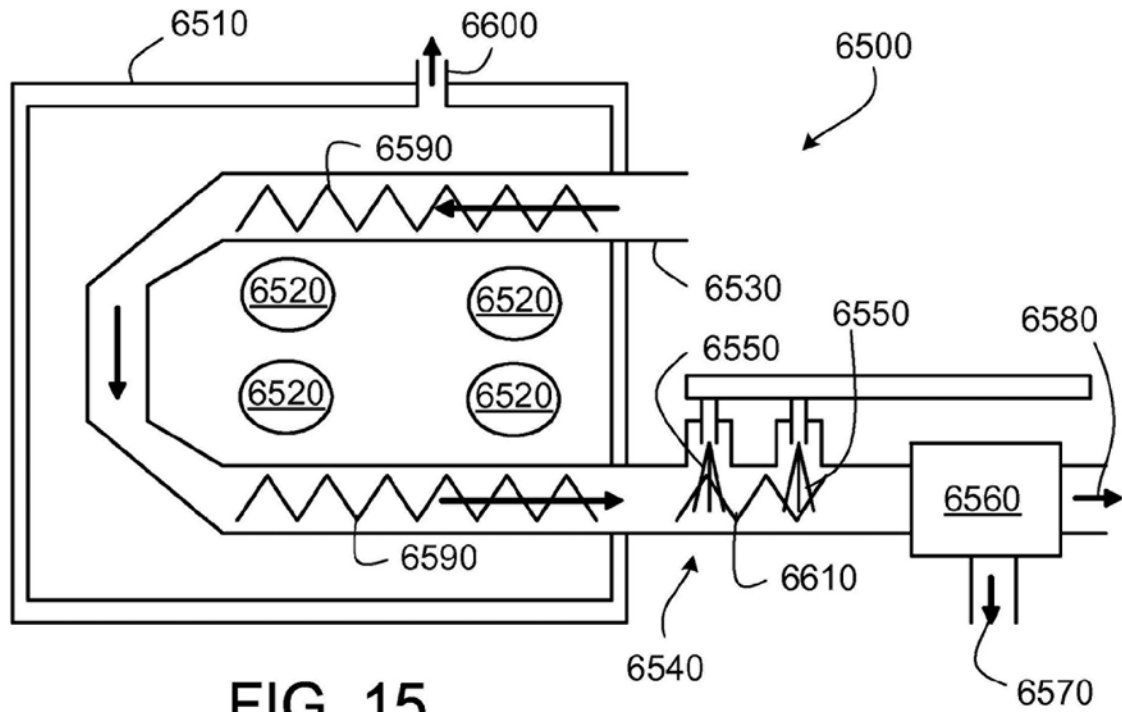


FIG. 13





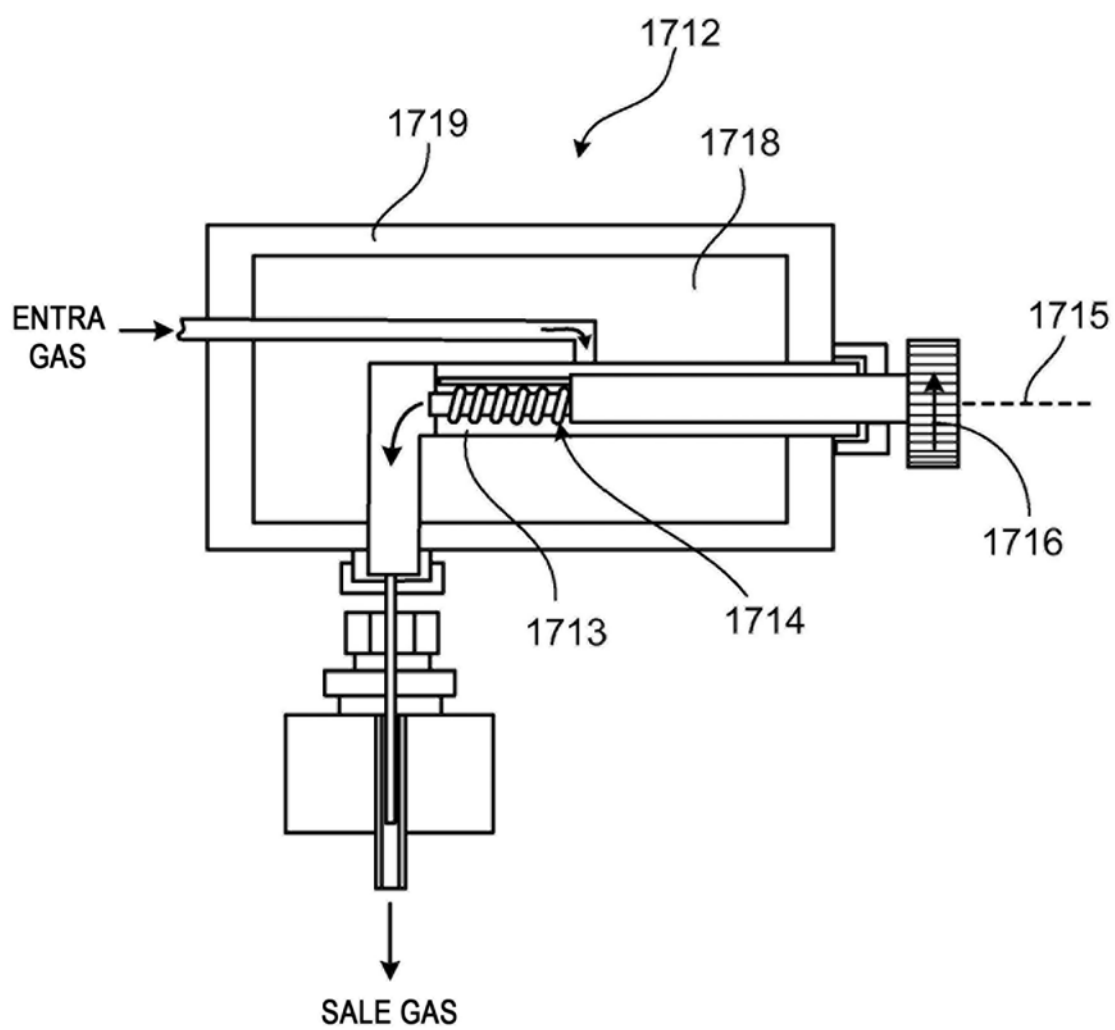


FIG. 17

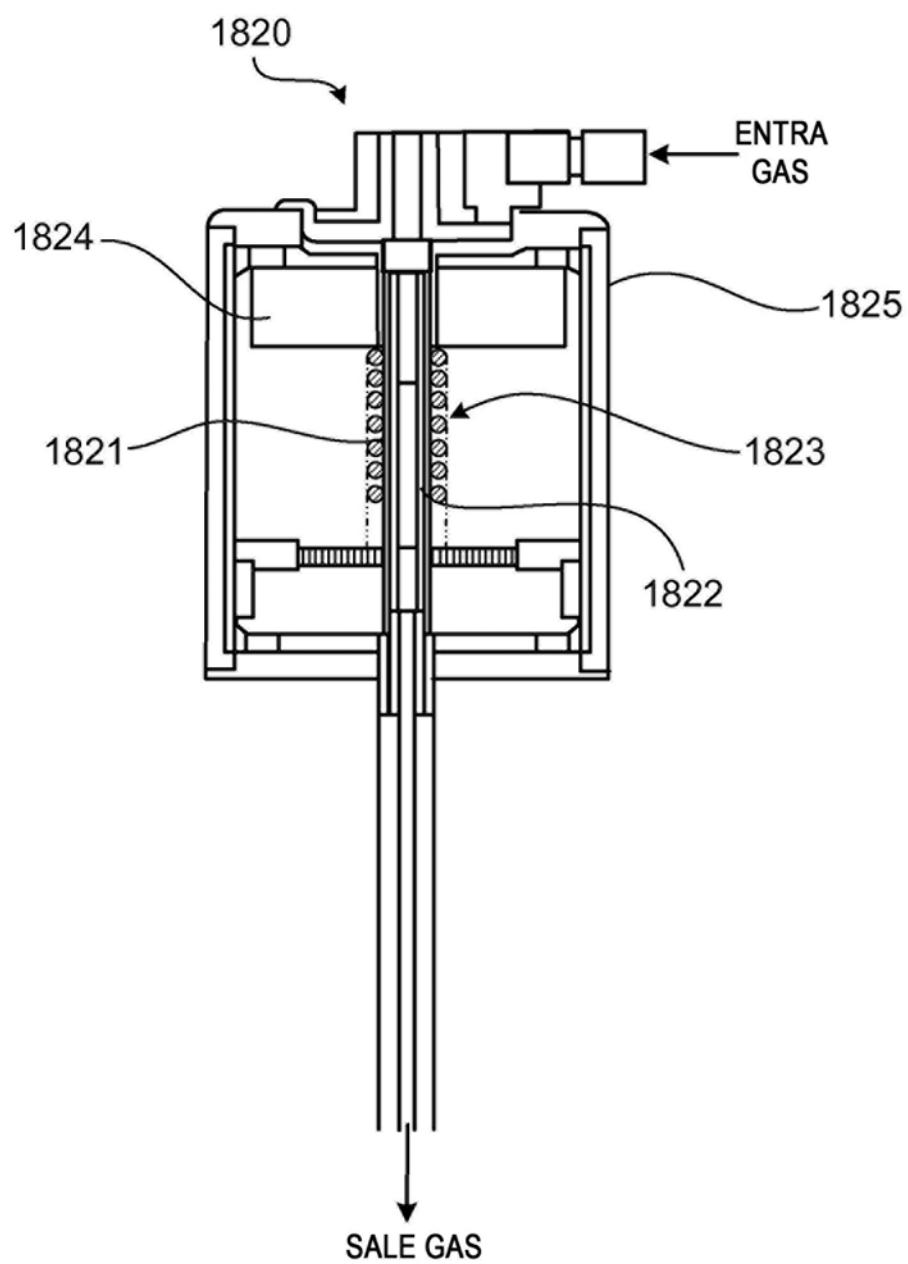


FIG. 18

