



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI0709137-0 A2**

(22) Data de Depósito: 26/03/2007
(43) Data da Publicação: 28/06/2011
(RPI 2112)



(51) *Int.Cl.:*
B32B 27/38 2006.01

(54) Título: **MÉTODOS DE SÍNTESES DE COMBUSTÍVEL DE BIOMASSA PARA EFICIÊNCIA DE ENERGIA AUMENTADA**

(30) Prioridade Unionista: 25/03/2006 US 60/767,403

(73) Titular(es): Altermia Energy, LLC

(72) Inventor(es): Michael H. Gurin

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT US2007007430 de 26/03/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/112090 de 04/10/2007

(57) Resumo: MÉTODOS DE SÍNTESE DE COMBUSTÍVEL DE BIOMASSA PARA EFICIÊNCIA DE ENERGIA AUMENTADA. A presente invenção refere-se a um método de alta eficiência para sintetizar combustíveis de biomassa alavancando o impacto sinérgico de líquidos iônicos sobre tanto os aumentos significativos em pré-tratamento de biomassa quanto a utilização da combinação de líquidos iônicos e dióxido de carbono sob condições supercríticas para geração de energia. O uso estratégico de trocadores de calor, preferencialmente trocadores de calor de microcanais e reatores de microcanais adicionalmente aumentam a eficiência e a performance do sistema por extensiva recuperação de calor e a utilização direta da solução de biomassa como o fluido de trabalho de um ciclo termodinâmico.

020080145388
24/11/08

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "MÉTODOS DE SÍNTESE DE COMBUSTÍVEL DE BIOMASSA PARA EFICIÊNCIA DE ENERGIA AUMENTADA".

Campo da Invenção

5 A presente invenção refere-se à síntese de combustíveis de biomassa utilizando fluidos supercríticos e líquidos iônicos e uma série de métodos de processos supercríticos que possibilitam conversão de alta eficiência de energia e transformação para combustíveis alternativos incluindo biocombustíveis.

10 Antecedentes

Etanol de celulose requer métodos de pré-tratamento mais avançados porque os componentes de carbono do açúcar – celulose e hemicelulose – são muito mais difíceis de hidrolisar economicamente em açúcares fermentáveis. Depois da celulose e a hemicelulose terem sido sacarificadas, o restante do processo de produção de etanol é similar ao etanol de cereais. A hidrólise (sacarificação) decompõe as ligações de hidrogênio nas frações de hemicelulose e celulose em seus componentes de açúcar: pentoses e hexoses. Estes açúcares podem ser então fermentados em etanol.

20 Líquidos iônicos "IL" podem afetar a dissolução de celuloses de uma variedade de fontes incluindo plantas, fibroína da seda, e lã sem degradação dos solutos. No caso da celulose, o mecanismo de solvação é proposto para envolver a interação dos íons cloreto de IL, os quais são não-hidratados e estão em uma concentração de aproximadamente 20% em peso.

25 Estudos de ¹³C RMN de alta resolução de celulose e oligômeros de celulose dissolvidos no líquido iônico (IL) cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ([C4mim]Cl) mostram que os oligômeros de glicose b-(1A4)-encadeada são desordenados neste meio e têm um comportamento conformacional o qual é paralelo ao observado em água, e portanto, revelam que o polímero é desordenado em solução de IL também.

30 Os íons de cloreto presentes em soluções de [C4mim]Cl, os quais são não-hidratados e estão em uma concentração de aproximada-

mente 20% em peso, rompem de modo eficaz a extensiva rede de ligação hidrogênio do polissacarídeo interagindo com seus grupamentos oxidrila, deste modo promovendo dissolução da celulose sem degradação aparente das ligações glicosídicas. De modo a melhor entender como [C4mim]Cl afeta a dissolução da celulose, o comportamento conformacional do polissacarídeo na solvatação por este IL precisa ser investigado.

ILs são capazes de dissolver carboidratos variando de simples açúcares até polissacarídeos. Alguns dos melhores resultados a este respeito têm sido obtidos com [C4mim]Cl. Conforme mostrado recentemente, os íons de cloreto não hidratados presentes em soluções destes IL solvatam carboidratos formando ligações de hidrogênio com seus grupamentos oxidrila. Por exemplo, soluções de celulose em concentrações de até 25% em peso podem ser obtidas com [C4mim]Cl.

Líquidos iônicos incluindo cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (*"Ionic liquids as green solvents: Engineering new bio-based materials"* de Richard P. Swatloski, John D. Holbrey, Scott K. Spear, e Robin D. Rogers, Department of Chemistry and Center for Green Manufacturing, The University of Alabama, Tuscaloosa, AL 35487); *"Use of ionic liquids in the study of fruit ripening by high-resolution CRMN spectroscopy: 'green' solvents meet green bananas"* de Diego A. Fort et al. recebido (em Columbia, MO, EUA) 23 de outubro de 2005, primeiro publicado como um Artigo Adiantado na web em 19 de janeiro de 2006 em que polpas de banana em qualquer estágio de amadurecimento podem ser completamente dissolvidas em sistemas solventes à base de do líquido iônico cloreto de (IL) 1-n-butil-3-metilimidazólio ([C4mim]Cl).

Jose Iborra da Universidade de Murcia na Espanha e outros usaram adicionalmente uma combinação de dióxido de carbono supercrítico e líquidos iônicos para ajudar um enzima a transformar algumas moléculas orgânicas. Infelizmente, enzimas tipicamente não trabalham bem em dióxido de carbono. Portanto o grupo de Iborra projetou um reator bifásico no qual as matérias-primas orgânicas são dissolvidas em dióxido de carbono supercrítico e passadas através de uma câmara contendo uma enzima de levedu-

ra dissolvida em um líquido iônico.

Existe uma ampla gama de processos de pré-tratamento incluindo os seguintes:

5 A Patente dos Estados Unidos Nº 6.267.309 para "*Municipal solid waste processing facility and commercial ethanol production process*" para Chieffalo, et al. utiliza ácido sulfúrico concentrado como um meio para solubilizar a celulose dentro de uma etapa de pré-tratamento.

10 A Patente dos Estados Unidos Nº 5.135.861 para "*Method for producing ethanol from biomass*" para Pavilon utiliza uma mistura de biomassa e água que subsequentelemente produz dióxido de carbono "CO₂" como um subproduto. O subproduto dióxido de carbono do produto de fermentação inicial subsequentelemente ajuda a conversão da biomassa por hidrólise catalítica. A patente Nº 5.135.861 além disso limita a pressão operacional bem abaixo da pressão supercrítica de CO₂.

15 O Requerimento de Patente dos Estados Unidos Nº 20020164731 para "*Process for the simultaneous production of xylitol and ethanol*" para Eroma, Olli-Pekka et al. utiliza processos de pré-tratamento tradicionais para hidrolisados de biomassa selecionados entre o grupo consistindo em hidrólise ácida direta da referida biomassa, pré-hidrolisado enzimático obtido por pré-hidrólise da referida biomassa com vapor ou ácido acético, hidrólise ácida de pré-hidrolisado obtido por pré-hidrólise da referida biomassa com vapor ou ácido acético, autohidrólise usando água ou vapor, e um processo de polpação de sulfito.

25 A Patente dos Estados Unidos Nº 5.711.817 para "*Method for the continuous conversion of cellulosic material to sugar*" para Titmas utiliza gravidade como um meio para aumentar a pressão do fluxo de líquido de material celulósico (a.k.a. pasta semifluida de biomassa) de modo a aumentar a eficiência termodinâmica.

30 O Requerimento de Patente dos Estados Unidos Nº 20050069998 para "*Procedure for the production of ethanol from lignocellulosic biomass using a new heat-tolerant yeast*" para Ballesteros Perdices, Ignacio et al. utiliza pré-tratamento por explosão de vapor tradicional em com

a combinação de celulase (CELLUCLAST 1.5L, da NOVO-NORDISK) e beta-glucosidase (NOVOZYME 188 da NOVO-NORDISK) e cultura da levedura termo-tolerante *Kluyveromyces marxianus* CECT 10875.

5 A Patente dos Estados Unidos Nº 6.090.595 para "*Pretreatment process for conversion of cellulose to fuel ethanol*" para Foody, et al. utiliza um pré-tratamento aprimorado variando a matéria-prima com uma razão de arabinosilano para total de polissacarídeos não amido (AX/NSP) de mais do que cerca de 0,39, ou uma matéria-prima seletivamente produzida com base em uma razão aumentada de AX/NSP em relação a um material de matéria-
10 prima de partida, e reagindo em condições que rompem a estrutura das fibras e hidrolisam uma porção da celulose e hemicelulose. O pré-tratamento em toda outra maneira permanece tradicional em que o pré-tratamento é realizado com um dispositivo de explosão de vapor ou extrusão durante a etapa da reação.

15 O Requerimento de Patente dos Estados Unidos Nº 20040231661 para "*Method of processing lignocellulosic feedstock for enhanced xylose and ethanol production*" para Robert Griffin et al. utiliza múltiplas etapas iniciando com lixiviação de uma matéria-prima lignocelulósica rompida mecanicamente antes de qualquer pré-tratamento da matéria-
20 prima e terminando com reação da referida matéria-prima acidificada sob condições as quais rompem a estrutura das fibras e hidrolisam uma porção de hemicelulose e celulose da referida matéria-prima acidificada, para produzir uma composição compreendendo xilose e uma matéria-prima pré-tratada. A reação de matéria-prima acidificada sob condições que rompem a
25 estrutura das fibras é contemplada no método do requerimento Nº 20040231661 e pode ser realizada de acordo com qualquer método conhecido na técnica, por exemplo, mas não limitado a pré-tratamento por explosão de vapor.

30 A Patente dos Estados Unidos Nº 6.824.599 para "*Dissolution and processing of cellulose using ionic liquids*" para Swatloski et al. utiliza um método para dissolver celulose que compreende misturar celulose com um líquido iônico fundido que é fundido em uma temperatura de cerca de -10 a

cerca de 100 graus Celsius e na ausência substancial de água ou uma base contendo nitrogênio para formar uma mistura. Além disso, a Patente Nº 6.824.599 revela um método para dissolver celulose que compreende as etapas de: (a) misturar celulose com um líquido iônico consistindo em cá-

5 tions e ânions na ausência substancial de água para formar uma mistura, em que o referido líquido iônico é fundido em uma temperatura de cerca de -44 graus C. a cerca de 120 graus C. em que os referidos cátions contêm um único anel de cinco membros que é livre de fusão a outras estruturas do anel e os referidos ânions são halogeno, pseudohalogeno, ou C.sub.1 -C.sub.6

10 carboxilato; (b) irradiar a referida mistura com radiação de microondas para auxiliar na dissolução. As expressões “ausência substancial” e “substancialmente livre” são usadas de modo sinônimo para indicar que menos de cerca de 5 por cento em peso de água está presente, por exemplo. Mais preferencialmente, menos de cerca de um por cento de água está presente na com-

15 posição. O mesmo significado é pretendido com relação à presença de uma base contendo nitrogênio. Celulose pode ser dissolvida em derivação em alta concentração em líquidos iônicos aquecendo a cerca de 100 graus C., aquecendo a cerca de 80 graus C. em um banho ultra-sônico, e de modo mais eficaz usando aquecimento por microondas das amostras usando um

20 forno de microondas doméstico. Usando um aquecedor de microondas, é preferencial aquecer a mistura de líquido iônico hidrofílico e celulose até uma temperatura de cerca de 100 graus a cerca de 150 graus C. Aquecimento por microondas reforça significativamente a dissolução de celulose em líquidos iônicos. A dissolução induzida por microondas de celulose em líquidos

25 iônicos é um processo muito rápido de modo que o decaimento do grau de polimerização é reduzida. Sendo um processo relativamente rápido, dissolução é eficiente em termos de energia. O aquecimento das amostras geralmente é requerido para permitir dissolução. O efeito deste aquecimento pode ser permitir que líquido iônico solvente penetre na parede da fibra, o que

30 permite o rompimento da fibra e estrutura de microfibrila e ligação de hidrogênio competitiva com água encapsulada. Líquidos iônicos são aquecidos de modo muito eficaz sob condições de microondas. Deste modo, podem ser

obtidas temperaturas altamente localizadas que promovem dissolução de celulose rompendo a forte ligação de hidrogênio mediada por água das cadeias poliméricas naturais. Foi visto que celulose foi precipitada da solução de líquido iônico pela adição de água. Quando o teor de água do líquido iônico foi maior do que cerca de 1 por cento em peso (aproximadamente 0,5 mol de fração H.sub.2 O), as propriedades solventes foram significativamente prejudicadas e foi visto que celulose fibrosa não era mais solúvel.

A produção de etanol a partir da fermentação de materiais celulósicos tais como grãos é de conhecimento geral. O processo não é eficaz, mas é capaz da produção de quantidades muito grandes em um custo bastante razoável. O processo tem a vantagem adicional de produzir o produto mundialmente e remeter este para outros mercados conforme necessário. Há duas características importantes do processo: uma é a necessidade de calor. O processo de fermentação requer temperaturas constantes para a atividade biológica de enzimas e microorganismos para realizar a conversão. A segunda característica é a produção de dióxido de carbono (CO.sub.2) a partir da própria fermentação, mas também a partir do uso de combustíveis fósseis para aquecer o processo. A captura do CO.sub.2, também referido nas partes que se seguem como "CO2", é esporádica entre os produtores, resultando em uma significativa contribuição global para o conjunto de gás estufa da indústria.

Os produtos da fermentação são etanol e dióxido de carbono, produzidos em proporção de 1:1 conforme entendido de modo geral por aqueles versados na técnica.

A pasta semifluida de biomassa é hidrolisada em um aquecedor de hidrólise de explosão de combustível inflamado. Quando a biomassa é resíduo de frutas, o ácido orgânico no resíduo é usado como o catalisador de hidrólise. Quando a biomassa não contém ácido orgânico, dióxido de carbono produzido em um fermentador é introduzido no aquecedor de hidrólise como ácido carbônico para proporcionar o catalisador.

Também é amplamente conhecido na técnica que catalisadores aceleram uma ampla gama de reações químicas. Os catalisadores referidos

incluem catalisadores de ácido diluído conforme selecionado entre o grupo consistindo em H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , SO_2 ou qualquer ácido forte o qual produz valores de pH abaixo de cerca de 3, e catalisadores de sais de metal conforme selecionado entre o grupo consistindo em sulfato ferroso, sulfato férrico, cloreto férrico, sulfato de alumínio, cloreto de alumínio, e sulfato de magnésio, Ni/Co , $\text{Rh/CeO}_2/\text{M}$, onde M representa SiO_2 , Al_2O_3 ou ZrO_2 , catalisadores de Ni sobre suportes de zeólitos (o uso de zeólitos como suportes inibiu a formação de alcatrão mas promoveu a deposição de carbono).

Pré-tratamento - Desde 1919, quando Beckmann patenteou um pré-tratamento alcalino baseado em impregnação com hidróxido de sódio, o qual aumentou a digestibilidade de palha, foram desenvolvidos muitos pré-tratamentos para materiais lignocelulósicos. Dos pré-tratamentos testados, os processos hidrotérmicos parecem estar entre os mais eficazes para melhorar a acessibilidade destes materiais. Um exemplo destes processos hidrotérmicos é descrito na patente espanhola da Shell International Research ES87/6829, a qual usa vapor em uma temperatura de 200 a 250 graus Celsius em um reator selado hermeticamente para tratar biomassa previamente triturada.

Tratamento de explosão de vapor descontínuo foi patenteado em 1929 por Mason (Patente dos Estados Unidos Nº 1.655.618) para a produção de painéis de madeira, e combina um tratamento térmico com vapor e a desorganização mecânica de fibra lignocelulósica. Neste processo, as lascas de madeira são tratadas com vapor em uma pressão de 3,5 MPa ou maior, em um cilindro de aço vertical. Uma vez que o tratamento seja completado, o material é violentamente descarregado da base do cilindro. Este processo combina os efeitos sobre o material lignocelulósico de altas pressões e temperaturas junto com a descompressão final e súbita. No processo de explosão de vapor descontínuo desenvolvido pela IOTECH Corporation, conhecido como "hidrólise por cintilação", a madeira é triturada para um pequeno tamanho de partícula e submetida a temperaturas e pressões próximas a 230 graus Celsius e 3,5 MPa (500 psi), e uma vez que estas condi-

ções são atingidas, subitamente é descarregada do reator.

Glicose pode servir ou como uma matéria-prima para conversão bioquímica (isto é, fermentação) para produtos de maior valor tais como álcool ou ácidos orgânicos, ou pode ser convertida quimicamente (usando processos catalíticos) para produtos tais como ácido levulínico, sorbitol, e outros polióis ou glicóis.

Os pesquisadores já desenvolveram catalisadores aprimorados que permitem conversão de açúcares de custo eficaz que não são recuperados durante o processamento de alimento em químicos importantes denominados polióis. Cerca de quatro milhões de toneladas de polióis são vendidos a cada ano nos Estados Unidos, essencialmente usados em produtos como anticongelante, fibras de poliéster, cosméticos e plásticos. Polióis podem ser produzidos a partir de açúcares à base de plantas de modo muito mais eficaz em termos de energia e de custo eficaz do que a partir de petróleo, que é como são produzidos atualmente.

Todas as formas de biomassa têm os mesmos componentes principais -- celulose, hemicelulose, e lignina. Celulose é a maior fração (40 a 50%), hemicelulose vem em seguida (20 a 30%) e lignina é geralmente 15 a 20% da biomassa. A celulose é composta de polímeros lineares do açúcar de seis carbonos glicose encadeado por 1,4 ligações glicosídicas. Hemicelulose é um complexo de essencialmente açúcares de cinco carbonos, cuja maioria são xilose e arabinose. Lignina é um material heterogêneo polimérico complexo composto de anéis benzeno substituídos variadamente.

Eletricidade também é um co-produto da produção de etanol gerado na taxa de 2,28 kWh por galão de etanol ou 68.692 MJ de eletricidade por hora. O valor da energia para etanol e o co-produto eletricidade é cerca de 6×10^{11} MJ/ ano.

O processo de conversão de palha de trigo gera tanto etanol quanto eletricidade e requer uma quantidade pequena de energia não renovável para produção de matéria-prima, transporte, conversão, distribuição e liberação para o usuário final. Devido à produção de eletricidade, o processo de conversão de fato produz um fluxo negativo de uso de energia não reno-

vável de -0,109 MJ por milha dirigida para E100 comparado com 5,84 MJ de energia não renovável por milha para gasolina.

É amplamente de conhecimento na técnica que ácidos ajudam na solubilização de celulose incluindo ácido sulfúrico.

5 Também é amplamente de conhecimento na técnica que enzimas devem ser estabilizadas, especialmente quando utilizadas em fluidos supercríticos. Enzimas típicas incluem CALB imobilizadas (Novozyme), conforme mencionado no ensaio intitulado “*Single-Enzyme Nanoparticles Armored by a Nanometer-Scale Organic/Inorganic Network*” por Jungbae Kim et al. do Pacific Northwest National Laboratory, 902 Battelle Blvd., P.O. Box 10 999, Richland, Washington 99352; onde enzimas incluem celulase (CELLULAST 1.5L, da NOVO-NORDISK), e a enzima .beta.-glucosidase é NOVOZYME 188 (NOVO-NORDISK). Imobilização pode adicionalmente aumentar a estabilidade enzimática incluindo a utilização de carregadores selecionados entre o grupo consistindo em sílicas, zeólitos, aluminas e caulins. 15

Também é amplamente de conhecimento na técnica que a utilização de enzimas resistentes a alta temperatura (por exemplo, levedura termotolerante *Kluyveromyces marxianus* CECT 10875) reforçam a produtividade e a economia da síntese de combustível.

20 Também é amplamente de conhecimento na técnica que técnicas de separação incluem filtração reconhecida como microfiltração, ultrafiltração, e nanofiltração.

Também é amplamente de conhecimento na técnica que combustíveis alternativos também incluem a produção de metitetraidrofurano a partir do ácido levulínico, combustível de celulignina catalítica (Patente dos 25 Estados Unidos Nº 6.855.180 para “Catalytic cellulignin fuel” para Pinatti, et al.) incluindo furfural e ácido levulínico de lignocelulose.

Também é de conhecimento geral na técnica que o “*Development of the Batch-Type and Flow-Type Supercritical Fluid Biomass Conversion Systems*” por D. Kusdiana, E. Minami, K. Ehara, e S. Saka do Kyoto University International Symposium On Post-Petrofuels in the 21st Century Prospects in the Future of Biomass Energy, Sep. 3-4, 2002, Montreal, Que- 30

bec, Canadá, pp.276-279 comprovou que a celulose foi hidrolisada na água supercrítica para glicose em um tempo extremamente curto.

Também é de conhecimento geral na técnica que "*Production of Liquid Alkanes by Aqueous-Phase Processing of Biomass-Derived Carbohydrates*" por George W. Huber, Juben N. Chheda, Christopher J. Barrett, e James A. Dumesic, do Department of Chemical and Biological Engineering, University of Wisconsin at Madison, Madison, WI 53706, EUA comprovou que alcanos líquidos são do peso molecular apropriado a ser usado como componentes de combustível de transporte, e contêm 90% da energia das 5 alimentações de carboidrato e de H₂. Portanto, houve muito mais interesse em processos que convertem de modo eficaz alcanos em alquenos. 10

Também é de conhecimento na técnica que tem sido usada fotoirradiação para ativar vários complexos metálicos.

Referências adicionais incluem as seguintes:

15 "High combustion activity of methane induced by reforming gas over Ni/Al₂O₃ catalysts" por Baitao Li, Ritsuko Watanabe, Kenji Maruyama, Mohammad Nurunnabi, Kimio Kunimori, e Keiichi Tomishige, publicado no Appl. Catal. A: General, 290, 36-45 (2005).

"Catalytic performance and properties of Ceria based catalysts 20 for cyclic carbonate synthesis from glycol and carbon dioxide" por Keiichi Tomishige, Hiroaki Yasuda, Yuichi Yoshida, Mohammad Nurunnabi, Baitao Li, e Kimio Kunimori, publicado no Green Chem., 6, 206-214 (2004).

"Selective formation of ethylene carbonate from ethylene glycol and carbon dioxide over CeO₂-ZrO₂ solid solution catalysts" por Keiichi To- 25 mishige, Hiroaki Yasuda, Mohammad Nurunnabi, Baitao Li, e Kimio Kunimori, publicado no Stud. Surf. Sci. Catal., 153, 165-168 (2004).

"Modeling of carbon-catalyzed gasification of organic feedstocks in supercritical water for energy conversion" em <http://www.dieter-ulber.de/Bachelor Thesis>; Dartmouth College (1997).

30 Experimentos de gaseificação de biomassa em água supercrítica produziu um ciclo de força usando biomassa a úmido como um combustível, na qual o processo utiliza biomassa (22% em peso em água) bombeada até

25 MPa em um extrusor-alimentador e aquecida até 600°C em um gaseificador. Aí é quase completamente gaseificado em um gás de valor de aquecimento médio (15 MJ/kg) depois de cerca de 30 segundos de duração da permanência. O catalisador aplicado pode ser diferentes tipos de carbono ou carvão ativado. A eficiência deste gaseificador supercrítico integrado a biomassa/ciclo combinado (BISG/CC) é calculada para ser de 42%.

"Direct synthesis of organic carbonates from the reaction of CO₂ with methanol and ethanol over CeO₂ catalysts" por Yuichi Yoshida, Yoko Arai, Shigeru Kado, Kimio Kunitomi, e Keiichi Tomishige, publicado no Catal. Today, no prelo.

O uso de dióxido de carbono como um material de partida para a síntese de compostos orgânicos tem sido há muito tempo uma meta para os químicos. A hidrogenação de dióxido de carbono para ácido fórmico, metanol e outras substâncias orgânicas é particularmente atraente, mas tem permanecido difícil. É conhecida na técnica uma produção eficaz de ácido fórmico em uma mistura supercrítica de dióxido de carbono e hidrogênio contendo um complexo de fosfina de rutênio catalítico.

Também é de conhecimento na técnica, como na Patente dos Estados Unidos Nº 6.875.456, proteínas hidrolisadas por hidrólise enzimática de uma variedade de fontes são usadas amplamente na indústria de alimentos, especificamente como um meio para proporcionar aromatizantes. Para liberar tantos aminoácidos quanto possível, a via enzimática emprega misturas complexas de várias endo- e exoproteases.

A Patente dos Estados Unidos Nº 6.509.180 e O Requerimento de Patente dos Estados Unidos Nº 2003/0077771, para *"Process for producing ethanol"* para Verser, et al. produz etanol com um acetato, ácido acético ou misturas dos mesmos como um produto de conversão intermediário seguido pela hidrólise enzimática de açúcares e aminoácidos antes de fermentação. A patente Nº 6.509.180 revela a conversão de aminoácidos, novamente somente como um produto de conversão intermediário em proteína celular única bacteriana.

É adicionalmente conhecido que digestão enzimática assistida

por microondas é realizada conforme representado em um ensaio intitulado “*Protein Preparation and Enzymatic Digestion in Proteomics*” por Wei Sun et al. Outro exemplo é representado em outro ensaio intitulado “*Microwave-Assisted Hydrothermal Degradation of Silk Protein to Amino Acids*” por Armando T. Quitain et al. at Research Institute for Solvothermal Technology, 2217-43 Hayashi, Takamatsu, Kagawa 761-0301, Japão, e Department of Ecological Engineering, Toyohashi University of Technology, Tempaku, Toyohashi 441-8580, Japão.

Também é de conhecimento na técnica no ensaio intitulado “*Effect of carbonate solvents on the conductivity and viscosity behaviour of ionic liquid*”, por Boor Singh Lalia et al. Department of Applied Physics, G.N.D. University, Amritsar-143005, India, e Polymer Electrolyte Fuel Cell Research Department, Korea Institute of Energy Research, 305-343, Daejeon, Coréia, que o efeito da adição de solventes de carbonato, tais como carbonato de propileno (PC) e dimetil carbonato (DMC) em um líquido iônico resulta em uma redução na viscosidade do líquido iônico junto com um aumento na condutividade por mais de uma ordem de magnitude.

Também é de conhecimento na técnica que líquidos iônicos tendo a presença de água precipita celulose da solução. A presença de água no líquido iônico reduz significativamente a solubilidade de celulose, presumivelmente através de ligação de hidrogênio competitiva às microfibrilas de celulose a qual inibe solubilização. Celulose pode ser precipitada da solução de IL pela adição de água, ou outras soluções precipitantes incluindo etanol e acetona. A Patente dos Estados Unidos Nº 5.846.393 para “*Electrochemically-aided biodigestion of organic materials*” para Clarke et al. também revela que a presença de água no líquido iônico reduz significativamente a solubilidade da celulose. Nesta concepção, um ensaio intitulado “*A new category of liquid salt-liquid ionic phosphates (LIPs)*” por Robert Engel et al. observa que, diferentemente de líquidos iônicos portando tetrafluoroborato de ânions de tetracloroaluminato, os LIPs são não reativos para água. Além disso, os LIPs portando simples ânions fosfato são solúveis em água, diferentemente de seus sais de hexafluorofosfato correspondentes.

Também é de conhecimento na técnica que um processo fotocatalítico particularmente em combinação com íons fotossensibilizantes incluindo íons fotossensibilizantes selecionados entre o grupo obtido de TiO_2 , ZnO , zinco, ou WO_3 leva a reações oxidativas reforçadas.

- 5 É adicionalmente de conhecimento na técnica que óxido de titânio absorve raios UV tendo um comprimento de onda de cerca de 400 nm ou menos, para deste modo excitar elétrons dos mesmos. Quando os elétrons e furos resultantes atingem as superfícies de partículas de óxido de titânio, os elétrons e furos são combinados com oxigênio ou água, deste modo gerando
- 10 vários radicais. Os radicais resultantes exercem um efeito oxidante para deste modo oxidar e decompor substâncias adsorvidas sobre as superfícies das partículas. Além disso, TiO_2 preparado sob calcinação a 200°C apresentou elevada atividade fotocatalítica para degradação de NO_x sob tanto iluminação de luz ultravioleta (UV) quanto de luz visível. Também é de conhecimento
- 15 to na técnica que cobre sobre suporte de titânia tem um papel crucial para promover a redução de CO_2 .

Outro caso reconhecendo o potencial de oxidação fotocatalítica em um ensaio intitulado "*Aqueous Photocatalytic Oxidation of Lignin and Humic Acids with Supported TiO_2* " por Elina Portjanskaja et al. no Department of Chemical Engineering, Tallinn University of Technology, Ehitajate tee

20 5, Tallinn 19086, Estônia, e Department of Chemical Technology, Lappeenranta University of Technology, P.O. Box 20, 53851 Lappeenranta, Finlândia, onde a adição de íons Fe^{2+} , até 0,05 mM, a uma solução de lignina leva a um aumento dramático, cerca de 25%, na eficiência fotocatalítica.

- 25 Também é de conhecimento conforme observado em estudos de bioalvejante que o uso de ácido violúrico é um mediador eficaz para deligificação catalisada por lacase de polpas de kraft. Ácido violúrico (2,4,5,6(1H,3H)-pirimidina-tetrona 5-oxima, VOH) é freqüentemente empregado como um reagente analítico para separação cromatográfica e para oxidação de cátion. Também é amplamente usado em técnicas de branqueamento de polpa porque o processo não é muito sensível a variações de temperatura e pH. VOH também pode ser usado como um mediador eficaz de
- 30

transferência de elétrons em processos de oxidação permitindo o aumento da taxa global de transferência de elétrons. Na oxidação eletroquímica o mediador ácido violúrico forma um radical com uma vida da ordem de várias dezenas de minutos o qual oxida a lignina. A qualidade da polpa delignificada é notável devido à seletividade muito elevada do radical ácido violúrico na oxidação de lignina sobre celulose.

Outro método conhecido na técnica é a síntese de metanol a partir de dióxido de carbono com uma eficiência de corrente de cerca 90 pela eletrólise de solução de dióxido de carbono-tampão de fosfato saturado na presença de formato desidrogenase e metanol desidrogenase como eletrocatalisadores e pirroloquinolina quinona como um relé de elétrons.

Um link na Internet em [http://pubs.acs.org/cen/science/83/8340sci1.html?print notes](http://pubs.acs.org/cen/science/83/8340sci1.html?print_notes) Science & Technology, October 3, 2005, Volume 83, Number 40, pp. 36–39, ACS Meeting News intitulado “*Green Polymer Field Blossoming*” revela um dióxido de carbono supercrítico de solvente limpo e um catalisador natural, isto é, uma enzima, makes unusual copolímeros em bloco. Os compostos consistem em poli(láctico ácido), derivado de amido de milho, enxertado sobre enchimentos de nanowhisker celulósicos produzidos por hidrólise ácida de celulose. “*Our approach uses reactive groups on the surface of the nanocellulosics to initiate the polymerization reaction of lactide,*” segundo Dorgan. O grupo de Dorgan mostrou que ecobioanocompostos preparados a partir de poli(láctico ácido) e enchimentos de celulose microcristalina têm maiores temperaturas de transição de vidro.

Um processo de pré-tratamento conhecido na técnica é descrito no ensaio “*Pretreatment for Cellulose Hydrolysis by Carbon Dioxide Explosion*”, por Yizhou Zheng et al. no Laboratory of Renewable Resources Engineering, 1295 Potter Engineering Center, Purdue University, West Lafayette, Indiana 47906, Aceito em 21 setembro de 1998. Zheng et al. usa uma liberação explosiva da pressão de dióxido de carbono para romper a estrutura celulósica como um meio para aumentar a área superficial acessível do substrato celulósico a hidrólise enzimática. Os resultados indicaram que dióxido

de carbono supercrítico é eficaz para pré-tratamento de celulose. Um aumento na pressão facilita a penetração mais rápida de moléculas de dióxido de carbono nas estruturas cristalinas, deste modo mais glicose é produzida a partir de materiais celulósicos depois da explosão comparado com aqueles sem o pré-tratamento. Este pré-tratamento de explosão aumenta a taxa de hidrólise de material celulósico bem como aumenta a produção de glicose por tanto quanto 50%.