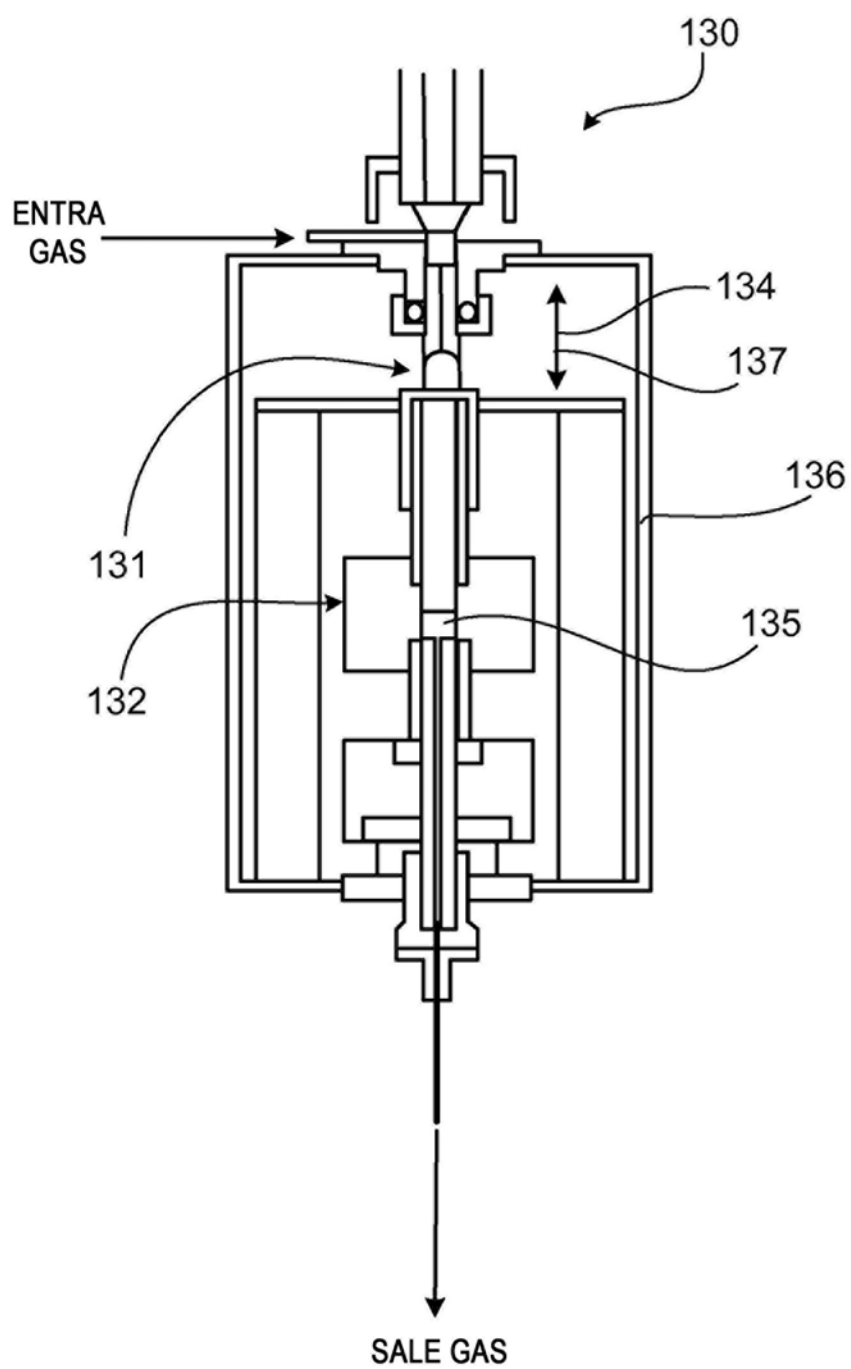


FIG. 19

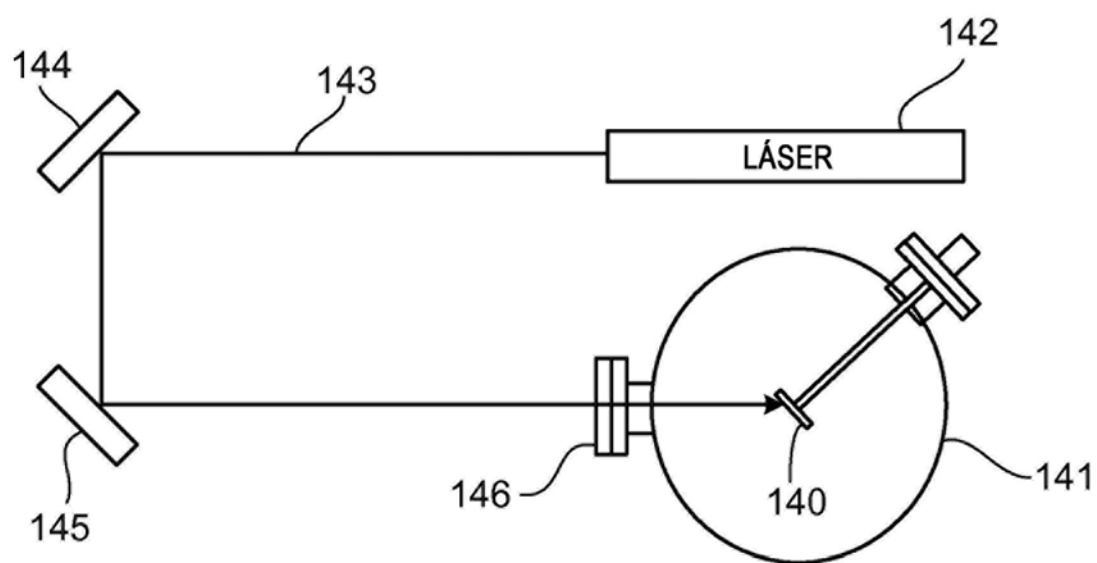


FIG. 20

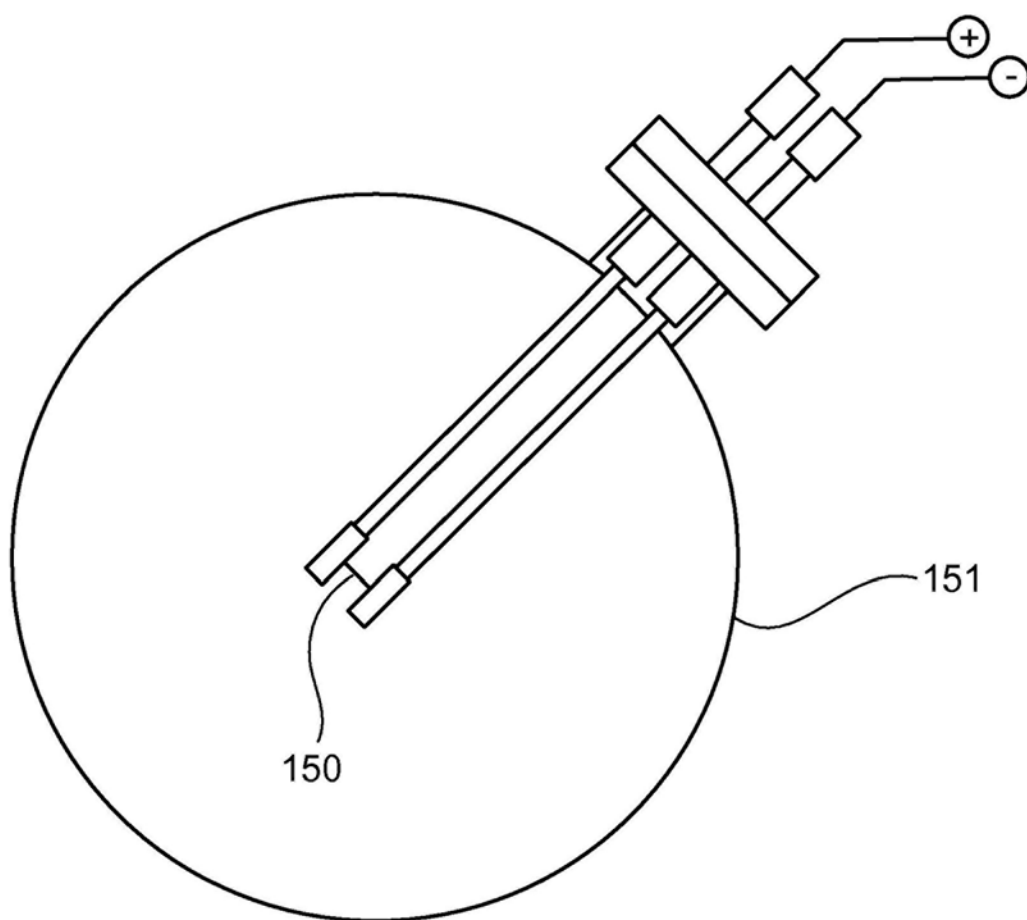


FIG. 21

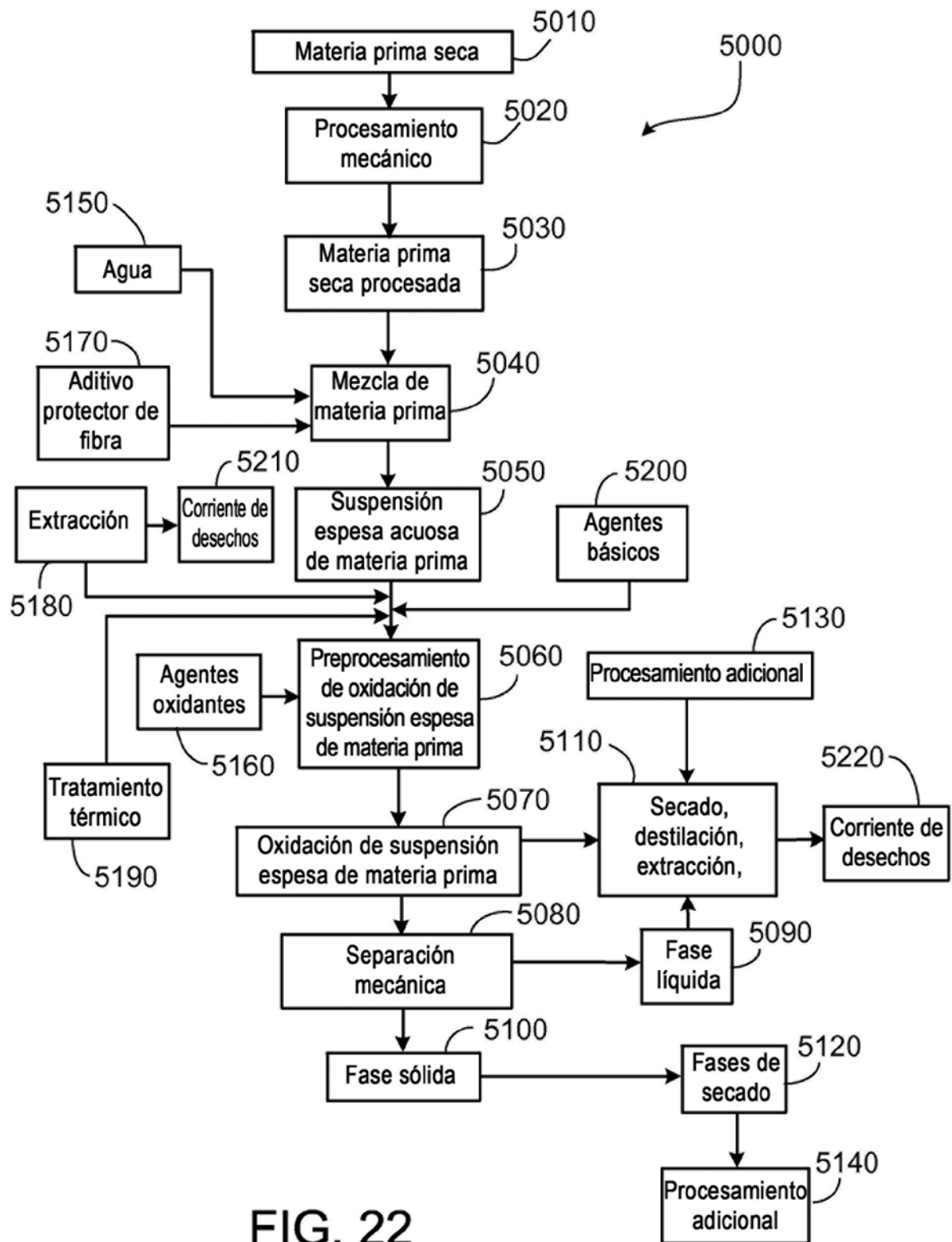