O Requerimento de Patente dos Estados Unidos Nº 20060211096 para "Enzyme catalysis in the presence of ionic liquids" para Kragl, Udo et al. revela um método para a conversão de substâncias na presença de enzimas como um catalisador em um meio de reação compreendendo no mínimo um líquido iônico, em que a enzima é selecionada entre o grupo consistindo em oxidorredutases, lipases, galactosidases, glicosidases, liases e enzimas na classe EC 6. Conclusivamente demonstraram que a presença de líquidos iônicos aumenta a produção acima de 55% quando se usa lactose como um doador barato.

Todas as referências citadas, incluindo literatura de patente e não-patente, são por este incorporadas por meio de referência em suas totalidades.

A técnica carece de uma solução de conversão de combustível de biomassa de alta eficiência de energia com as características inerentes adicionais de seqüestração de dióxido de carbono integrando uma bomba de calefação de absorção híbrida de dióxido de carbono supercrítico com ciclo termodinâmico gerador de força integral.

25 Sumário

É proporcionada uma biomassa para biocombustível como uma planta independente e ainda adicionalmente integrada com um método de processo de planta de biomassa para biodiesel tendo balanço de energia superior e co-produtos de valor superior adicionado. O processo preferencialmente usa uma bomba de calefação de absorção de dióxido de carbono integrada e ciclo de geração de força que utiliza um absorvente líquido e não-tóxico tal como líquidos iônicos, a partir dos quais o gás dióxido de car-

bono é absorvido, que adicionalmente reforça o processo de hidrólise da biomassa. A incorporação adicional de hidrólise de proteína reforçada com a vantagem adicional de retirar o amargor de peptídeos e aminoácidos livres proporciona co-produtos de valor superior adicionado ao invés do subproduto de ração animal tradicional.

Em uma modalidade, a presente invenção é uma solução híbrida de líquido iônico utilizada dentro de dispositivos de transformação por energia térmica. Os dispositivos usam uma solução consistindo em líquidos iônicos que é um meio de transporte térmico eficaz.

Combinações adicionais de refrigerantes e absorvedores são reconhecidas na técnica como tendo miscibilidade parcial. Um aspecto adicional da invenção é a obtenção de separação de fases como um função de no mínimo uma função selecionada entre o grupo consistindo em temperatura, pressão, e pH. A solução preferencial inclui adicionalmente a utilização de pequenas variações no pH para variar a solubilidade do refrigerante dentro do absorvedor. A solução mais preferencial varia temperatura e pressão, em combinação com controle de pH, usando métodos incluindo eletrodialise. Métodos adicionais para possibilitar separação de fases incluem a aplicação de campos eletrostáticos, uma vez que campos eletrostáticos aumentam a solubilidade de fluidos iônicos.

Um aspecto da invenção é integrar uma bomba de calefação de absorção com capacidades de extração de força integral a um processo padrão de pré-tratamento da biomassa.

As figuras representadas dentro do relatório proporcionam configurações exemplares dos componentes mais importantes do sistema de conversão de biomassa. Uma descrição detalhada das figuras é proporcionada nos parágrafos seguintes.

Breve Descrição dos Desenhos

A Figura 1 é uma vista de fluxograma do processo representando uma série típica de etapas de processo de pré-tratamento da biomassa para geração de energia.

A Figura 2 é uma vista de fluxograma do processo representan-

do outra série típica de etapas de pré-tratamento de biomassa para injeção de microcanal de água supercrítica através de seqüestração de dióxido de carbono.

5 A Figura 3 é uma vista de fluxograma do processo representando uma série típica de etapas integrando tanto meios térmicos quanto exposição fotocatalítica alavancando a energia alternativa solar adicional.

10 A Figura 4 é uma vista de fluxograma do processo A representando uma integração típica de sistema de bomba de calefação de absorção de dióxido de carbono supercrítico com pré-tratamento supercrítico de biomassa.

A Figura 5 é uma vista de fluxograma do processo A representando outra integração direta típica de solução binária de dióxido de carbono supercrítico e pré-tratamento de biomassa de líquidos iônicos.

15 A Figura 6 é uma vista de fluxograma do processo A representando a integração direta de uma biomassa para biocombustível com uma biomassa para biodiesel.

20 A Figura 7 é uma vista de fluxograma do processo A representando a integração direta de biomassa a etapa de pré-tratamento de biocombustível com uma bomba de calefação de absorção tendo capacidades de geração de força.

A Figura 8 é uma visão geral das entradas (*inputs*) e saídas (*outputs*) da biomassa para processo de conversão de biocombustível.

25 A Figura 9 é uma vista de fluxograma do processo representando um processo de destilação alternativo para desidratação de biocombustível operando o processo de destilação como um ciclo termodinâmico de geração de força Organic Rankine de solução binária.

Descrição Detalhada das Modalidades Preferenciais

30 O termo “ciclo termodinâmico” é definido como um processo no qual um fluido de trabalho sofre uma série de mudanças de estado e finalmente retorna para seu estado inicial.

O termo “energia solar” é definido como energia derivada do sol, o qual mais freqüentemente se refere à conversão direta de fótons irradiados

em elétrons ou fónons através de uma ampla série de meios. A energia solar também é convertida indiretamente em formas de energia adicional tais como o aquecimento de água freática (*a.k.a.* água geotérmica).

O termo “líquidos iônicos” “ILs” é definido como líquidos que são
5 meios não coordenantes altamente solvatantes nos quais uma variedade de solutos orgânicos e inorgânicos são capazes de dissolver. São solventes eficazes para uma variedade de compostos, e sua falta de uma pressão de vapor mensurável os torna um substituto desejável para Compostos Orgânicos Voláteis (VOCs). Líquidos iônicos são solventes atraentes uma vez que
10 são não voláteis, não inflamáveis, têm uma alta estabilidade térmica, e são relativamente baratos de fabricar. O ponto chave sobre líquidos iônicos é que são sais líquidos, o que significa que consistem em um sal que existe na fase líquida e devem ser fabricados; não são simplesmente sais dissolvidos em líquido. Geralmente um ou ambos os íons são particularmente grandes
15 e o cátion tem um baixo grau de simetria. Estes fatores resultam em líquidos iônicos tendo uma reduzida energia de *lattice* e portanto menores pontos de fusão.

O termo “tolerante térmico” se refere à propriedade de suportar inativação parcial ou completa por calor e também pode ser descrito como
20 resistência térmica ou estabilidade térmica.

O termo “trem de pressão” se refere a zonas de pressão independentes que são alternativamente produzidas pela utilização de dispositivos de controle de fluxo. Um dispositivo semelhante é uma válvula de alívio de pressão. A utilização de uma série de válvulas de alívio de pressão, de tal
25 modo que a pressão de craqueamento é ajustada em incrementos aumentando a partir da primeira válvula de alívio de pressão até a última com aumentos incrementais para cada válvula de alívio de pressão, é um modo eficaz para evitar corrente de retorno e para controlar inerentemente meios para aumentar o estado de vapor do fluido de trabalho. O agregado das série de válvulas de alívio de pressão dentro de um trocador de calor é nas
30 partes que se seguem referido como um trocador de calor de “trem de pressão”. Deste modo a válvula de alívio de pressão cria zonas independentes

de modo eficaz dentro do trem de pressão. Há numerosos métodos de conhecimento na técnica para obter controle de pressão preciso e/ou relativo.

O termo “bombas de calefação” se refere a um dispositivo para liberar calor ou esfriamento a um sistema, ao passo que um refrigerador é um dispositivo para remover calor de um sistema. Deste modo, um refrigerador pode ser considerado um tipo de bomba de calefação. Do início ao fim do requerimento, será feita referência a um dispositivo de transformação por energia térmica, nas partes que se seguem referido como “TED” com o entendimento de que a designação de refrigerador, condicionador de ar, compressor, aquecedor de água, trigeriação, e cogeração pode ser substituída sem mudar a operação do dispositivo, especificamente TEDs que utilizam fluidos supercríticos e transcríticos.

Em bombas de calefação de absorção, um absorvente, tal como água, absorve o refrigerante, tipicamente amônia, deste modo gerando calor. Quando a solução combinada é pressurizada e posteriormente aquecida, o refrigerante é expelido. Quando o refrigerante é pré-esfriado e expandido para uma baixa pressão, proporciona esfriamento. O refrigerante de baixa pressão é então combinado com a solução exaurida de baixa pressão para completar o ciclo.

Líquidos e sólidos iônicos são reconhecidos na técnica de solventes ambientalmente amigáveis. Líquidos iônicos “IL” têm muito pouca pressão de vapor se não desprezível e preferencialmente são selecionados entre o grupo consistindo em líquidos iônicos compatíveis com dióxido de carbono supercrítico “scCO₂”. A combinação de scCO₂ e ILs da invenção tem excelente solubilidade de dióxido de carbono e separação de fases simples devido a sua classificação como combinações de fluidos parcialmente miscíveis. Fluidos parcialmente miscíveis são tanto miscíveis quanto imiscíveis em função direta tanto da pressão quanto da temperatura. Um fluido parcialmente miscível em seu estado imiscível pode ser simplesmente decantado para separação de fases, a qual é inerentemente um método de separação de baixa energia. O comportamento da fase de CO₂ com líquidos iônicos e como a solubilidade do gás no líquido é influenciado pela

escolha e a estrutura do cátion e o ânion.

O termo “*electride*” é definido como sendo como *alkalides* exceto que o ânion é presumido como sendo simplesmente um elétron o qual está localizado para uma região do cristal entre os cátions combinados em complexo.

O termo “supercrítico” é definido como o ponto no qual fluidos têm sido explorados acima de suas temperaturas e pressões críticas.

O termo “bomba de calefação” é definido como o transporte de energia térmica extraída de uma fonte térmica para um sorvedouro de calor por meios incluindo compressão a vapor, absorção, e adsorção.

O termo “acceptor de elétrons” é um composto que recebe ou aceita um elétron durante respiração celular. O processo se inicia com a transferência de um elétron de um doador de elétrons. Durante este processo (cadeia de transporte de elétrons), o acceptor de elétrons é reduzido e o doador de elétrons é oxidado. Exemplos de aceptores incluem oxigênio, nitrato, ferro (III), manganês (IV), sulfato, dióxido de carbono, ou em alguns casos os solventes clorados tais como tetracloroeteno (PCE), tricloroeteno (TCE), dicloroeteno (DCE), e cloreto de vinila (VC).

O termo “misturador de intensificação do processo” é definido como a utilização de micromistura, particularmente com fluidos supercríticos, para obter elevada transferência de massa. Fluidos supercríticos incluem gases tais como dióxido de carbono, metano, metanol, amônia, etanol, butanol, e hidrogênio. Os dispositivos incluem dispositivos de cavitação hidrodinâmica, disco de repuxamento, e tubo de repuxamento dentro de tubo.

O termo “absorção” é amplamente aceito na aplicação de bombas de calefação para esfriamento. Absorção, em química, é um fenômeno físico ou químico ou um processo no qual átomos, moléculas, ou íons penetram alguma fase de massa – material gasoso, líquido ou sólido. Isto é um processo diferente de adsorção, uma vez que as moléculas são apreendidas pelo volume, não por superfície. Um termo mais geral é sorpção o qual cobre adsorção, absorção, e troca iônica.

Reforços da Eficiência Pré-tratamento

A utilização de uma solução de biomassa compreendendo a etapa de pré-tratamento de solubilização de solução de biomassa em líquidos iônicos é um meio ótimo para produzir combustíveis de energia alternativa.

- 5 Líquidos iônicos têm a distinta vantagem de serem tanto fluidos superiores para solubilizar celulose, hemicelulose, e lignina a partir de uma variedade de fontes de biomassa. A modalidade preferencial utiliza fosfatos iônicos líquidos “LIPs”, sulfonamidas líquidas iônicas de poliamônio “PILS”, e poli(iônicos líquidos), ou combinações dos mesmos, com a distinta vantagem
- 10 adicional de reduzida precipitação de sólidos prematuros (isto é, celulose, e etc.) quando a solução de biomassa tem um teor de umidade significativo (acima de 2%). O fluido, o qual neste caso é um líquido iônico que solubiliza a biomassa, é referido nas partes que se seguem como o “fluido solubilizante”.

- Uma modalidade especificamente preferencial combina o fluido
- 15 solubilizante com no mínimo um gás selecionado entre o grupo consistindo em dióxido de carbono, amônia, e metano. Os benefícios são particularmente superiores quando o gás é pressurizado para no mínimo a pressão supercrítica como um meio para aumentar taxas de transferência de massa.

- A integração do fluido solubilizante, também referido de modo
- 20 intercambiável como o fluido de trabalho, para pré-tratamento de uma biomassa e como um absorvente dentro de um bomba de calefação de absorção/gerador de força tem o benefício adicional de aumentar o balanço de energia associado com a produção de biocombustíveis tais como etanol ou butanol.

- 25 Com referência à Figura 1, o processo de pré-tratamento é representado onde a solução de biomassa 10 é preferencialmente extrusada para uma pressão equivalente à pressão do dióxido de carbono supercrítico “ScCO₂” 30 que é absorvido na fase de fluido solubilizante da solução de biomassa 10 como um líquido supercrítico. A fonte preferencial do ScCO₂
- 30 é dessorvida de uma bomba de calefação de absorção integrada. A utilização de uma bomba de calefação de absorção reduz muito (na ordem de uma redução de 90%) os requisitos de energia de eletricidade comparada com

compressão de CO₂ tradicional. A solução de biomassa infundida com ScCO₂ é adicionalmente aquecida por um gerador térmico 40, o qual pode ser qualquer coisa de calor de escape de processo de um ciclo gerador de força, calor de escape de pirólise/gaseificação, até um boiler tradicional, para a temperatura de hidrólise preferencial conforme de conhecimento na técnica e específico para os aditivos enzimáticos e/ou catalíticos. A solução de biomassa resultante é adicionalmente processada utilizando o misturador de intensificação do processo preferencial, incluindo o dispositivo de cavitação hidrodinâmica representado 50 que tem um benefício adicional de criar pressões instantâneas muito elevadas durante o colapso de bolhas deste modo criando cavitação. Uma ampla gama de equipamento é conhecida na técnica para obter cavitação hidrodinâmica incluindo um sistema exemplar conforme proporcionado pela VRTX Technologies LLC de San Antonio, Texas, EUA. O equipamento de cavitação hidrodinâmica reduz o tamanho de partícula da biomassa resultando em aumento da área superficial da celulose, hemicelulose, e lignina dentro da solução. O resultado final sendo aumento da atividade superficial, se os processos de pós tratamento, conforme de conhecimento na técnica, incluírem a decomposição catalítica ou enzimática da celulose, hemicelulose, e ligninas em intermediários de combustíveis. Uma etapa do processo de filtração e separação utilizando as membranas de micro- e/ou nano-filtração preferenciais 60 são utilizadas para isolar componentes solúveis de componentes sólidos insolúveis, e subsequentemente sofrem o processo de explosão tradicional para posteriormente romper a ligação de hidrogênio presente na estrutura celulósica. A modalidade preferencial extrai a entalpia disponível da solução de biomassa através de um dispositivo de extração de energia 70, com os dispositivos particularmente preferenciais selecionados entre o grupo consistindo em rotores do gerador, trocador de pressão, turbinas, quase-turbinas, pistões, e motor de reação a ar forçado como um meio para aumentar a eficiência de energia do processo de produção de combustível. Os dispositivos de expansão particularmente preferenciais são rotores do gerador e motores de reação a ar forçado, ambos tendo a vantagem de alta eficiência de expansão e baixa suscetibilidade a dano

para celulose precipitada e seus subprodutos. Ainda meio adicional para aumentar a eficiência global do sistema inclui a seleção de componentes de alta eficiência para a expansão do estágio de ScCO_2 incluindo a utilização de rotor do gerador de alta eficiência, dispositivo de extração de energia mecânica incluindo rotor do gerador, turbina de expansão, bomba de expansão, ciclomotor Stirling, ciclomotor Ericsson, turbina de motor de reação a ar forçado, ou combinações dos mesmos. Os dispositivos de extração de energia particularmente preferenciais são dispositivos supersônicos integrais selecionados entre o grupo consistindo em rotor do gerador, compressor e turbina incluindo compressores e turbinas operando ou no princípio de motor de reação a ar forçado ou de pulso-reator.

Também com referência à Figura 1, numerosos meios são de conhecimento na técnica para aumentar a pressão da solução de biomassa, embora o preferencial seja um extrusor tendo os benefícios de tanto atingir a pressão desejada do fluido não compressível com alta eficiência de energia (comprimir um fluido não compressível requer energia significativamente menor do que um fluido compressível, isto é, vantagens conhecidas na técnica de qualquer bomba de calefação de absorção vs. uma bomba de calefação por compressão a vapor). A infusão adicional do dióxido de carbono supercrítico na pressão de absorção (a qual é pós o dispositivo de expansão/evaporador) na solução de biomassa permite que o ScCO_2 seja absorvido no líquido iônico. Um meio mecânico subsequente é usado para aumentar adicionalmente a pressão da pasta semifluida de biomassa, líquido iônico, e dióxido de carbono para a pressão do gerador/dessorvedor (isto é, lado de alta pressão do ciclo termodinâmico). Os meios mecânicos incluem, embora não são limitados a, bomba de deslocamento positivo, extrusor, compressor/bomba de calefação hidráulica, ou combinações dos mesmos. A utilização do líquido iônico tem a principal vantagem de possibilitar simultaneamente a rápida degradação dos produtos de celulose, hemicelulose, e lignina para subprodutos capazes, conforme de conhecimento na técnica, de serem convertidos catalítica ou enzimaticamente para uma ampla faixa de carburantes combustíveis, e a funcionalidade integral da alta absorção de

ScCO₂ possibilitando alta eficiência de conversão de força. O ciclo de geração de força de absorção pode ser ou o ciclo de geração de energia primário, um ciclo de fundo para outros ciclos termodinâmicos de geração de força principalmente aumentando a eficiência de energia do ciclo de geração de força primário através de recuperação de energia, um ciclo de bomba de calefação de absorção multi-efeito, ou incorporado em virtualmente qualquer ciclo termodinâmico acionado por uma fonte térmica.

O estágio de "gerador térmico" 40 de dessorção é outro consumidor puro de energia. O consumo de energia (isto é, temperatura de dessorção) pode ser reduzido por meios incluindo o reator de disco de repuxamento como um meio para aumentar a taxa de transferência de calor para dentro/para fora da solução de biomassa deste modo acelerando a taxa de absorção/dessorção (taxas termicamente limitadas). Meios adicionais para aumentar a elevada pressão lateral incluem a utilização de um compressor térmico-hidráulico incluindo um trocador de calor de trem de pressão, uma série de estágios de pressão independentes tendo fluxo alternado ou pulsado, bomba hidráulica tendo um sorvedouro de calor integral, ou combinações dos mesmos. A solução de biomassa é dessorvida em maiores eficiências utilizando a combinação de no mínimo um método térmico e no mínimo um método não térmico incluindo métodos não térmicos selecionados entre o grupo consistindo em refrigeração magnética, condensador de bomba de calefação por compressão a vapor, absorção de luz de espectro direto solar ativada, eletrodialise, campos eletrostáticos, separação de membrana, eletrodessorção, pervaporação, centrífuga a gás, absorvedor de CO₂-líquido de tubo de vórtice, decantação, ou combinações dos mesmos. A utilização de fluidos em combinação com a solução de biomassa tendo regiões variando de miscibilidade, miscibilidade parcial, ou imiscibilidade permitem que seja obtida separação de fases de alta eficiência variando parâmetros de operação incluindo no mínimo uma função selecionada entre o grupo consistindo em temperatura, pressão, e pH.

Pré-tratamento de celulose como um meio para produzir glicose é bem estabelecido na técnica, predominantemente utilizando a etapa inten-

siva de energia de explosão de vapor. A utilização da invenção de processamento da biomassa em um líquido iônico possibilita uma redução significativa na energia térmica e uma redução dos requisitos de temperatura da reação. O aumento subsequente da pressão da pasta semifluida de biomassa e líquido iônico é obtida através de meios mecânicos. A solução de biomassa de pressão intermediária resultante é preferencialmente onde a pressão intermediária é equivalente ao estágio de baixa pressão do ciclo de absorção integral (isto é, pressão do absorvedor).

Outra modalidade particularmente preferencial consiste adicionalmente em irradiação de microondas para aumentar a taxa de hidrólise por um mínimo de 10%. Uma modalidade especificamente preferencial imobiliza as enzimas dentro do fluido de trabalho aproveitando a absorção superior e específica do líquido iônico de irradiação de microondas de tal modo que a hidrólise enzimática pé reforçada atingindo um centro catalítico ativo localizado resultando em uma redução na temperatura de hidrólise de no mínimo 5 graus Fahrenheit menos do que o vácuo do processo de pré-tratamento de irradiação de microondas. O resultado líquido é dano reduzido para proteínas por desnaturação térmica.

Quando o processo de conversão de biomassa do pré-tratamento é ou enzimática ou requer um aumento de temperatura além da temperatura na qual proteínas desnaturam ou enzimas perdem sua atividade, a inclusão adicional de trealose reforça a vida enzimática eficaz e limita a desnaturação das proteínas. Numerosas vantagens distintas estão presentes quando a conversão de biomassa para combustível é obtida preferencialmente usando reações catalíticas, com os catalisadores preferenciais selecionados entre o grupo consistindo em catalisadores submícron, eletrocatalisadores submícron, ou fotocatalisadores submícron onde submícron e nanoescala são usados de modo intercambiável. É sabido na técnica de reação catalítica que alta superfície de área em nanoescala (isto é, tamanho de partícula de cristalito submícron) e ou ativação de fótons ou elétrons acelera a química da reação levando tanto a maior eficiência de energia quanto a reduzidos custos de amortização do capital. As distintas vantagens combi-

nadas realizadas pelo fluido solubilizante preferencial, a integração da bomba de calefação de absorção para requisito de baixa energia para obter pressões supercríticas, a integração de extração de energia para transformar entalpia em um co-produto útil de eletricidade, e transferência de massa elevada de reações supercríticas produz conversão superior de biomassa para uma ampla faixa de range produtos resultantes de polímeros nanocompostos a biocombustíveis.

Com referência à Figura 3 é outra modalidade do processo de pré-tratamento onde a reação particularmente preferencial inclui uma etapa do processo fotocatalítico 240 para adicionalmente modificar os subprodutos da biomassa através da etapa de dividir hidrogênio da solução de biomassa, com uma etapa subsequente de separar o gás hidrogênio 250 por meios de conhecimento na técnica. Um método especificamente preferencial de processamento da solução de biomassa supercrítica 10 consiste adicionalmente em etapas do processo para aquecer a solução de biomassa por meios solares. Um método superior é utilizar tanto painéis planos solares supercríticos 220 ou receptores de concentradores solares supercríticos 230, por meio dos quais é obtida performance ótima configurando os dispositivos solares em um fluxo seqüencial primeiro nos painéis planos solares supercríticos e em seguida em receptores de concentradores solares supercríticos como um meio para minimizar o custo do capital e operar perdas térmicas.

A principal motivação para conversões de biomassa para biocombustível, em outras palavras a produção de combustíveis de energia alternativa, é a redução de gases do aquecimento global. A criação de gases do aquecimento global é largamente influenciada e é uma consequência do balanço de energia associado com o processo de produção. Portanto, a inclusão adicional e integração direta de uma bomba de calefação de absorção tendo no mínimo um componente do fluido de trabalho em comunicação de fluidos com o processo de pré-tratamento possibilita uma redução no consumo de energia do início ao fim do processo de conversão de biomassa e mais notavelmente no processo de pré-tratamento de intensiva energia. O benefício adicional da integração da bomba de calefação de absorção é a

produção de baixa energia de gases supercríticos, particularmente CO₂ conforme absorvido em uma ampla gama de absorventes refrigerantes incluindo ácido glicólico, álcoois, acetato amílico, acetato isobutílico, ILs, LIPs, e PILs. A necessidade de reduzida energia é atribuída à necessidade de reduzida elétrica para “comprimir” um líquido comparado com comprimir um gás.

O processo de baixa energia combinado resulta em um aumento da área de superfície da biomassa acelerando as reações de hidrólise, oxidação, e/ou redução da solução de biomassa. O gás supercrítico (isto é, refrigerante da bomba de calefação de absorção) é opcionalmente adicionalmente integrado no processo de conversão de biomassa como um meio para reduzir o teor de umidade que está naturalmente presente na biomassa para limitar a precipitação prematura de celulose e hemicelulose do fluido de trabalho do pré-tratamento. O gás supercrítico, mais notavelmente CO₂, é em seguida subsequente desidratado em glicerina ou glicerol (componente do fluido de trabalho A1, o qual é um subproduto da biomassa para o processo de conversão de biodiesel). Este processo de desidratação é significativamente menos intensivo de energia do que meio de secagem tradicional para biomassa, com o teor de umidade/água preferencial de menos de 2% em uma base em peso do fluido de trabalho. A/O glicerina/glicerol saturada/o de umidade é regenerada/o no mínimo em parte utilizando o calor de escape recuperado de no mínimo um componente de fluido de trabalho A2 (o qual neste exemplo é CO₂ supercríticos) em comunicação de fluidos com tanto a biomassa para processo de conversão de biocombustível quanto a biomassa para processos de conversão de biodiesel.

Com referência à Figura 6 é uma modalidade tendo verdadeira integração de uma biomassa para biocombustível com uma biomassa para processo de conversão de biodiesel. O processo de biocombustível é caracterizado como sendo consistindo em uma forte solução de CO₂ supercrítico 600 que é dessorvida, preferencialmente de uma bomba de calefação de absorção, e desidratada 601 pela infusão do ScCO₂ hidratado no subproduto glicerina/glicerol do processo de biodiesel. Isto transforma a biomassa de alto teor de umidade 602 em uma solução de biomassa de reduzido teor de

umidade 603 tendo compatibilidade aumentada com o fluido solubilizante supracitado. O ScCO₂ contém adicionalmente lipídeos e extratos de biomassa que são processados através de um processo de isolamento/extração 619 conforme de conhecimento na técnica produzindo co-
5 produtos de alto valor adicionado 618 e lipídeos 625 utilizados dentro do processo de biodiesel a ser esterificado 626 em biodiesel 627. A glicerina/glicerol hidratada 620 pode ser ou regenerada para reuso ou é pirolisada/gaseificada 621 em ou singás ou adicionalmente processada cataliticamente 628 para co-produtos de valor adicionado adicionais. Este estágio de
10 pirólise/gaseificação 621 cria significativo calor de escape que pode ser recuperado para múltiplos fins através do sistema de recuperação de calor 629 incluindo input de energia térmica para a biomassa para processo de conversão de biocombustível ou a produção de eletricidade 622, preferencialmente através dos supracitados bomba de calefação de absorção/ciclo gerador de força como input térmico no gerador/dessorvedor. Esta eletricidade
15 produzida 622 é otimamente utilizada para vários processos eletroquímicos e/ou criando irradiação de microondas 623 como um meio para aumentar a taxa de hidrólise dentro do processo de hidrólise supracitado. Incrementando o processo de conversão de biocombustível está o isolamento do fluido solubilizante, preferencialmente consistindo em solução de líquido iônico 604
20 tendo enzimas imobilizadas 605. O processo de pré-tratamento de hidrólise continua até este momento como uma solução aquosa 612, preferencialmente consistindo adicionalmente de mediadores de transferência de elétrons, etc., é misturado através de um misturador de intensificação do processo 606 criando uma solução de líquido iônico hidratado 607 produzindo
25 extratos isolados 613. O componente de água do fluido solubilizante hidratado criando vapor de alta pressão “dessorvido” 609 o qual por sua vez produz eletricidade adicional 610 novamente produzindo calor de escape 611 que é utilizado dentro dos supracitados AFEX e/ou ciclos de bomba de calefação de absorção. Adicionalmente, em consequência da dessorção de água do
30 fluido solubilizante é a dessorção de ScCO₂ que é transformada em co-produtos através de ou um processo de reação catalítica 614 ou é uma ma-

téria-prima para um processo de fermentação/enzimático subsequente 614. O processo de fermentação/enzimático 614 produz CO₂ adicional o qual é absorvido no fluido solubilizante (no estado de solução fraca) 615. A nova solução forte é reduzida eletroquimicamente 616 criando metano/metanol 617, em que o processo eletroquímico está rechaçando a eletricidade gerada 610.

Com referência à Figura 8 são os inputs globais de matéria-prima e produtos e co-produtos resultantes implementando os processos de biocombustível e biodiesel integrados supracitados, o qual é referido como o processo AlterVia 710. Uma biomassa celulósica 700 ou produtos agrícolas 705 (mais notavelmente produtos com um significativo teor de proteína) são inputs de matéria-prima. O primeiro resultado (*output*) direto é biodiesel 720 com seu subproduto de glicerina 715 que é utilizado como um input no processo de biocombustível lateral conforme caracterizado anteriormente. O segundo resultado direto é um biocombustível incluindo etanol ou butanol 725 com seu subproduto de CO₂ 730 que é adicionalmente processado por redução eletroquímica em metanol 735 e se torna um input no processo de biodiesel lateral conforme caracterizado anteriormente. Co-produtos adicionais incluem extratos isolados tais como vitaminas e extratos de plantas 740, hidrolisados de proteína e aminoácidos/peptídeos 745, antioxidantes e polifenóis 750. Os subprodutos adicionais de calor de escape são transformados em eletricidade 755, preferencialmente pelos supracitados bomba de calefação de absorção/gerador de força. E por último, as fibras celulósicas processadas pelo processo de pré-tratamento caracterizado anteriormente e processo de precipitação de microcanais resulta em nanowhiskers celulósicos que são adicionalmente processados em nanocompostos 760.

Ganhos de Eficiência Secundários – A infusão subsequente de dióxido de carbono, especialmente dióxido de carbono supercrítico “ScCO₂”, tem o benefício secundário de reforçar o processo de hidrólise da biomassa. A solução de biomassa preferencial é pressurizada para uma pressão em excesso de 12,9 MPa manométricos (600 psia). Uma solução de biomassa particularmente preferencial é pressurizada em excesso da pressão super-

crítica de dióxido de carbono de 23 MPa manométricos (1073 psia), de tal modo que a solução de biomassa está dentro da região supercrítica. Os benefícios de operar dentro da faixa supercrítica tem benefícios muito significativos conforme é de conhecimento na técnica incluindo reduzida tensão superficial, deste modo possibilitando a utilização posterior de trocadores de calor de microcanais, reatores de microcanais, e a alta reatividade dos fluidos supercríticos tanto para transformações químicas catalíticas quanto enzimáticas. Uma fonte de dióxido de carbono, como um meio adicional para reduzir o efeito estufa do dióxido de carbono, é a integração do subproduto da fermentação de dióxido de carbono sendo absorvido pelo líquido iônico. É adicionalmente previsto incorporar o sistema de conversão de biomassa de alta eficiência em métodos de conversão de biomassa para combustíveis alternativos; geração de força adicional, processos industriais, plantas de tratamento de resíduos, ou instalações adicionais que produzem ou calor de escape ou dióxido de carbono. Portanto as ineficiências e subprodutos de um ciclo são portanto alavancadas no ciclo adjacente proporcionando benefícios econômicos e de estufa reais além da operação de qualquer sistema de ciclo único.

Uma bomba de calefação de absorção particularmente preferencial consiste adicionalmente em um ciclo de geração de força para produzir eletricidade utilizada para no mínimo uma função selecionada entre o grupo consistindo em irradiação de microondas, redução eletroquímica, e eletrólise. A integração direta do ciclo gerador de força tem os meios para reduzir o custo da eletricidade requerida para implementar uma série de etapas críticas do processo para reforçar o processo de conversão da biomassa ao mesmo tempo que também produzindo calor de escape recuperado do ciclo do fundo, o qual passa a ficar em comunicação de fluidos com o processo de pré-tratamento da biomassa.