FIG. 22

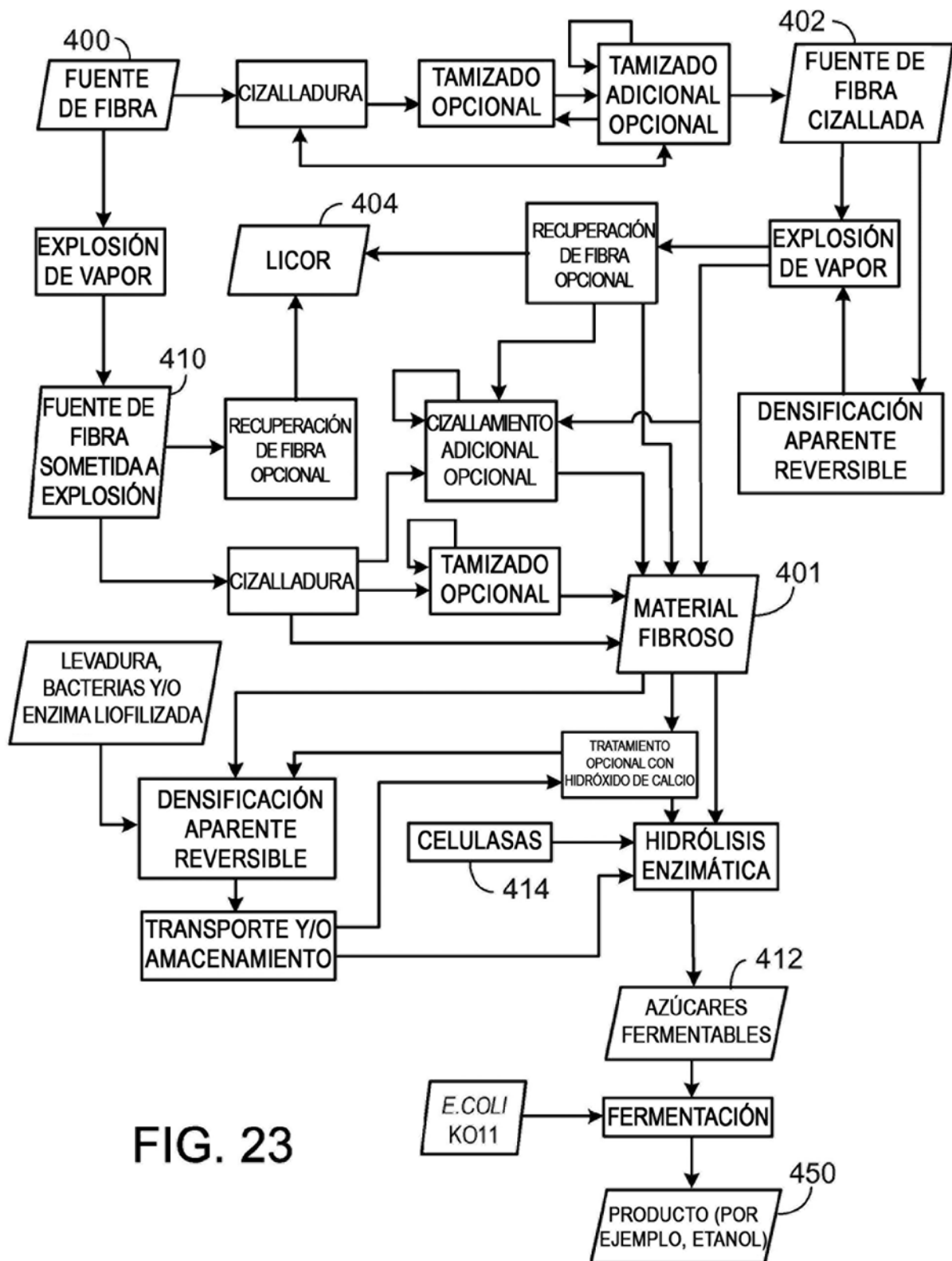


FIG. 23

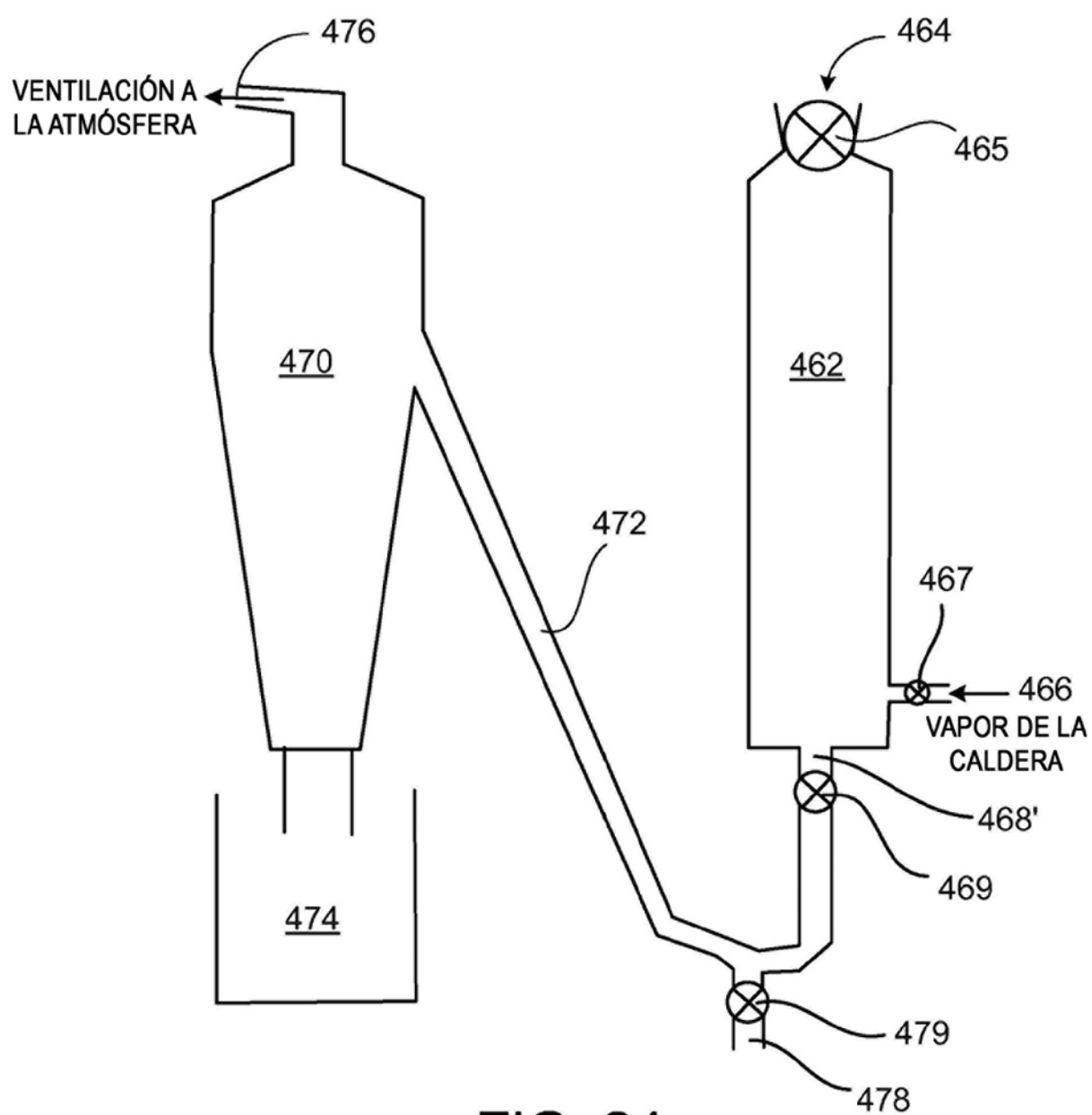


FIG. 24

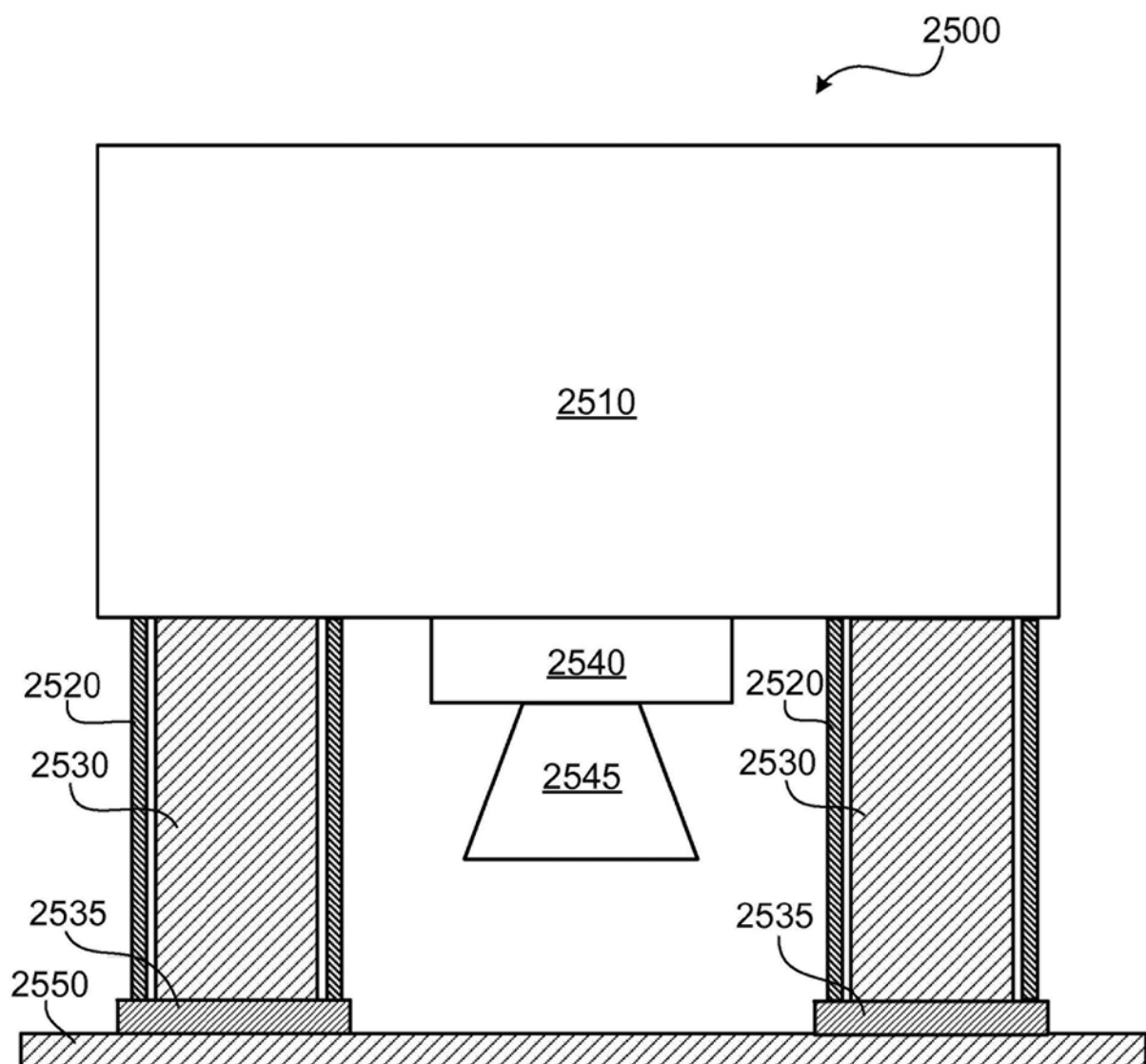