Outro benefício de integrar o processo de pré-tratamento de rápida expansão tendo um gás expandido e um ciclo termodinâmico gerador de força, em que o gás expandido do processo de pré-tratamento está em comunicação de fluidos com o condensador do ciclo termodinâmico gerador

de força, é aumentar a eficiência do ciclo termodinâmico tanto do processo de pré-tratamento da biomassa quanto do ciclo termodinâmico gerador de força. O gás expandido aumenta a temperatura diferencial dentro do ciclo termodinâmico, deste modo permitindo uma maior eficiência de Carnot. O

5 processo de recuperação de energia consiste adicionalmente de um dispositivo de recuperação de calor de escape para recuperar energia térmica a partir do condensador do ciclo termodinâmico gerador de força por meio do qual a energia térmica é adicionalmente aumentada pelo calor de absorção pela mistura subsequente do gás expandido em no mínimo um absorvente

10 antes de recombinar com a solução de biomassa. A elevação da temperatura obtida pelo calor da absorção aumenta a “qualidade” do fluido de trabalho de tal modo que a energia térmica é utilizada, no mínimo em parte, como um estágio de preaquecimento. O calor de escape é utilizado para no mínimo uma função selecionada entre o grupo consistindo em preaquecimento das

15 entradas do processo de pré-tratamento de rápida expansão, bomba de calefação hidráulica, e entradas de uma bomba de calefação de absorção como um meio para aumentar a pressão do fluido.

Ainda outra modalidade é a utilização de um dispositivo de recuperação de calor de escape para recuperar energia térmica a partir do condensador do ciclo termodinâmico gerador de força em comunicação de fluidos com a solução de biomassa e em que a energia térmica é utilizada como

20 no mínimo uma fonte de energia térmica parcial dentro de uma reação endotérmica. A utilização de calor de escape de baixa “qualidade” como um primeiro estágio de preaquecimento em uma reação endotérmica (tal como pirólise de glicose) aumenta a eficiência de energia do ciclo combinado.

25

Outra modalidade alavanca as vantagens de fluidos binários simultaneamente dentro do processo de pré-tratamento da biomassa e ciclo gerador de força. Fluidos binários atingem superior eficiência de energia dentro de ciclos Organic Rankine, ao passo que os mesmos fluidos binários

30 aumentam a taxa de hidrólise dentro do processo de pré-tratamento da biomassa. Portanto o ciclo termodinâmico gerador de força consiste em um fluido de trabalho tendo no mínimo um primeiro fluido de trabalho W1 e um se-

gundo fluido de trabalho W2. Combinações típicas para fluidos binários são selecionadas entre o grupo consistindo em dióxido de carbono, amônia, metanol, etanol, butanol, e água. Combinações particularmente preferenciais são CO₂ e NH₄, CO₂ e metanol, CO₂ e etanol, ou CO₂ e butanol. Os ciclos termodinâmicos preferenciais nos quais os benefícios serão realizados incluem ciclos selecionados entre o grupo consistindo em ciclos de Goswami, Uehara, Kalina, Rankine, Carnot, Joule-Brayton, Ericsson, e Stirling. Os ciclos preferenciais são ciclos de combinação nos quais o sistema de conversão de biomassa alavanca tanto o calor de escape quanto a utilização sinérgica de líquidos iônicos de qualquer ciclo termodinâmico único em um ciclo termodinâmico híbrido de alta eficiência. Um modo operacional particularmente preferencial para o ciclo termodinâmico gerador de força é selecionado entre o grupo consistindo em ciclos binários Organic Rankine, Goswami, Kalina, e Carnot. O resultado é máxima geração de força, eficiência de energia global, e emissões de CO₂ reduzidas.

Com referência à Figura 7, é outra modalidade que representa uma significativa redução dos requisitos de energia além do processo "AFEX" de explosão de fibras de amônia aprimorado. O processo AFEX aprimorado é caracterizado como se segue: A biomassa 300 penetra no processo de pré-tratamento 310 depois de ser infundida com energia térmica de uma fonte externa tanto dentro do estágio de pré-tratamento 310 da fonte de calor 555 quanto com a coluna de explosão 520 da fonte de calor 560. A solução de biomassa é separada em dois fluxos de pasta semifluida pré-tratada 525 e fluido de trabalho de explosão 530 (o qual é predominantemente amônia no processo AFEX). O fluido de trabalho de explosão 530 é em seguida infundido com água 540 e misturado 535, o que dispara a criação de energia térmica do calor da absorção. O processo AFEX então passa seqüencialmente através de dois condensadores, com o primeiro sendo uma torre de esfriamento tradicional 545 e o segundo requerendo condensador de esfriamento ativo 575 (portanto o evaporador de um resfriador) de modo que as soluções combinadas de água e amônia retornam para um líquido requerendo menos energia para bombear 550 o líquido, ao invés de com-

primir um gás. Uma modalidade preferencial integra uma bomba de calefa-
 ção de absorção/um ciclo gerador de força conforme caracterizado pelo es-
 tágio gerador/dessorvedor 380 com subsequente recuperação de calor 390
 que preaquece a solução forte que está entrando no gerador, a subsequente
 5 expansão do fluido de trabalho dessorvido (preferencialmente ScCO₂ ou
 amônia supercrítica) com dispositivo de extração de energia integral 70 pro-
 duzindo um gás expandido de baixa temperatura (isto é, produzindo esfria-
 mento) dentro do evaporador 510. A modalidade particularmente preferencial
 integra o AFEX e a bomba de calefação de absorção tendo comunicações
 10 de fluidos em vários pontos. O primeiro aprimoramento é tal que calor de
 escape é recuperado do condensador 545 que é utilizado no mínimo como
 parte da pré-irradiação térmica 565 utilizada antes da fonte de calor 360 (ca-
 so mesmo necessária dependente da temperatura de dessorção). O segun-
 do aprimoramento é tal que o esfriamento produzido pela bomba de calefa-
 15 ção de absorção tornada disponível para AFEX através do evaporador 510
 remove a necessidade de modo diverso para equipamento de esfriamento
 ativo mecânico. O terceiro aprimoramento é a integração direta de um dispo-
 sitivo de extração de energia 330 capaz de tratar o alto teor de sólidos, en-
 quanto simultaneamente extraindo energia durante o estágio de rápida ex-
 20 pansão. Outro aprimoramento é a utilização de um trocador de pressão 515
 depois da membrana de filtração/separação 60 em que os sólidos são adi-
 cionalmente processados por um pós processo de pré-tratamento 570, de tal
 modo que é recuperada pressão do processo de pré-tratamento com a bio-
 massa não-pré-tratada 300 para completar o ciclo.

25 Outro uso significativo de eletricidade é a conversão do subpro-
 duto de CO₂ do processo de conversão de biomassa das etapas de fermen-
 tação (ou mesmo gaseificação/pirólise). O subproduto de CO₂ com H₂O é
 eletroquimicamente reduzido em metanol, o qual é então subsequente-
 mente utilizado como um input no processo de esterificação de biodiesel integrado
 30 preferencialmente. Esta reação de redução é melhor realizada dentro de ILs,
 PILs, e/ou LIPs devido à significativa condutividade elétrica em combinação
 com a elevada absorção de CO₂. Um meio adicional para aumentar a con-

dutividade elétrica e reduzir a viscosidade do fluido de trabalho é adicionan-
 do solventes de carbonato incluindo carbonato de propileno “PC” e dimetil
 carbonato “DMC”. Alternativamente, o CO₂ absorvido pode ser adicional-
 mente processado por meios incluindo reações de polimerização de dióxido
 5 de carbono ou síntese de carbonato como um meio de energia eficaz para
 seqüestrar CO₂.

A elevada condutividade elétrica (e condutividade térmica a qual
 reforça a transferência de calor) torna a solução de biomassa superior para
 uma ampla faixa de reações químicas particularmente aquelas reforçadas
 10 por etapas de processo eletroquímico, de eletrólise, eletrocatalítico, ou foto-
 catalítico. A inclusão adicional de condutores em nanoescala e semi-
 condutores como um meio para aumentar a média quântica de caminho li-
 vre, pontos quânticos, cobre, íons de Fe²⁺, cluster de ferro-enxofre, ou *elec-*
trides aumentam as taxas de reação. A biodigestão de materiais orgânicos
 15 pode ser adicionalmente reforçada por etapas de processo eletroquímico.

A presença de doadores de elétrons dentro do processo de con-
 versão de biomassa, particularmente quando é utilizado processamento ele-
 troquímico, reduz a taxa de oxidação da hidrólise. Deste modo remover fon-
 tes de doadores de elétrons antes de hidrólise incluindo lignina, antioxidan-
 20 tes, polifenóis, e compostos aromáticos aumenta a taxa de oxidação fotoca-
 talítica ou enzimática por um mínimo de 10% por toda a conver-
 são/degradação que ocorre durante a fermentação de solução de biomassa
 para biocombustíveis incluindo etanol e butanol. Fontes de doadores de elé-
 trons incluem tocoferóis, antioxidantes, aromáticos, e etc.

25 Meio adicional para reforçar o processo de conversão é obtido
 por inclusão de no mínimo um aditivo de fluido de trabalho selecionado entre
 o grupo consistindo em mediador de transferência de elétrons incluindo sais
 de ferro, derivados de sais de ferro, sais de potássio, sais de ácido láctico,
 derivados de sais de potássio, derivados de sais de ácido láctico, ácido fítico,
 30 ácido gálico, ferricianeto de potássio, polioxometalatos, ácido violórico, prote-
 ína policatiônica, complexos com ponte tialoto, complexos tiolados, metalo-
 proteínas, complexos de proteínas tendo um cluster de ferro-enxofre, com-

plexos de trealose, cluster de ferro-enxofre, sódio-amônia, enxofre-amônia, um complexo de quitosana incluindo lactato de quitosana, ácido alfa lipóico de quitosana, e quitosana tiolada, catalisador nanoescala, eletrocatalisador, fotocatalisador, doador de elétrons, aceptor de elétrons, absorvedor ultravioleta, absorvedor infravermelho, ponto quântico, pó em nanoescala, reforçador de transferência de elétrons incluindo sais de ferro, derivados de sais de ferro, sais de potássio, sais de ácido láctico, derivados de sais de potássio, derivados de sais de ácido láctico, ácido fítico, ácido gálico e combinações dos mesmos.

10 A integração direta e a interdependência entre a bomba de calefação de absorção, capacidades de geração de força, transferência de calor, e numerosos co-produtos resultantes requer sistemas de controle bem além dos requisitos do processo de automação de processos de conversão de biomassa tradicionais. A implementação de um sistema controle tendo algo-

15 ritmos não lineares capaz de determinar o rendimento da operação máximo em tempo real monitorando no mínimo um parâmetro selecionado entre o grupo consistindo em custo e preço de eletricidade, custo e preço por btu de esfriamento, custo e preço por btu de aquecimento, créditos de emissão de dióxido de carbono, custo e preço de metanol por btu, custo e preço de biocombustíveis resultantes por btu, fator de conversão de eletricidade para reações eletroquímicas, e parâmetros de operação de uma célula de combustível reversa para redução eletroquímica de no mínimo um componente da solução de biomassa resulta em otimização da produção de receita menos despesas operacionais.

25 Ainda outra modalidade é a integração de um dispositivo de extração de energia dentro da etapa de rápida expansão que ocorre dentro das etapas de explosão (explosão de fibras de amônia, explosão de vapor, explosão supercrítica). O resultado é a produção simultânea de eletricidade e esfriamento o qual termina o processo de hidrólise. O dispositivo preferencial

30 de extração de energia inclui um rotor do gerador, trocador de pressão, e quase-turbina. Estes dispositivos têm a distinta vantagem de permitir a expansão da pressão com mínimo impacto dos sólidos da biomassa. Meio adi-

cional para reduzir o tamanho de partícula de celulose precipitada, o qual também aumenta a área superficial, utiliza um dispositivo de microcanais tendo canais menores do que 10 micra antes do estágio de expansão. Uma modalidade preferencial utiliza uma etapa de rápida expansão que ocorre em uma série de estágios de queda de pressão independentes consistindo em no mínimo um primeiro estágio de queda de pressão e um segundo estágio de queda de pressão. Uma pressão pré-expansão particularmente preferencial é uma pressão maior do que a pressão supercrítica do fluido. O primeiro estágio de queda de pressão tem uma pressão abaixo da pressão supercrítica de no mínimo um fluido de trabalho. A utilização dos no mínimo dois estágios de queda de pressão permite a capacidade de geração de máxima energia (isto é, transformar entalpia da energia térmica da solução de biomassa em eletricidade) ao mesmo tempo que minimizando problemas de viscosidade associados com diminuição gradual de pressão completa dos sólidos da biomassa pós-pré-tratamento. O segundo estágio de queda de pressão ocorre dentro de um trocador de pressão com fluido de alta pressão sendo a solução de biomassa da saída do processo de pré-tratamento e fluido de baixa pressão sendo a solução de biomassa antes do processo de pré-tratamento, como um meio para aumentar adicionalmente o balanço de energia do processo de conversão de biomassa.

Com referência à Figura 9 é outra modalidade que aprimora adicionalmente o balanço de energia transformando o processo de destilação tradicional para o processo de biocombustível (especificamente etanol) em uma etapa produtora de energia tendo maiores eficiências do que as plantas de força de eletricidade de ciclo único tradicionais. O etanol não-desidratado/não-anídrico "EtOH" 780 é preferencialmente bombeado para uma pressão acima da pressão supercrítica de no mínimo um dos componentes dentro da solução de EtOH e H₂O. A solução 780 é preaquecida 390 a partir da energia térmica recuperada do vapor água/líquido 540 isolado por meios de conhecimento na técnica incluindo nanofiltração 60 e subsequentemente aquecida por uma fonte de calor do segundo estágio 360. O fluido combinado está agora operando no modo de um ciclo Organic

Rankine de solução binária tendo uma eficiência operacional prevista de cerca de 30% enquanto produzindo simultaneamente fluido supercrítico de alta pressão puro EtOH 785 que é expandido através de um dispositivo de energia 70 e adicionalmente evaporado 510, preferencialmente pelo evaporador da supracitada bomba de calefação de absorção.

Ainda outra modalidade é a infusão de no mínimo um aditivo de fluido de trabalho selecionado entre o grupo consistindo em monômeros, polímeros solubilizados em no mínimo um fluido de trabalho, nas microsferas, e pós em nanoescala tendo medida de partícula menor do que 100 nanômetros. Os aditivos particularmente preferenciais consistem adicionalmente de enzimas imobilizadas, catalisadores imobilizados, ou combinações dos mesmos. É obtida distribuição de aditivo superior misturando a solução de biomassa com aditivos por no mínimo um misturador de intensificação do processo incluindo dispositivos de cavitação hidrodinâmica, disco de repuxamento, e tubo de repuxamento dentro de tubo. A utilização de microsferas serve a múltiplos propósitos incluindo imobilização das enzimas para fácil reuso e recuperação das enzimas, redução da aglomeração de sólidos da biomassa pós-pré-tratamento, redução da densidade do nanocomposto enquanto se aumenta a força polimérica. Os sólidos da biomassa resultante, o mais notavelmente celulose, são adicionalmente processados em polímeros, copolímeros, ou copolímeros em bloco.

Seqüestração de Dióxido de Carbono – Outra característica do sistema de conversão de biomassa da invenção é o subsequente processamento do dióxido de carbono dessorvido pós expansão, como um meio para seqüestrar o subproduto de dióxido de carbono incluindo meio para polimerização de dióxido de carbono ou síntese de carbonato. Utilizando o dióxido de carbono dessorvido, o qual permanece um fluido de transferência térmica de alta pressão, continua a ter tensão superficial relativamente baixa permitindo que ocorram reações químicas dentro de um microrreator.

Fluidos de Trabalho Supercríticos – Ainda outras características do sistema de conversão de biomassa é a utilização de soluções binárias e mesmo ternárias, reconhecidas na técnica, tendo a capacidade de penetrar

em regiões por meio do que os componentes da solução variam da faixa miscível, parcialmente miscível, até imiscível. Estas variações permitem métodos de baixa energia para separar a solução dentro da faixa imiscível simplesmente decantando, centrifugando, ou isolando de outro modo os componentes fluidos imiscíveis. Métodos de transição entre a faixa miscível a imiscível são realizados variando no mínimo um parâmetro selecionado entre o grupo consistindo em pressão e temperatura. Deste modo o ScCO₂, o qual é fluido de transferência térmica preferencial é isolado da solução de biomassa, para utilização dentro do ciclo termodinâmico como um meio para produzir calor, esfriamento, potência, ou combinações dos mesmos com a integração inventiva do processo de conversão de biomassa com um sistema de bomba de calefação de absorção de ScCO₂. Um fluido de trabalho preferencial para o ciclo termodinâmico de absorção é um líquido iônico, embora um ciclo de absorção/dessorção de ciclagem de fundo integrada seja realizado de modo eficaz utilizando fluidos binários consistindo em no mínimo materiais selecionados entre o grupo consistindo em líquidos orgânicos, alcoóis, amônia, água, dióxido de carbono, cloreto/brometo de lítio ou combinações dos mesmos.

Alguns fluidos binários particularmente preferenciais são fluidos supercríticos. A pressão máxima da solução de biomassa supercrítica está significantivamente em excesso de 12,9 MPa (600 psia). A elevada pressão lateral é um mínimo de 9,65 MPa (1400 psia) quando a composição binária é acetato de isobutila ou acetato de amila. A pressão especificamente preferencial é até 34,47 MPa (5.000 psia) para líquidos iônicos que têm estabilidade térmica até 450 graus Celsius.

Com referência à Figura 2, a inclusão adicional de água 120, especialmente ao operar em uma pressão máxima em excesso da pressão supercrítica requerida para água, permite o benefício adicional de aumentada taxa de conversão em combustíveis. Portanto uma solução de biomassa especificamente preferencial 10 consiste em no mínimo fluidos selecionados entre o grupo consistindo em líquidos iônicos, dióxido de carbono, e água. Um modo de implementação preferencial é a mistura do dióxido de carbono

supercrítico, líquido iônico, e biomassa com a água supercrítica dentro de um trocador de calor de microcanais 130. A utilização do trocador de calor de microcanais geralmente minimiza o tamanho de partícula da celulose precipitada para menos de cerca de 10 micra. Os produtos da reação são

5 então opcionalmente separados imediatamente depois do reator de microcanais por métodos de separação conhecidos na técnica 60. Outro processo de separação subsequente ocorre depois do primeiro estágio de extração de energia 70, o qual em seguida passa através de uma extração de energia 70 que neste caso é idealmente um trocador de pressão. O ScCO₂ dessorvido

10 é seqüestrado 160 e adicionalmente processado em uma modalidade preferencial em um co-produto adicionado de alto valor sendo transformado quimicamente dentro de um misturador/reator de microcanais de alta produtividade (*a.k.a.* misturador/reator de intensificação do processo) 170. Alternativamente ou imediatamente antes do trocador de calor de microcanais está a

15 mistura do dióxido de carbono supercrítico, líquido iônico, e biomassa com a água supercrítica por cavitação hidrodinâmica, a qual também tem benefício de misturar intimamente virtualmente instantaneamente.

Integração do Ciclo de Absorção – A solubilização da biomassa em uma temperatura não excedendo 60 graus Celsius permite que o absorvedor seja “resfriado” pela biomassa em temperatura ambiente como um

20 meio para aumentar a eficiência do lado de baixa temperatura e baixa pressão do sistema de absorção. Criando os referidos sistemas de absorção de efeito de múltiplos estágios, conforme de conhecimento na técnica, reforça adicionalmente tanto a eficiência da bomba de calefação de absorção quan-

25 to o processo de conversão de biomassa para combustível.

A integração adicional do ciclo de absorção e a solução de processo de pré-tratamento da biomassa permite a expansão da solução de biomassa para não somente obter rápido esfriamento para a extinção subsequente da reação de hidrólise, mas também a extração de energia concorrente (a qual pode ser ou mecânica ou elétrica através de métodos conhecidos na técnica de geração de força). A solução é rapidamente extinta por no

30 mínimo uma etapa do processo selecionado entre o grupo consistindo no

processamento seqüencial de cavitação hidrodinâmica e expansão da solução de biomassa supercrítica, expansão seqüencial da solução de biomassa supercrítica para abaixo da pressão supercrítica da água seguida pela etapa de expansão da solução de biomassa supercrítica para abaixo da pressão supercrítica do dióxido de carbono. Uma etapa opcional para realizar se-
 5 quêstração de dióxido de carbono pode ser obtida em vários pontos do início ao fim do sistema de conversão de biomassa (um ponto de seqüestração semelhante é depois da expansão da solução de biomassa para abaixo do ponto no qual existe um componente de vapor d'água significativo, o qual é
 10 largamente uma função da etapa pós-ScCO₂ conforme de conhecimento na técnica variando de reações químicas produzindo produtos de carbonato até polimerização. A introdução do estágio de expansão intermediário permite que a água seja isolada da solução de biomassa como um meio adicional para controlar a taxa de conversão da biomassa para combustível.

15 A separação dos componentes dentro da solução de biomassa é realizada por meios incluindo no mínimo um método selecionado entre o grupo consistindo em nanofiltração, decantação de componentes da solução imiscíveis, ou combinações dos mesmos. Cada estágio de expansão tem a inclusão adicional de dispositivos de extração de energia para produzir ener-
 20 gia mecânica ou elétrica e/ou precedido respectivamente por meios de filtração conforme de conhecimento na técnica.

Um plano de ação típico é mostrado na Figura 4 que revela as múltiplas áreas onde fluidos de transferência de calor através de trocadores de calor estão em comunicação de fluidos entre uma processo de pré-
 25 tratamento de conversão de combustível de biomassa e um sistema de bomba de calefação de absorção. A série de etapas tendo transferência de calor incluem: a) biomassa é combinada com líquido iônico em uma solução de biomassa 300; b) Etapa de pré-tratamento incluindo aumentar a temperatura e a pressão da solução por meios térmicos 310; c) Recuperação de ca-
 30 lor 320 da solução de pós-pré-tratamento utilizada como no mínimo o primeiro estágio de proporcionar energia térmica (fonte térmica 360) para o gerador da bomba de calefação de absorção 380; d) Expansão através do dispo-

sitivo de extração de energia 330 da solução de pré-tratamento seguida por
 filtração/separação dos subprodutos 60, as quais podem ser alternativamen-
 te antes da etapa de expansão; e e) Recuperação de calor 350 do produto
 final da solução de biomassa do pré-tratamento através de um trocador de
 5 calor como um sorvedouro de calor 420 o qual é utilizado para pré-irradiação
 térmica da biomassa como um meio para reduzir os requisitos da energia
 térmica, e adicionalmente preaquecimento da biomassa a partir da energia
 térmica recuperada do absorvedor da bomba de calefação de absorção 410
 o qual também inclui calor de absorção além da energia térmica transferida
 10 durante o dispositivo de evaporador de esfriamento de absorção/expansão
 de energia 70 transferida através de um sorvedouro de calor trocador de ca-
 lor 370 de conhecimento na técnica. Bombas de calefação de absorção, con-
 forme de conhecimento na técnica, têm uma série de trocadores de calor
 para recuperação de calor 390 como um meio para aumentar o Coeficiente
 15 de Performance de Esfriamento, incluindo pré-esfriamento do gás dessorvi-
 do com recuperação de calor para forte preaquecimento da solução antes de
 atingir o gerador 380.

Outro plano de ação típico é mostrado na Figura 5 que também
 revela as múltiplas áreas onde fluidos de transferência de calor através de
 20 trocadores de calor estão em comunicação de fluidos entre um processo de
 pré-tratamento de conversão de combustível de biomassa e um sistema de
 bomba de calefação de absorção. A série de etapas tendo transferência de
 calor incluem: a) Biomassa é combinada com líquido iônico em uma solução
 de biomassa 300 depois de ser preaquecida por calor removido do absorve-
 25 dor do ciclo termodinâmico de calor de absorção 410 através de trocador de
 calor de recuperação de calor (sorvedouro de calor 420); b) Etapa de pré-
 tratamento incluindo primeiro estágio de aumentar adicionalmente a tempe-
 ratura e a pressão da solução por meios térmicos 370 e outro processamen-
 to catalítico ou enzimático como um meio para transformar a biomassa em
 30 uma série de subprodutos conforme de conhecimento na técnica para con-
 versão final para combustível; c) A temperatura da solução de biomassa é
 adicionalmente aumentada por meios térmicos 360 para dentro do gera-

dor/dessorvedor 380; d) subprodutos do pré-tratamento da biomassa são isolados 60 do ScCO₂ dessorvido utilizando meios de conhecimento na técnica; e) recuperação de calor 390 do ScCO₂ dessorvido, o qual serve como pré-esfriamento do ScCO₂ subsequente transferindo a energia térmica para o segundo estágio de preaquecimento da solução de biomassa dentro do processo de pré-tratamento 310; e o ciclo termodinâmico de absorção é completado através de um estágio de expansão em que o ScCO₂ converte a energia térmica para energia mecânica ou elétrica através de dispositivo de extração de energia 70 conforme de conhecimento na técnica.

10 A integração adicional de concentração solar e painel plano como uma fonte térmica com a solução de biomassa supercrítica e uma etapa fotocatalítica, tal como incluindo Ciba[®] TINOLUX[®] BBS em um concentrador solar supercrítico (ou painel plano solar supercrítico) produz um sistema fotocatalítico altamente eficaz e reactivo. O resultado é um sistema fotovoltaico híbrido e combustível de biomassa, sem ser limitado pela teoria, que obtém 15 a alta eficiência de conversão de elétrons localizados para realizar degradação de oxidação da biomassa.

Um líquido iônico típico para o sistema de conversão de biomassa da invenção é o uso do mesmo líquido iônico utilizado no estudo de amadurecimento da fruta por espectroscopia por CRMN de alta resolução: 20 "*'green' solvents meet green bananas*" de Diego A. Fort, Richard P. Swatloski, Patrick Moyna, Robin D. Rogers, e Guillermo Moyna, recebido (em Columbia, MO, EUA) em 23 de outubro de 2005, aceito em 15 de dezembro de 2005, e primeiro publicado como um Artigo Adiantado na web em 19 de janeiro de 2006 em que polpas de banana em qualquer estágio de foram completamente dissolvidas, que é no cloreto de IL 1-*n*-butil-3-metilimidazólio ([C4mim]Cl. ILs são capazes de dissolver carboidratos variando deste simples açúcares até polissacarídeos. Sem ser limitado pela teoria, os íons cloreto não hidratados solvatam carboidratos formando ligações de hidrogênio 25 com seus grupamentos oxidrila que por sua vez rompem a rede de ligação de hidrogênio intermolecular complexa presente em muitos polissacarídeos e promovem sua dissolução.

Co-produtos de Alto Valor – Outra modalidade consiste em um meio para alterar a composição da fração de proteína dentro da solução de biomassa. Particularmente a fração de proteína é preferencialmente hidrolisada em peptídeos e aminoácidos de cadeia ramificada.

- 5 Um processo particularmente preferencial de pré-tratamento ocorre em temperaturas onde a fração de proteína da solução de biomassa é submetida a mínima desnaturação. A utilização de enzimas para hidrolisar simultaneamente celulose, hemicelulose, e ligninacelulose com hidrólise de proteína é uma abordagem única. O processamento de proteínas para hidro-
- 10 lisados de proteína, aminoácidos livres ou peptídeos quando combinado com mediadores de transferência de elétrons serve a finalidade dupla de reduzir o amargor dos hidrolisados de proteína, aminoácidos livres, ou peptídeos resultantes depois de servir a finalidade de reforçar a taxa de hidrólise durante o processo de pré-tratamento. Esta finalidade dupla tem a vantagem
- 15 adicional de não requerer extração do mediador de transferência de elétrons, quando o referido mediador de transferência de elétrons é um ingrediente de grau alimentar.

- O método especificamente preferencial para processar uma solução de biomassa consiste adicionalmente de aditivos de redução do amargor tendo tanto a capacidade de reduzir o sabor amargo dos peptídeos e aminoácidos livres, quanto de aumentar a taxa de no mínimo uma reação
- 20 selecionada entre o grupo consistindo em hidrólise de celulose, hidrólise de proteína, hidrólise de ligninacelulose, redução eletroquímica de subprodutos de conversão de biomassa incluindo dióxido de carbono, biodigestão eletroquímica, e oxidação eletroquímica de solução de biomassa. Aditivos de dupla finalidade adicionais (aditivos de redução do amargor e de reforço da conversão de biomassa) incluem trealose (proporcionam estabilidade térmica a enzimas e proteínas), mediadores de transferência de elétrons, doadores de elétrons incluindo ácido láctico, íons minerais selecionados entre o
- 25 grupo consistindo em cálcio, ferroso, cúprico, manganoso e magnésio (reforçando a transferência de elétrons e impactando receptores de sabor). A fonte de biomassa é uma matéria-prima selecionada entre o grupo consis-
- 30

tindo em grão seco de destilador com solúveis, milho, capim, aveia, e arroz.

- Ainda outra modalidade é o isolamento de frações de proteína possibilitando que sistemas de filtração de membrana operem de modo eficaz em pressões maiores do que a pressão do design da membrana como
- 5 um meio para aumentar a eficiência do isolamento. Portanto o sistema de filtração de membrana consiste adicionalmente de um detector/controlador para manter a pressão através de uma membrana de microfiltração ou nanofiltração como um meio para isolar frações de proteína incluindo hidrolisados de proteína, aminoácidos, e peptídeos em que a pressão através da mem-
- 10 brana de microfiltração ou nanofiltração é um diferencial de pressão, e em que o diferencial de pressão é menor do que a pressão operacional máxima da membrana de microfiltração ou nanofiltração.

REIVINDICAÇÕES

1. Solução de biomassa consistindo em uma solução de pré-tratamento, em que a solução de pré-tratamento compreende no mínimo um fluido de trabalho selecionado entre o grupo consistindo em fosfatos iônicos líquidos, sulfonamidas líquidas iônicas de poliamônio, e poli(iônicos líquidos), e combinações dos mesmos.
5
2. Solução de biomassa de acordo com a reivindicação 1, em que o fluido de trabalho consiste adicionalmente de no mínimo um gás selecionado entre o grupo consistindo em dióxido de carbono, amônia, e metano.
- 10 3. Solução de biomassa de acordo com a reivindicação 1, consistindo adicionalmente em enzimas tendo no mínimo função hidrolisante selecionada entre o grupo consistindo em celulose, hemicelulose, ligninacelulose, e hidrólise de proteína.
4. Solução de biomassa de acordo com a reivindicação 3, em
15 que as enzimas são imobilizadas ao no mínimo um fluido de trabalho.
5. Solução de biomassa de acordo com a reivindicação 4, em que a solução de biomassa consiste adicionalmente de irradiação de microondas para aumentar a taxa de hidrólise por um mínimo de cerca de 10% e em que a temperatura de hidrólise da solução de biomassa é no mínimo 5
20 graus Fahrenheit menor do que o vácuo do processo de pré-tratamento da irradiação de microondas.
6. Solução de biomassa consistindo em uma solução de pré-tratamento, em que a solução de pré-tratamento consiste em uma bomba de calefação de absorção tendo no mínimo um componente do fluido de trabalho em comunicação de fluidos com o processo de pré-tratamento, em que o
25 no mínimo um componente do fluido de trabalho é ou o refrigerante ou o absorvente de refrigerante da bomba de calefação de absorção, e em que o no mínimo um fluido de trabalho aumenta a área de superfície da biomassa no processo de pré-tratamento.
- 30 7. Solução de biomassa de acordo com a reivindicação 6, em que o refrigerante da bomba de calefação de absorção remove umidade da solução de biomassa.

8. Solução de biomassa consistindo em no mínimo um primeiro componente do fluido de trabalho A1 de uma biomassa para processo de conversão de biocombustível em comunicação de fluidos com uma biomassa para processo de conversão de biodiesel.

5 9. Solução de biomassa de acordo com a reivindicação 8, em que o no mínimo um primeiro componente do fluido de trabalho A1 é um subproduto do processo de conversão de biodiesel incluindo glicerina ou glicerol, e reduz o teor de umidade da biomassa da biomassa para processo de conversão de biocombustível.

10 10. Solução de biomassa de acordo com a reivindicação 9, consistindo adicionalmente em um processo de regeneração para remover umidade a partir do no mínimo um primeiro componente do fluido de trabalho A1, e em que o processo de regeneração utiliza calor de escape recuperado de um no mínimo um segundo componente do fluido de trabalho A2 em comunicação de fluidos tanto com biomassa para processo de conversão de biocombustível quanto com biomassa para processos de conversão de biodiesel.