FIG. 25

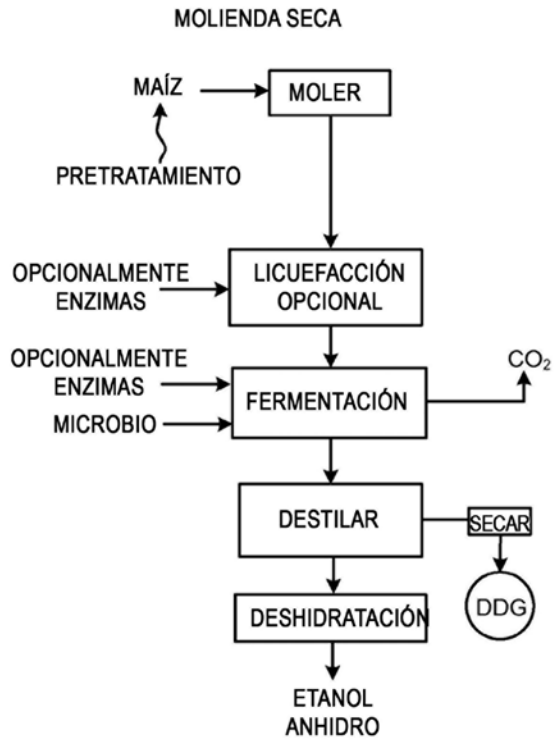


FIG. 26

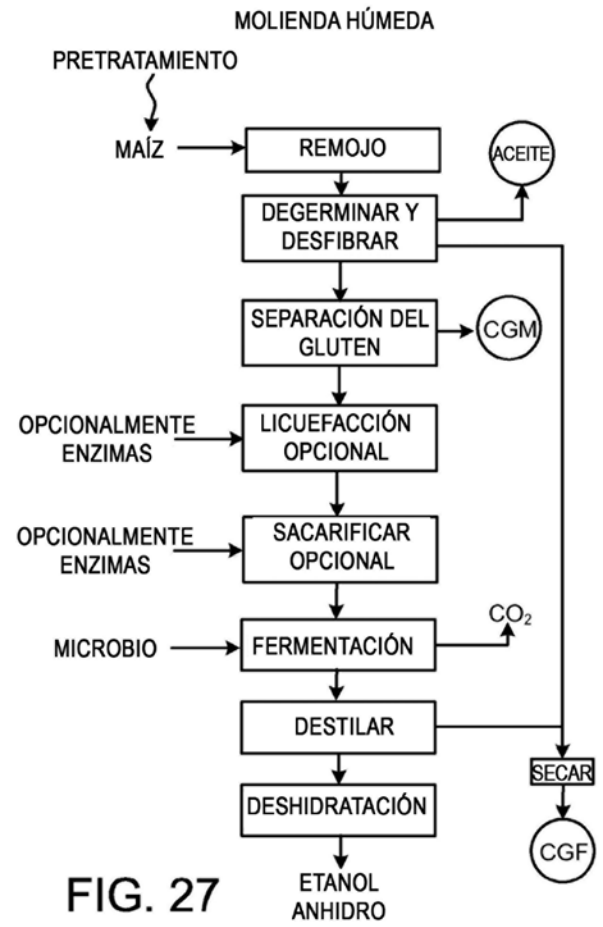


FIG. 27



X25 1mm

FIG. 28

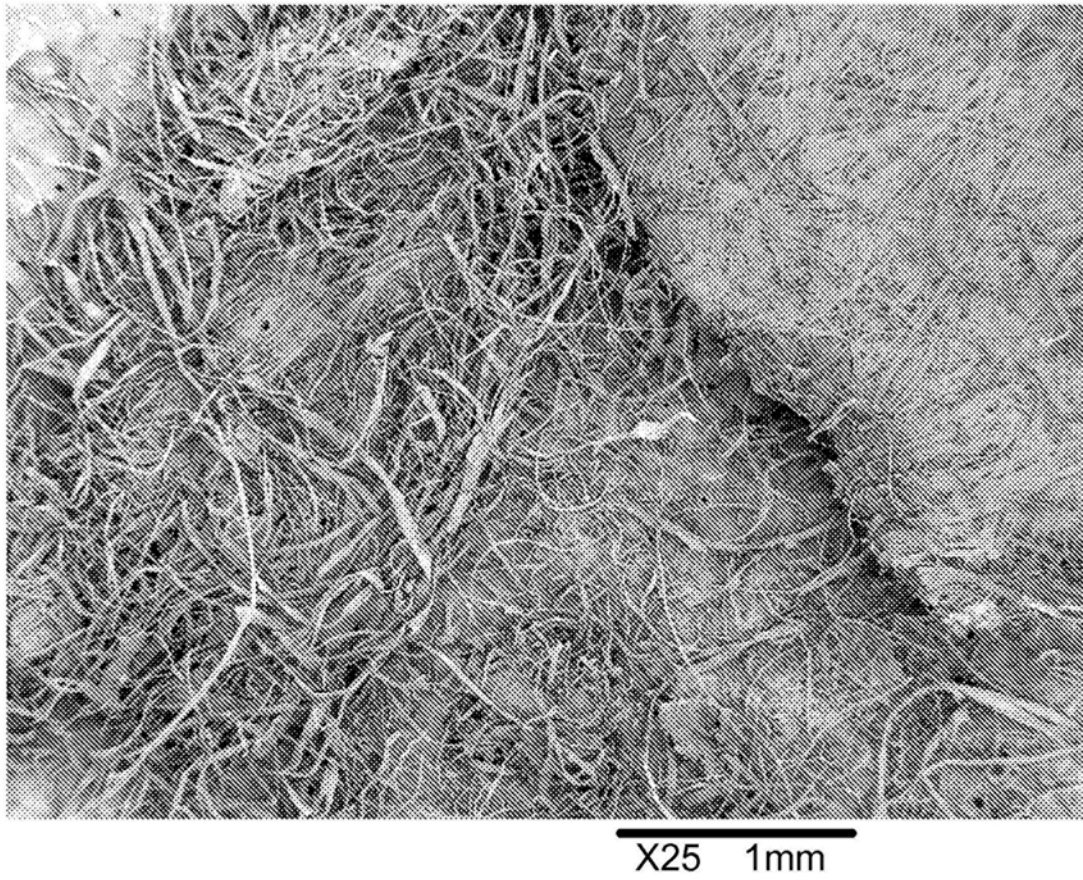