11. Solução de biomassa de acordo com a reivindicação 8, consistindo adicionalmente em um ciclo de geração de força para produzir eletricidade utilizada para no mínimo uma função selecionada entre o grupo consistindo em irradiação de microondas, redução eletroquímica, e eletrólise.

12. Solução de biomassa de acordo com a reivindicação 8, consistindo adicionalmente em um processo de redução eletroquímica para converter subproduto de dióxido de carbono da biomassa para processo de conversão de biocombustível para uma entrada para a biomassa para processo de conversão de biocombustível.

13. Solução de biomassa de acordo com a reivindicação 8, consistindo adicionalmente em solventes de carbonato como um meio para aumentar a condutividade elétrica e reduzir no mínimo a viscosidade de um fluido de trabalho.

14. Solução de biomassa de acordo com a reivindicação 12, em

que o subproduto de dióxido de carbono é absorvido por no mínimo um fluido de trabalho A1.

15. Solução de biomassa de acordo com a reivindicação 14, em que o subproduto de dióxido de carbono absorvido pelo no mínimo um fluido de trabalho A1 é adicionalmente processado por meios incluindo reações de polimerização de dióxido de carbono, síntese de carbonato, ou redução eletroquímica para metano.

16. Solução de biomassa consistindo em uma solução de pré-tratamento, em que a solução de pré-tratamento consiste em no mínimo uma etapa selecionada entre o grupo consistindo em etapa de processo eletroquímico, de eletrólise, eletrocatalítico, e fotocatalítico, e em que a solução de pré-tratamento consiste em no mínimo um aditivo de fluido de trabalho selecionado entre o grupo combinação de condutores em nanoescala e semicondutores como um meio para aumentar a média quântica de caminho livre (*quantum mean free path*), líquidos iônicos, fosfatos iônicos líquidos sulfonamidas líquidas iônicas de poliamônio, pontos quânticos (*quantum dots*), cobre, íons Fe^{2+} , cluster de ferro-enxofre, ou *electrides*.

17. Solução de biomassa de acordo com a reivindicação 16, consistindo adicionalmente em uma etapa do processo para remover fontes de doadores de elétrons antes de hidrólise incluindo lignina, antioxidantes, polifenóis, e compostos aromáticos.

18. Solução de biomassa de acordo com a reivindicação 16, consistindo adicionalmente em no mínimo um aditivo de fluido de trabalho selecionado entre o grupo consistindo em mediador de transferência de elétrons incluindo sais de ferro, derivados de sais de ferro, sais de potássio, sais de ácido láctico, derivados de sais de potássio, derivados de sais de ácido láctico, ácido fítico, ácido gálico, ferricianeto de potássio, polioxometalatos, ácido violúrico, proteína policatiônica, complexos ligados por ponte de tialoto, complexos tiolados, metaloproteínas, complexos de proteína tendo um cluster de ferro-enxofre, complexos de trealose, cluster de ferro-enxofre, sódio-amônia, enxofre-amônia, um complexo de quitosano incluindo lactato de quitosano, ácido alfa lipóico de quitosano, e quitosano tiolado, catalisador em

nanoescala, eletrocatalisador, fotocatalisador, doador de elétrons, acceptor de elétrons, absorvedor ultravioleta, absorvedor infravermelho, ponto quântico, pó em nanoescala, reforçador de transferência de elétrons incluindo sais de ferro, derivados de sais de ferro, sais de potássio, sais de ácido láctico, derivados de sais de potássio, derivados de sais de ácido láctico, ácido fítico, ácido gálico e combinações dos mesmos.

19. Solução de biomassa de acordo com a reivindicação 16, consistindo adicionalmente em um sistema controle com algoritmos não lineares capaz de determinar o rendimento da operação máximo em tempo real monitorando no mínimo um parâmetro selecionado entre o grupo consistindo em custo e preço da eletricidade, custo e preço de esfriamento por btu, custo e preço de aquecimento por btu, créditos de emissão de dióxido de carbono, custo e preço de metanol por btu, custo e preço de biocombustíveis resultantes por btu, fator de conversão de eletricidade para reações eletroquímicas, e parâmetros de operação de uma célula de combustível reversa para redução eletroquímica de no mínimo um componente da solução de biomassa.

20. Solução de biomassa consistindo em um processo de hidrólise, em que o processo de hidrólise é terminado dentro de uma etapa de rápida expansão contida adicionalmente dentro de um dispositivo de extração de energia incluindo rotor do gerador, trocador de pressão, e quase turbina, ou um dispositivo de microcanais tendo canais menores do que 10 micra como um meio para reduzir celulose precipitada.

21. Solução de biomassa de acordo com a reivindicação 20, em que a etapa de rápida expansão ocorre em uma série de estágios de queda de pressão independentes consistindo em no mínimo um primeiro estágio de queda de pressão e um segundo estágio de queda de pressão.

22. Solução de biomassa de acordo com a reivindicação 21, consistindo adicionalmente em no mínimo um fluido de trabalho tendo uma pressão maior do que a pressão supercrítica de no mínimo um fluido de trabalho.

23. Solução de biomassa de acordo com a reivindicação 21, em

que o primeiro estágio de queda de pressão tem uma pressão abaixo da pressão supercrítica de no mínimo um fluido de trabalho.

24. Solução de biomassa de acordo com a reivindicação 21, em que a solução de biomassa é infundida com no mínimo um aditivo de fluido de trabalho selecionado entre o grupo consistindo em monômeros, polímeros solubilizados no mínimo um fluido de trabalho, microsferas, e pós em nanoescala tendo medida de partícula menor do que 100 nanômetros.

25. Solução de biomassa de acordo com a reivindicação 21, em que a solução de biomassa é misturada por no mínimo um misturador de intensificação do processo incluindo dispositivos de cavitação hidrodinâmica, disco de repuxamento, ou tubo de repuxamento dentro de tubo.

26. Solução de biomassa de acordo com a reivindicação 24, em que as microsferas consistem adicionalmente de enzimas imobilizadas, catalisadores imobilizados, ou combinações dos mesmos.

27. Solução de biomassa de acordo com a reivindicação 24, em que o aditivos de fluido de trabalho são adicionalmente processados em polímeros, copolímeros, ou copolímeros em bloco.

28. Solução de biomassa de acordo com a reivindicação 21, em que o segundo estágio de queda de pressão ocorre dentro de um trocador de pressão em que o fluido de alta pressão é a solução de biomassa da saída do processo de pré-tratamento e em que o fluido de baixa pressão é a solução de biomassa antes do processo de pré-tratamento.

29. Solução de biomassa consistindo em um processo de pré-tratamento de rápida expansão tendo um gás expandido e um ciclo termodinâmico gerador de força em que o gás expandido do processo de pré-tratamento está em comunicação de fluidos com um condensador do ciclo termodinâmico gerador de força como um meio para aumentar a eficiência do ciclo termodinâmico tanto do processo de pré-tratamento da biomassa quanto do ciclo termodinâmico gerador de força.

30. Solução de biomassa de acordo com a reivindicação 29, consistindo adicionalmente em um dispositivo de recuperação de calor de escape para recuperar energia térmica a partir do condensador do ciclo ter-

modinâmico gerador de força em que a energia térmica é adicionalmente aumentada pelo calor de absorção na mistura subsequente do gás expandido em no mínimo um absorvente antes de recombinação com a solução de biomassa.

5 31. Solução de biomassa de acordo com a reivindicação 30, em que o calor da absorção está em comunicação de fluidos com o ciclo termodinâmico gerador de força como um estágio de pré-irradiação térmica.

10 32. Solução de biomassa de acordo com a reivindicação 29, consistindo adicionalmente em uma etapa do processo de recuperação de calor de escape em que o calor de escape é utilizado para no mínimo uma função selecionada entre o grupo consistindo em preaquecimento das entradas do processo de pré-tratamento de rápida expansão, bomba hidráulica térmica, e entradas térmicas de uma bomba de calefação de absorção como um meio para aumentar a pressão dos fluidos.

15 33. Solução de biomassa de acordo com a reivindicação 29, consistindo adicionalmente em um dispositivo de recuperação de calor de escape para recuperar energia térmica a partir do condensador do ciclo termodinâmico gerador de força em comunicação de fluidos com a solução de biomassa e em que a energia térmica é utilizada como no mínimo uma fonte
20 de energia térmica parcial para uma reação endotérmica.

34. Solução de biomassa de acordo com a reivindicação 29, em que o ciclo termodinâmico gerador de força consiste em um fluido de trabalho tendo no mínimo um primeiro fluido de trabalho W1 e um segundo fluido de trabalho W2.

25 35. Solução de biomassa de acordo com a reivindicação 34, em que o primeiro fluido de trabalho W1 e o segundo fluido de trabalho W2 são cada um individualmente selecionados entre o grupo consistindo em dióxido de carbono, amônia, metanol, etanol, butanol, e água.

30 36. Solução de biomassa de acordo com a reivindicação 29, em que o ciclo termodinâmico gerador de força é selecionado entre o grupo consistindo dos ciclos binários Organic Rankine, Goswami, Kalina, e Carnot.

37. Solução de biomassa consistindo em uma fração de proteí-

na, em que a fração de proteína é preferencialmente hidrolisada em peptídeos e aminoácidos de cadeia ramificada.

38. Solução de biomassa de acordo com a reivindicação 37, em que a fração de proteína hidrolisada em peptídeos e aminoácidos de cadeia ramificada consiste adicionalmente de aditivos de redução do amargor tendo tanto a capacidade para reduzir o sabor amargo dos peptídeos e aminoácidos livres, e aumentar a taxa de no mínimo uma reação selecionada entre o grupo consistindo em hidrólise de celulose, hidrólise de proteína, hidrólise de ligninacelulose, redução eletroquímica de subprodutos de conversão de biomassa incluindo dióxido de carbono, biodigestão eletroquímica, e oxidação eletroquímica de solução de biomassa.

39. Solução de biomassa de acordo com a reivindicação 38, em que os aditivos de redução do amargor incluem trealose, mediadores de transferência de elétrons, doadores de elétrons incluindo ácido láctico, íons minerais selecionados entre o grupo consistindo em cálcio, ferroso, cúprico, manganoso, e magnésio.

40. Solução de biomassa de acordo com a reivindicação 37, em que a solução de biomassa é uma matéria-prima selecionada entre o grupo consistindo em grão seco de destilador com solúveis, milho, capim, aveia, e arroz.

41. Solução de biomassa de acordo com a reivindicação 37, consistindo adicionalmente em um detector/controlador para manter a pressão através de uma membrana de microfiltração ou nanofiltração como um meio para isolar frações de proteína incluindo hidrolisados de proteína, aminoácidos, e peptídeos, em que a pressão através da membrana de microfiltração ou nanofiltração é um diferencial de pressão, e em que o diferencial de pressão é menor do que a pressão de operação da membrana de microfiltração ou nanofiltração máxima.

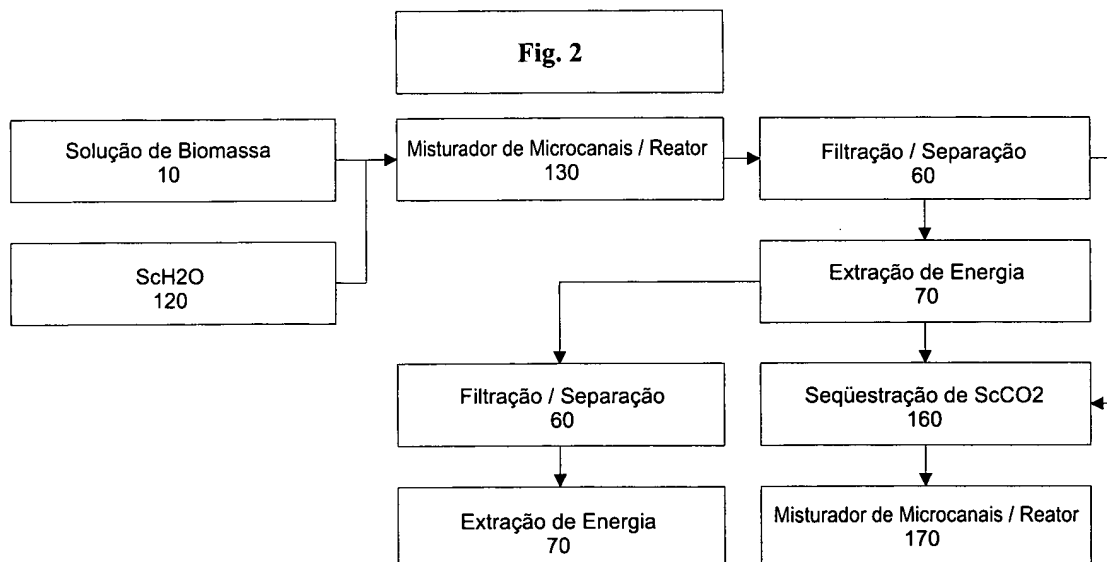
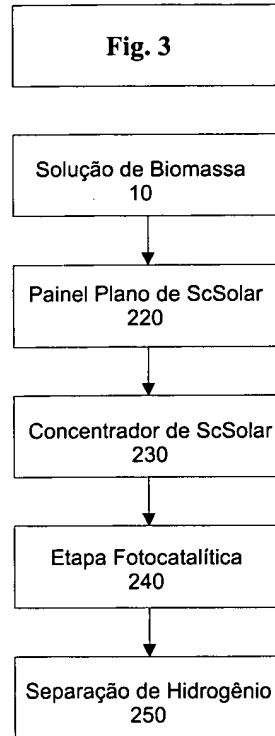
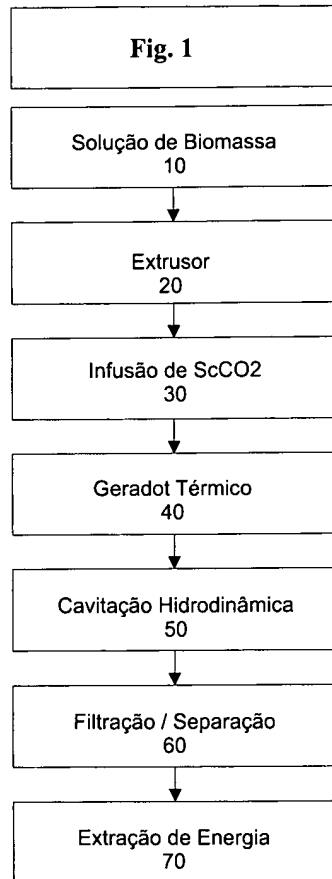