FIG. 29

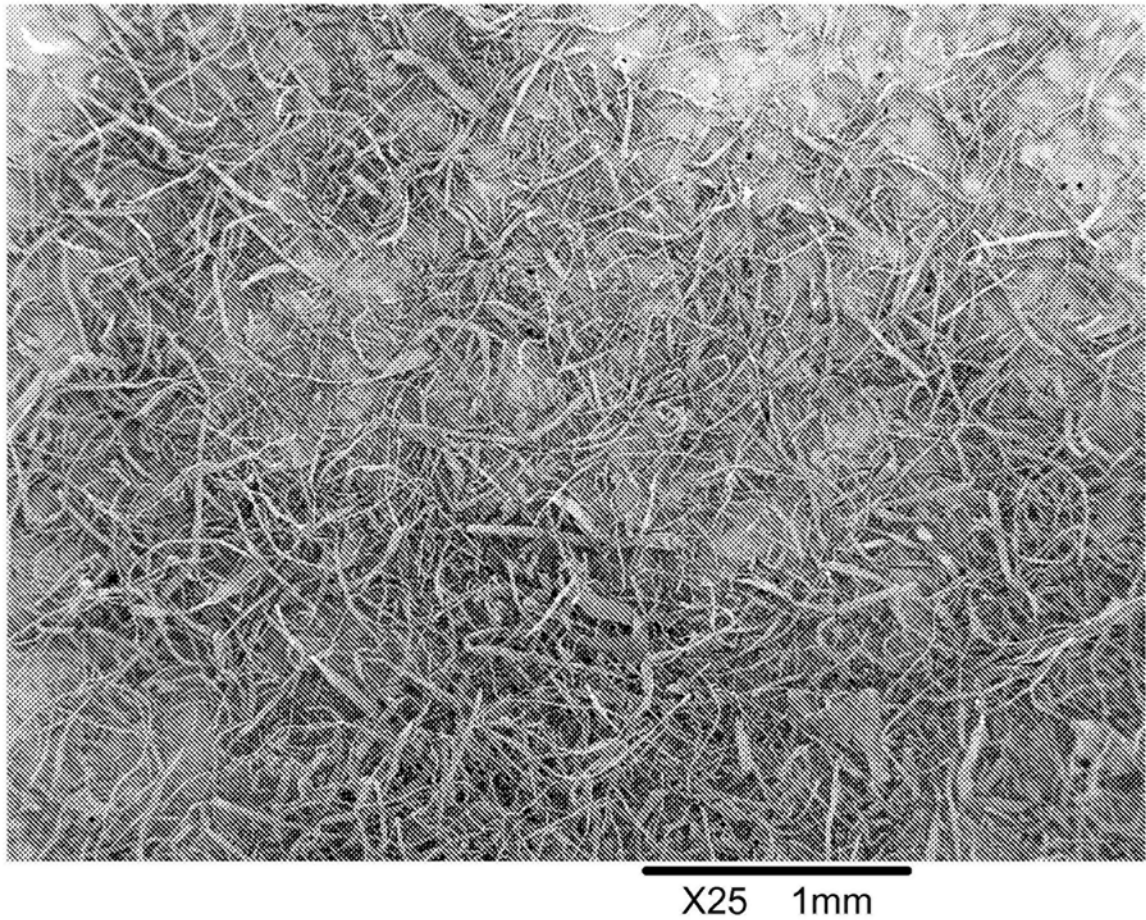


FIG. 30

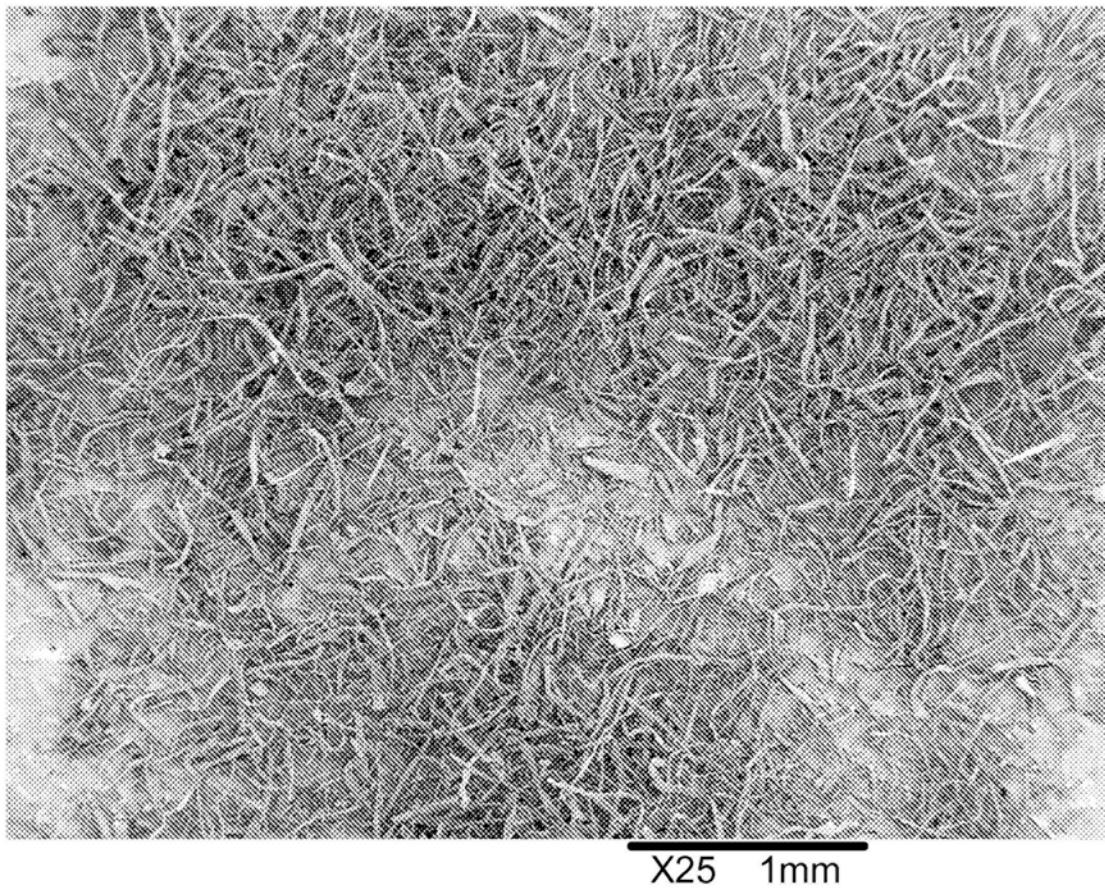


FIG. 31

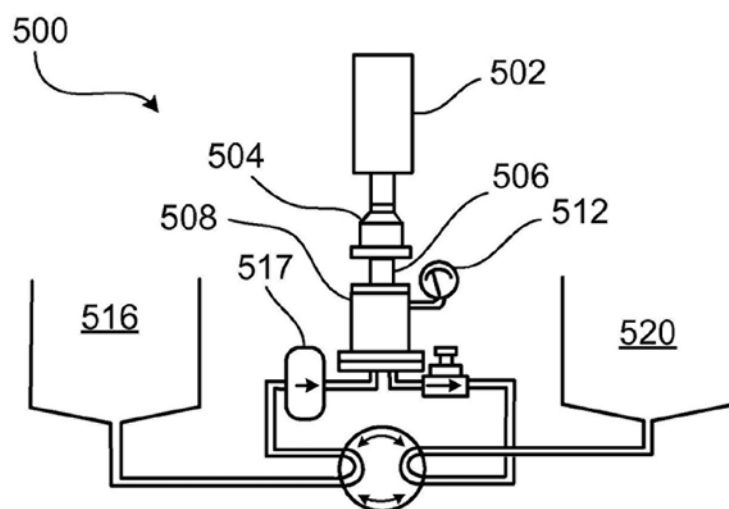


FIG. 32

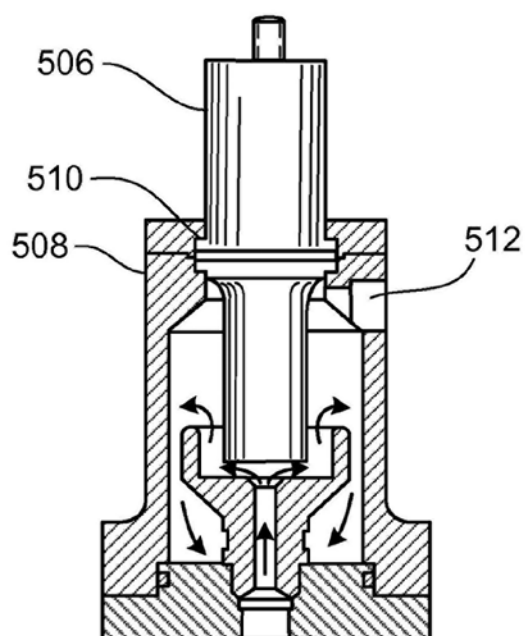


FIG. 33

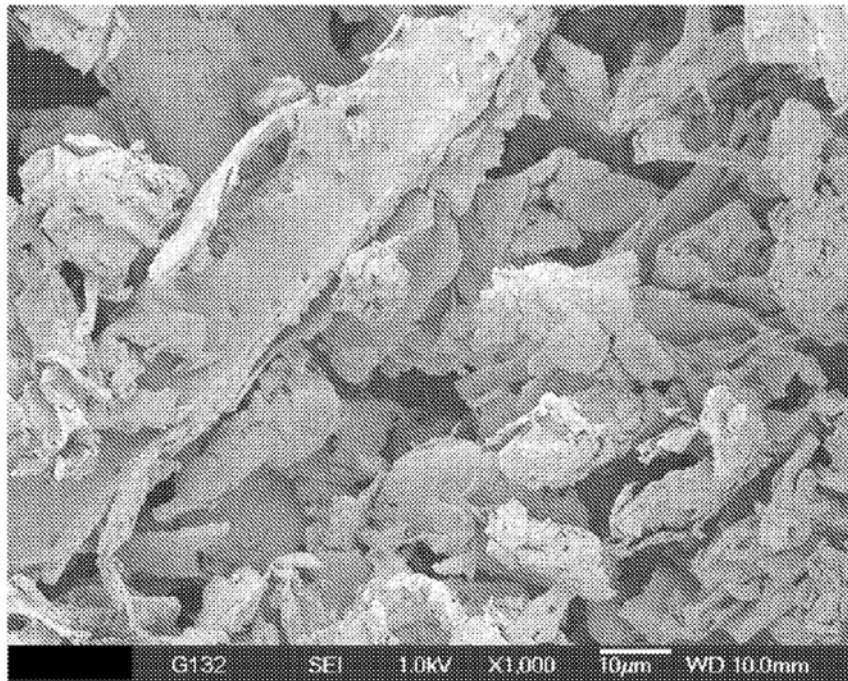


FIG. 34

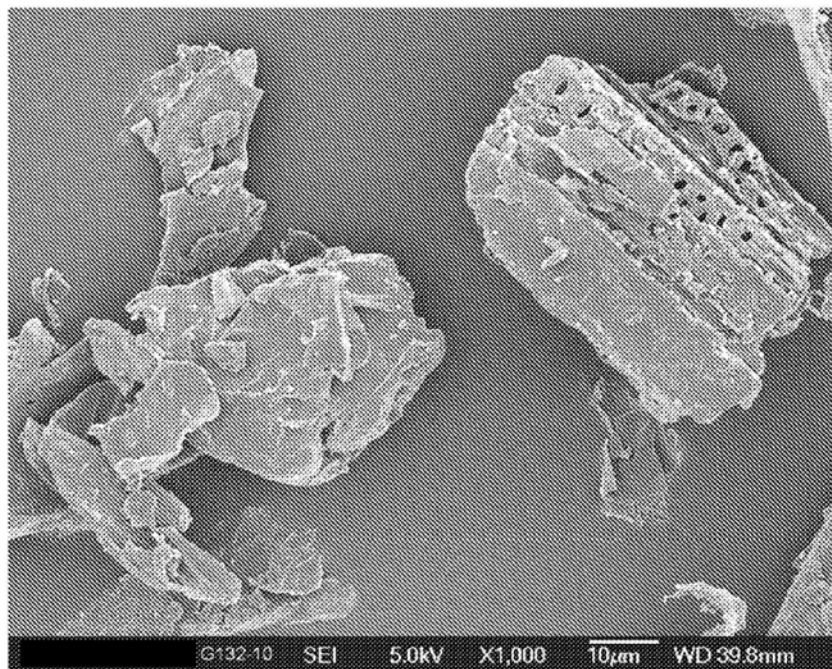


FIG. 35