Fig. 4

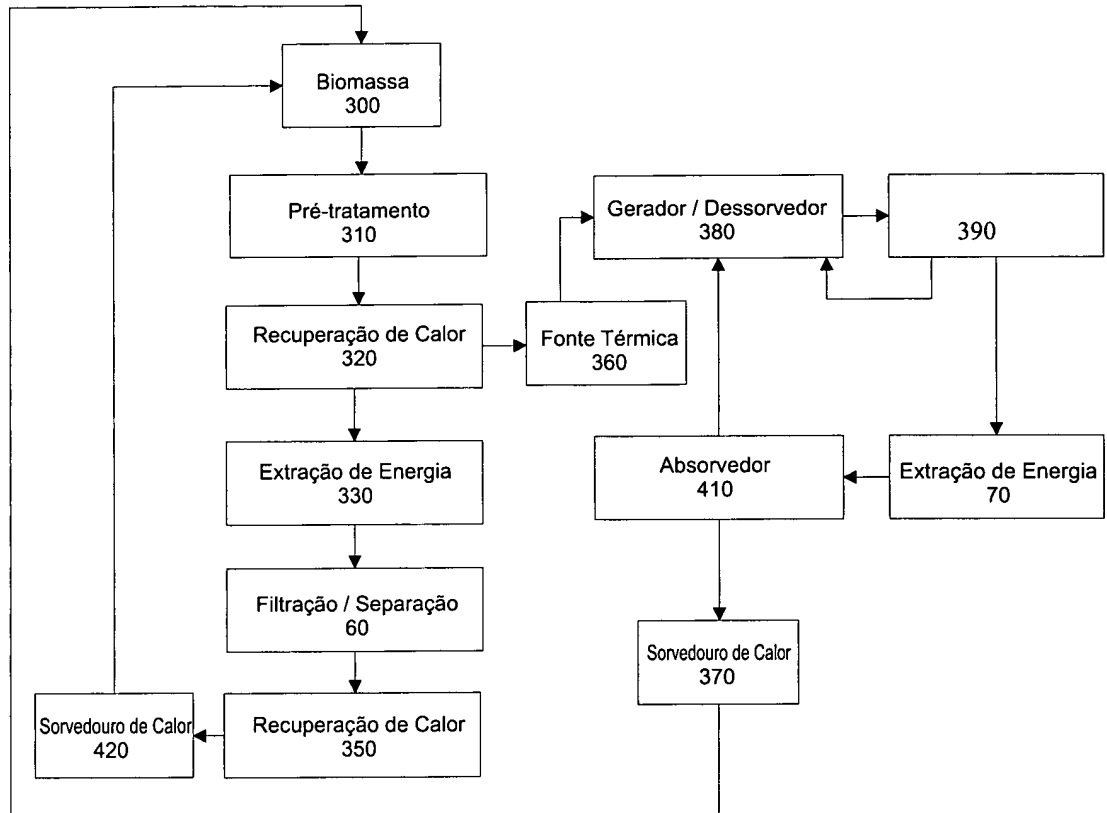
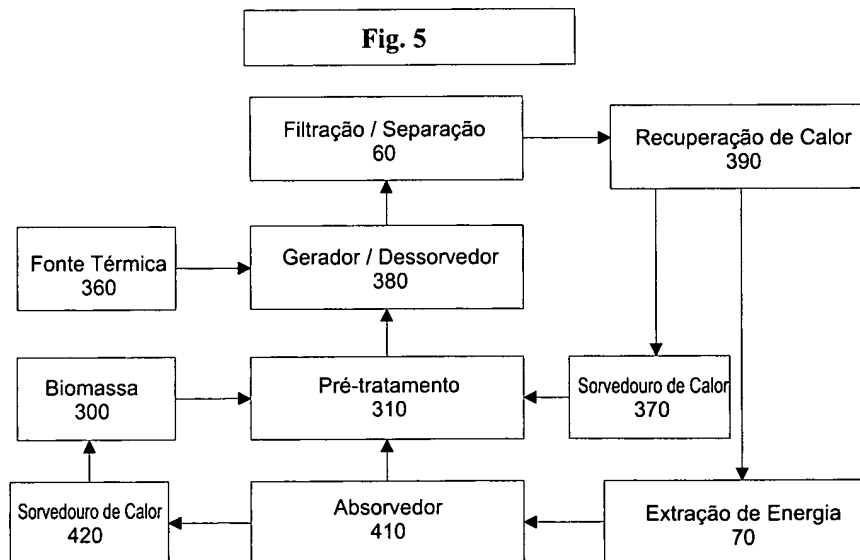


Fig. 5



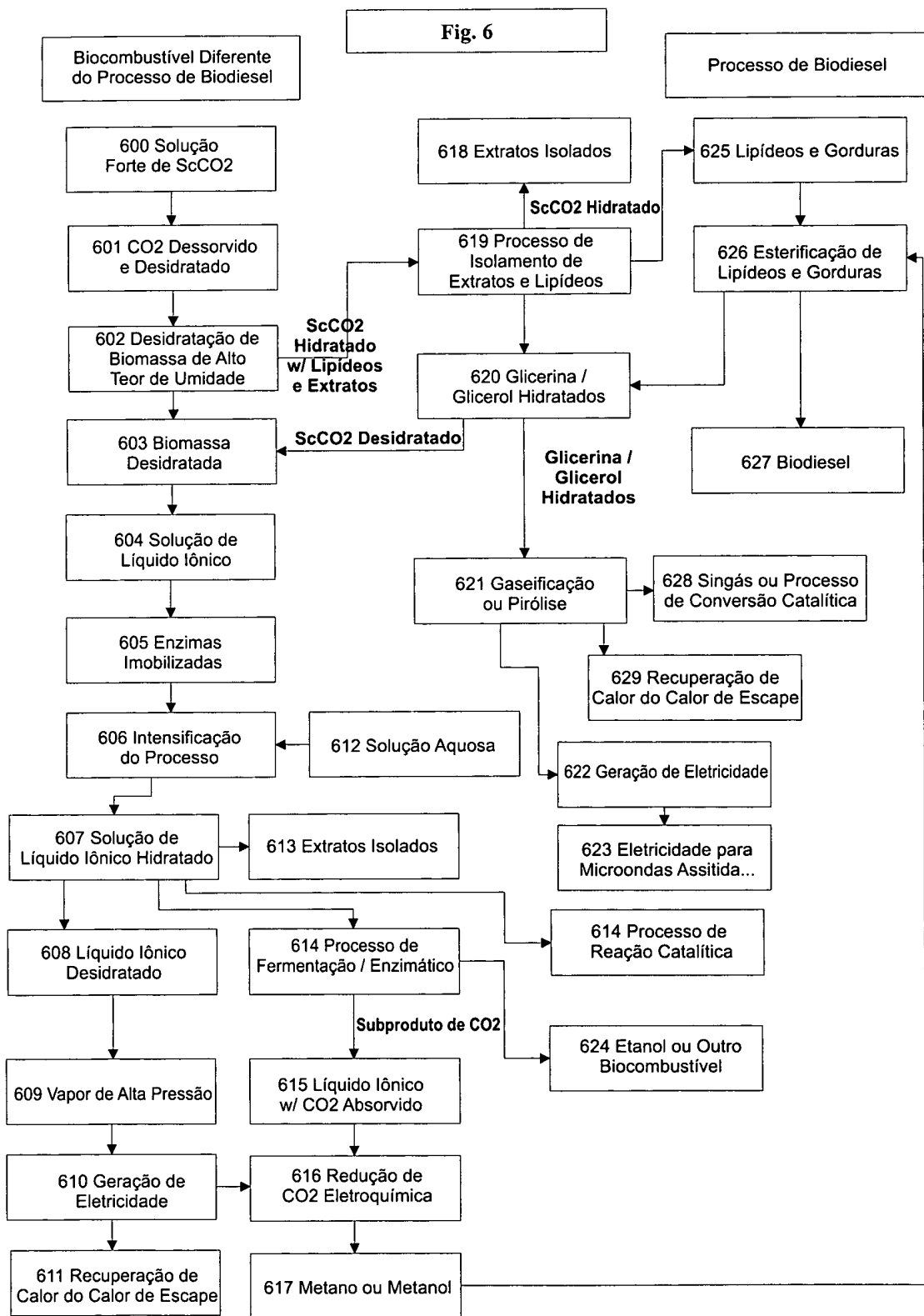


Fig. 7

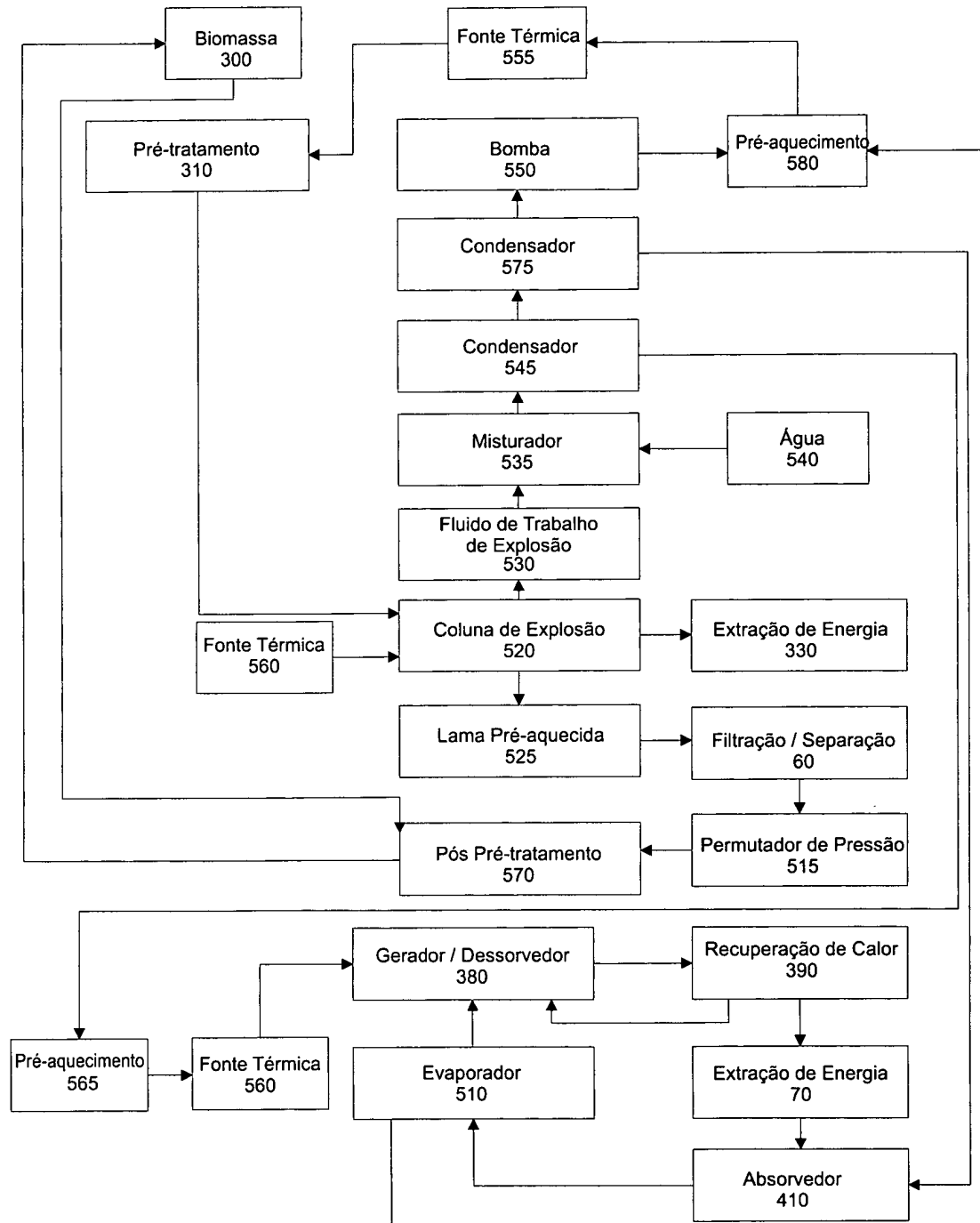


Fig. 8

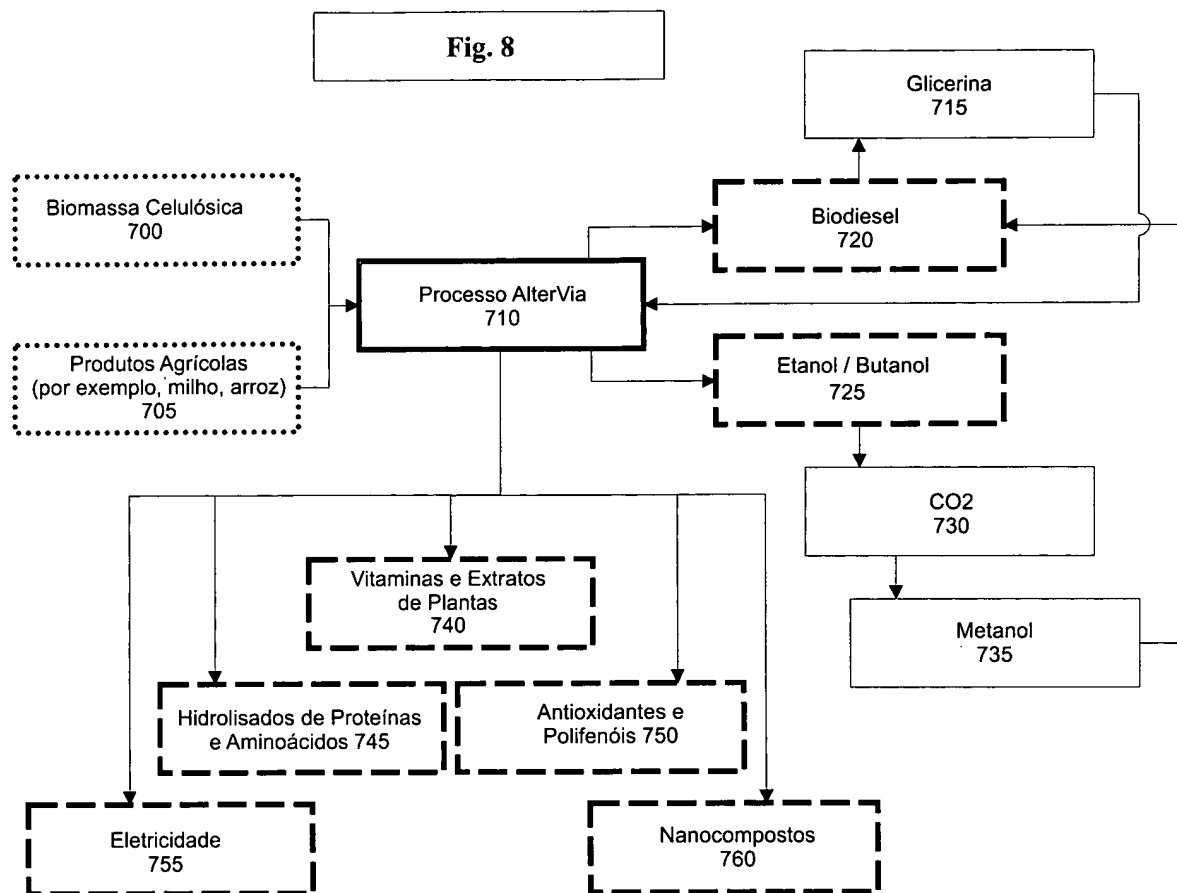
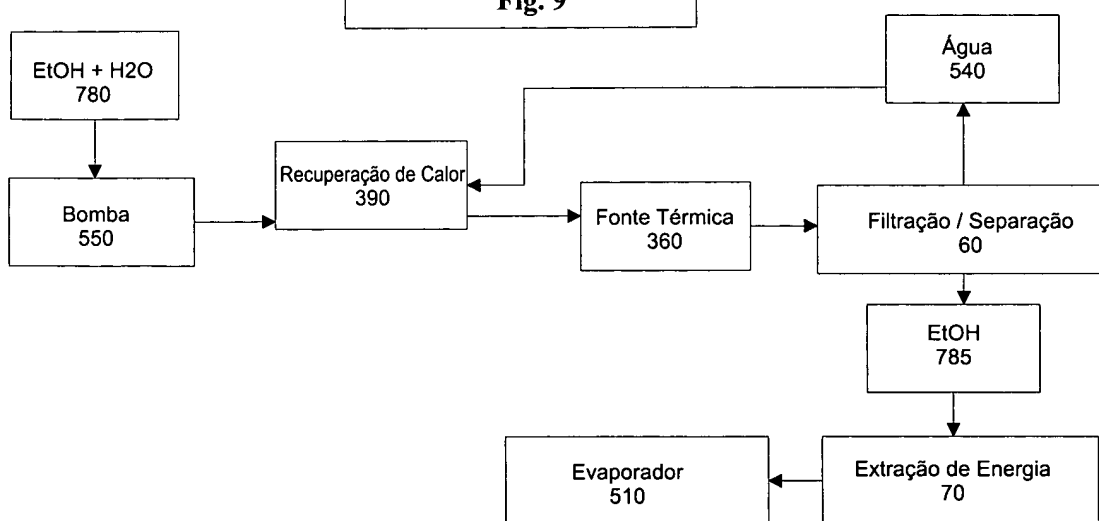


Fig. 9



RESUMO

Patente de Invenção: **"MÉTODOS DE SÍNTESE DE COMBUSTÍVEL DE BIOMASSA PARA EFICIÊNCIA DE ENERGIA AUMENTADA"**.

A presente invenção refere-se a um método de alta eficiência para sintetizar combustíveis de biomassa alavancando o impacto sinérgico de líquidos iônicos sobre tanto os aumentos significativos em pré-tratamento de biomassa quanto a utilização da combinação de líquidos iônicos e dióxido de carbono sob condições supercríticas para geração de energia. O uso estratégico de trocadores de calor, preferencialmente trocadores de calor de microcanais e reatores de microcanais adicionalmente aumentam a eficiência e a performance do sistema por extensiva recuperação de calor e a utilização direta da solução de biomassa como o fluido de trabalho de um ciclo termodinâmico.