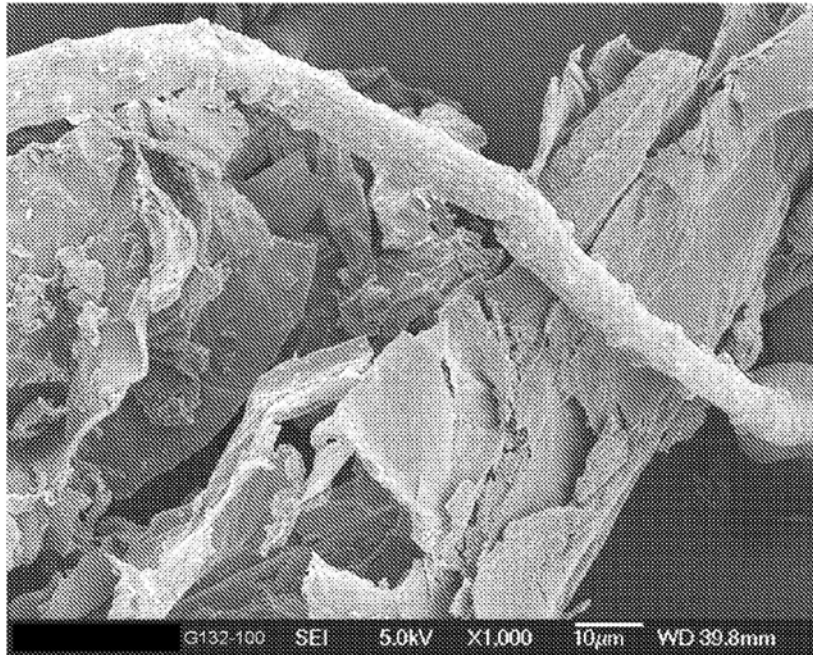


FIG. 36

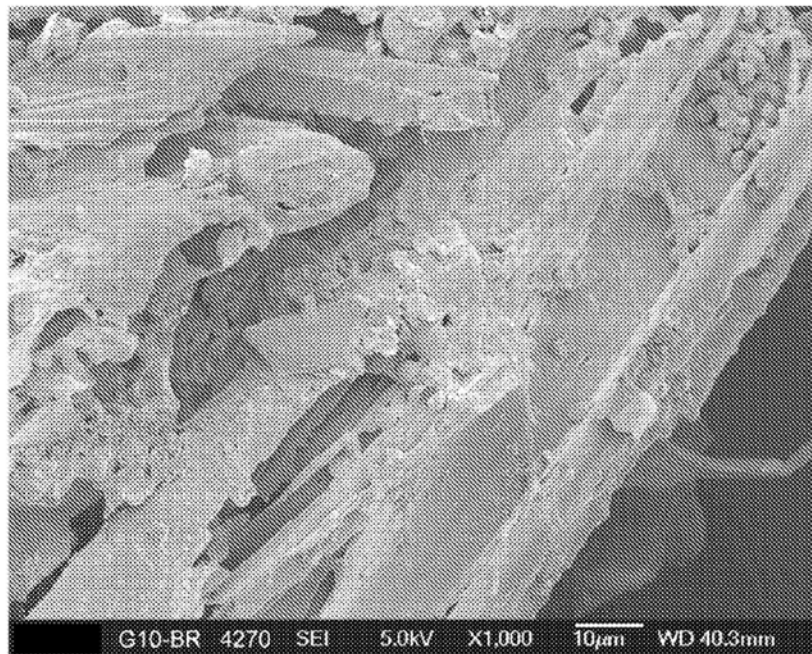


FIG. 37

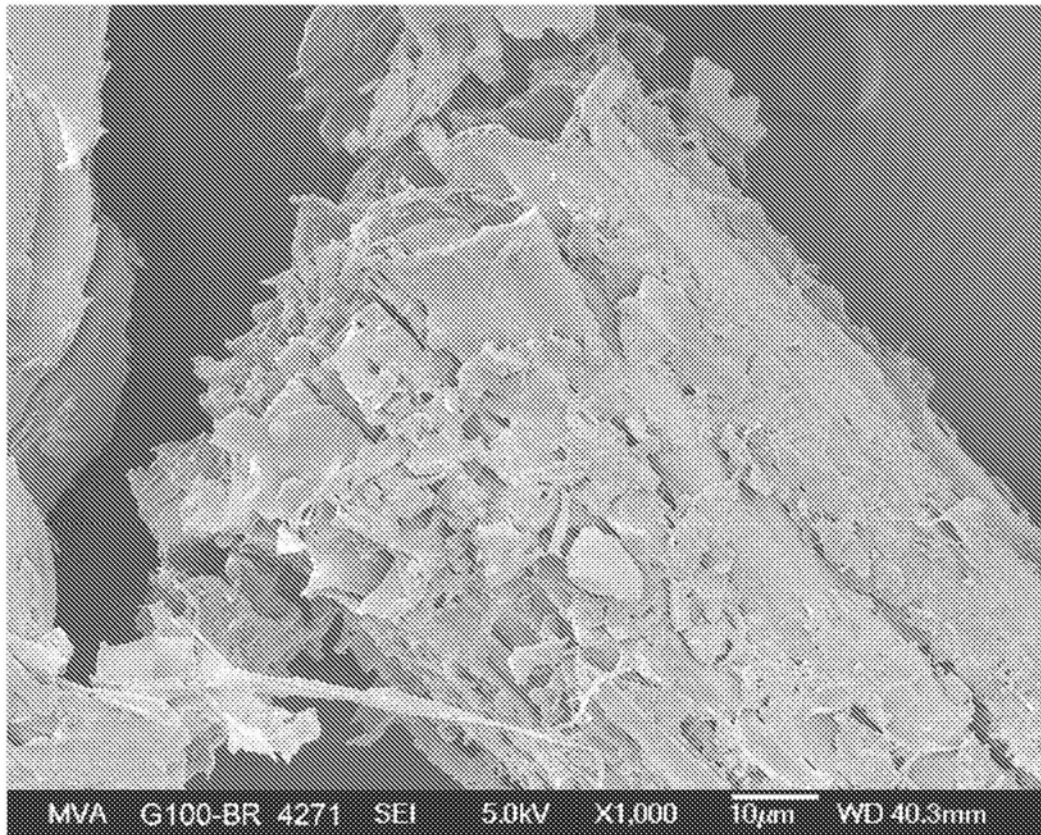


FIG. 38

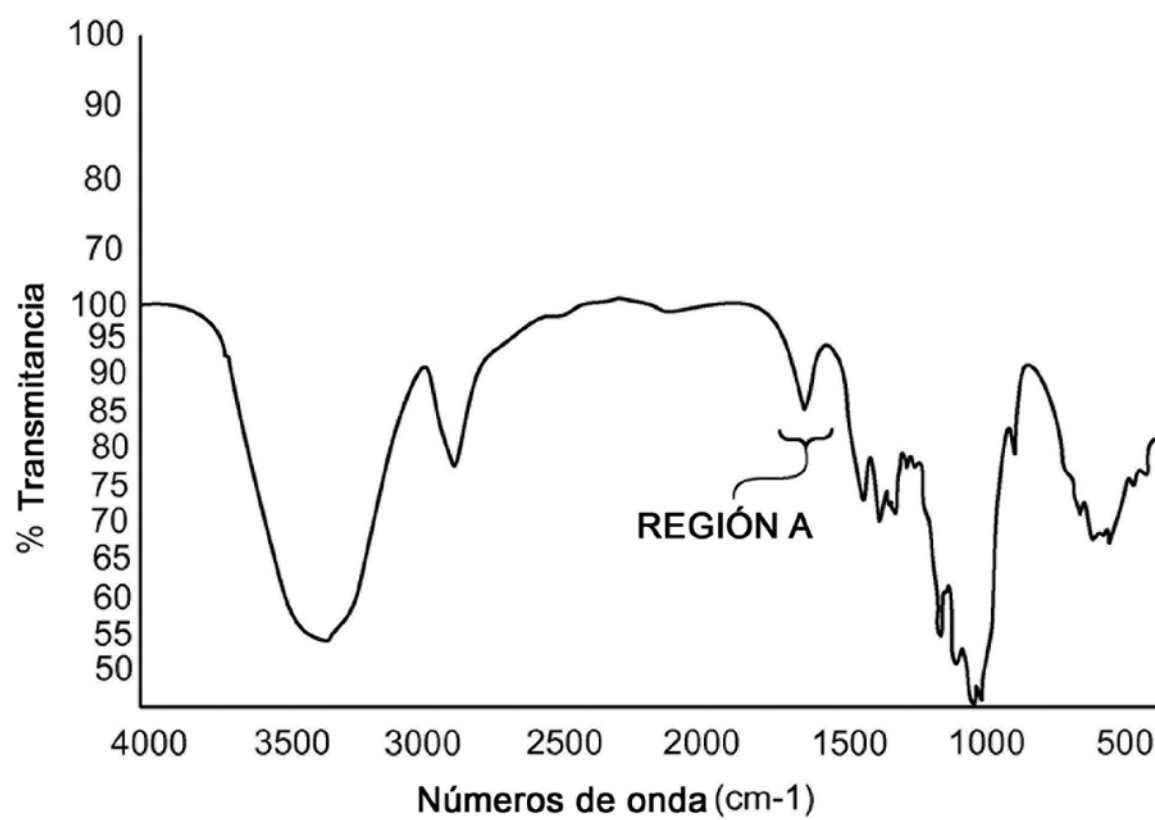


FIG. 39

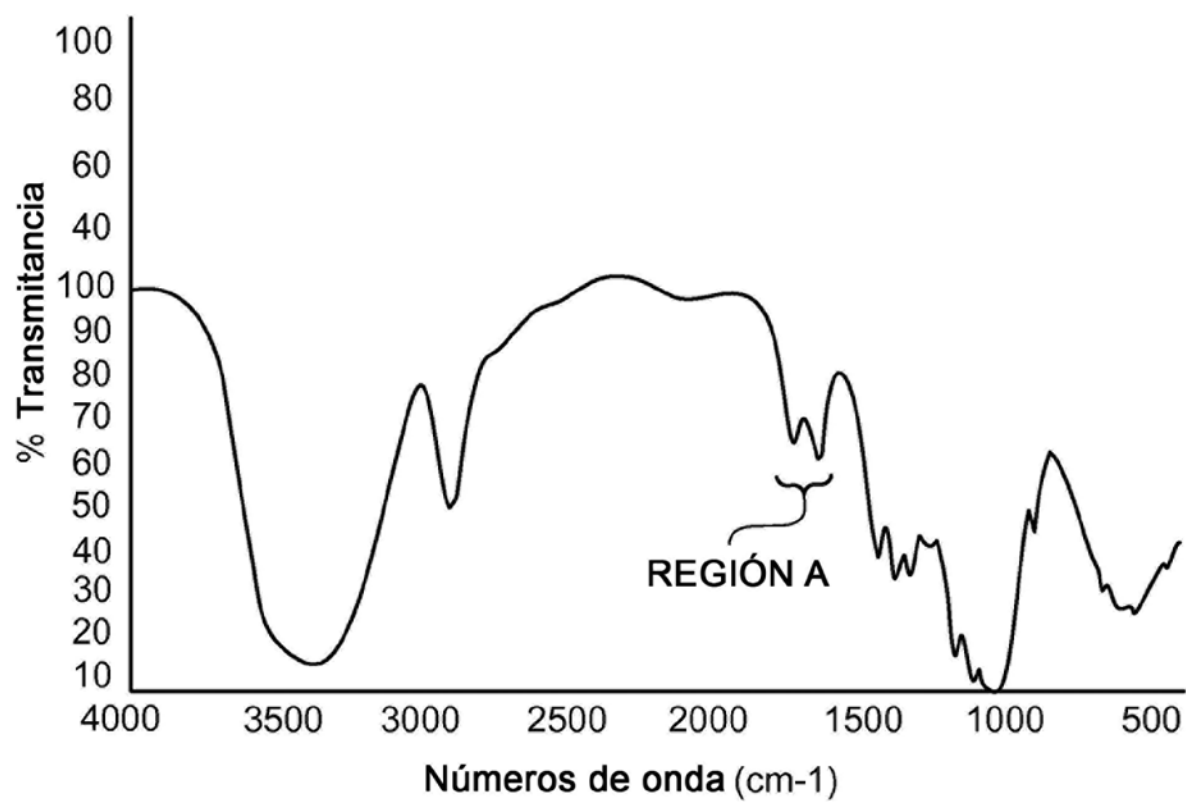


FIG. 40

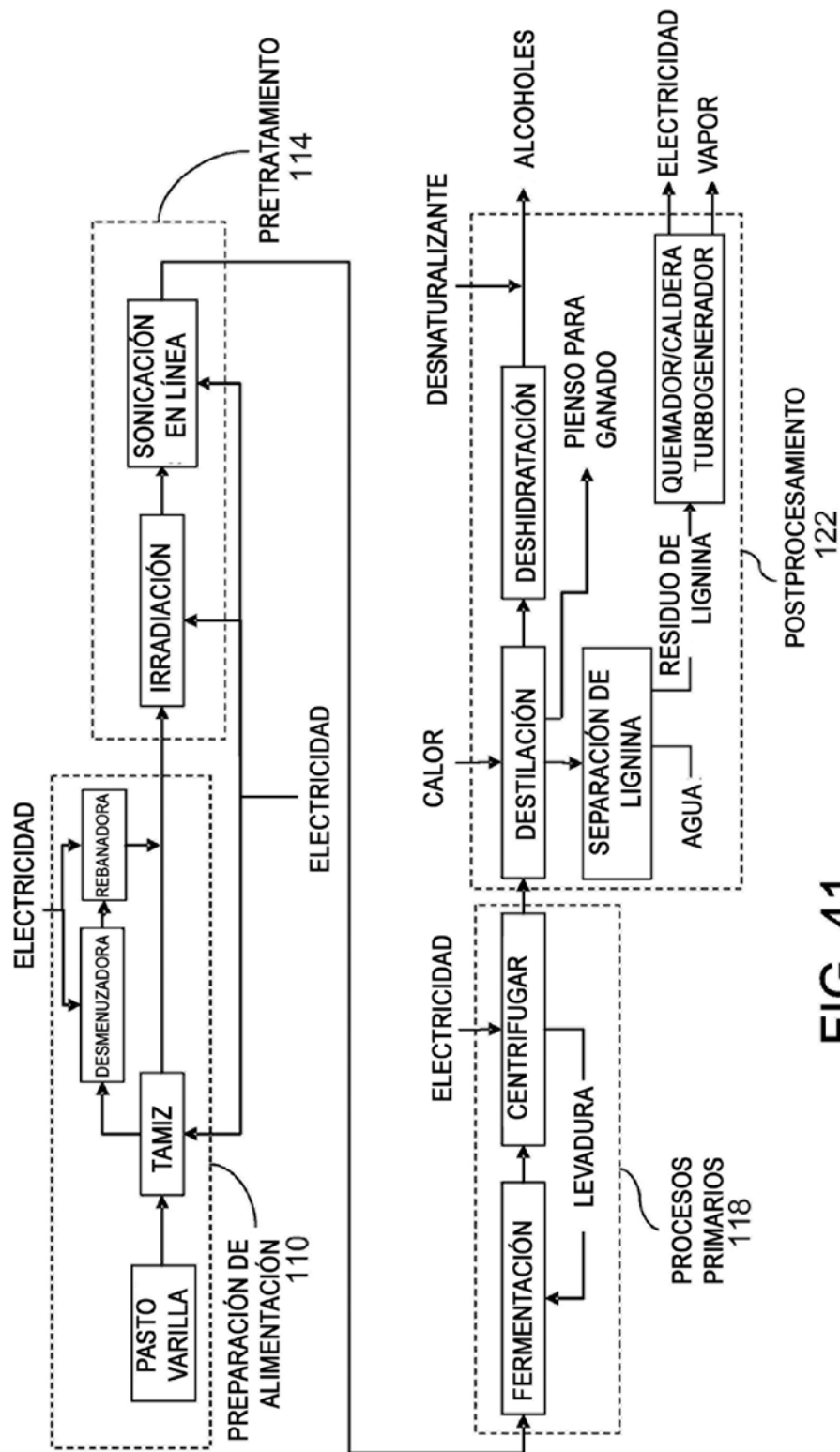


FIG. 41

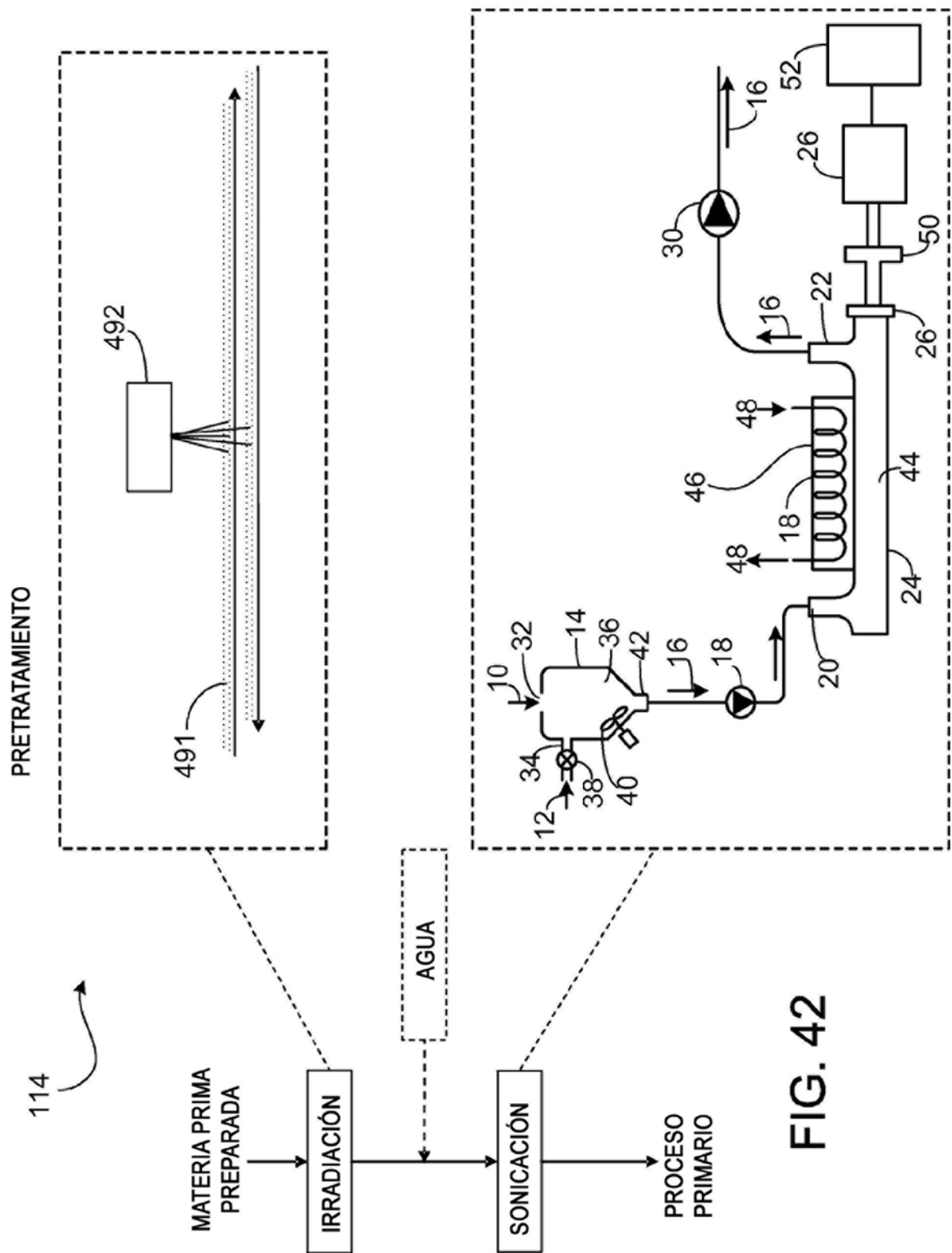


FIG. 42