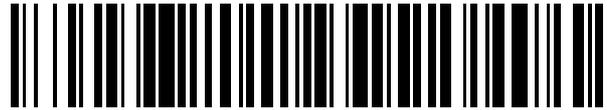


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 529 510**

51 Int. Cl.:

C10L 5/44 (2006.01)

A23K 1/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.08.2010 E 10814256 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.10.2014 EP 2411492**

54 Título: **Productos de biomasa densificada y pretratada y procedimientos de fabricación y uso de los mismos**

30 Prioridad:

24.08.2009 US 236403 P

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

20.02.2015

73 Titular/es:

**BOARD OF TRUSTEES OF MICHIGAN STATE UNIVERSITY (100.0%)
450 Administration Building
East Lansing, Michigan 48824-1046, US**

72 Inventor/es:

**DALE, BRUCE;
RITCHIE, BRYAN y
MARSHALL, DEREK**

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

ES 2 529 510 T3

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

DESCRIPCIÓN

Productos de biomasa densificada y pretratada y procedimientos de fabricación y uso de los mismos.

5 Antecedentes

Los biocombustibles primarios producidos hoy en día están basados en maíz y otros granos, biodiesel transesterificado a partir de cultivos de semillas oleaginosas, tales como soja y grasas animales. La producción de etanol a partir de granos es actualmente el pilar de la industria del etanol. Sin embargo, cada vez más hay una
10 demanda de biocombustibles basados en productos celulósicos. Los inventores reconocen la necesidad de proveer económicamente productos de biomasa densificada y pretratada para su uso en una diversidad de aplicaciones.

El documento US 2008/256851 desvela gránulos de biomasa densificada fabricados a partir de fibras de paja sin ningún aglutinante añadido.

15

Resumen

En una realización, se proporciona un producto, como se especifica en la reivindicación 1, que comprende al menos un particulado de biomasa densificada que no tiene ningún aglutinante añadido y consiste en una pluralidad de fibras
20 de biomasa vegetal pretratada con amoníaco, en el que dicho particulado de biomasa densificada tiene una superficie externa sustancialmente lisa y no escamosa, y en el que al menos algunas de dichas fibras contienen del 1% al 2% de amoníaco tras el pretratamiento, y en el que dichas fibras de biomasa comprenden lignina y/o hemicelulosa superficial que proporcionan un grado de pegajosidad en las mismas.

25 El al menos un particulado de biomasa densificada que no tienen ningún aglutinante añadido tiene un aumento de la resistencia a la deformación, un aumento de la dureza, un aumento de la resistencia a la degradación, una mejor vida útil, o una combinación de los mismos, en comparación con un particulado de biomasa densificada que contiene aglutinante. En una realización, el producto novedoso es más capaz de resistir la tensión y probablemente es menos frágil en comparación con un particulado de biomasa densificada que contiene aglutinante.

30

El producto novedoso descrito en el presente documento es más duro, tal como al menos un 21% más duro, con al menos 20% menos de variabilidad de la dureza que un particulado de biomasa densificada que contiene aglutinante.

Los productos novedosos descritos en el presente documento pueden tener cualquier forma y tamaño adecuados,
35 incluyendo, por ejemplo, sustancialmente rectangular o sustancialmente cilíndrica.

Cada una de la pluralidad de fibras de biomasa vegetal pretratada con amoníaco puede recubrirse completamente con lignina. Al menos algunas de la pluralidad de fibras de biomasa pretratada con amoníaco también pueden estar recubiertas con hemicelulosa. En una realización, la mayor parte de la pluralidad de fibras de biomasa vegetal
40 pretratada con amoníaco también puede estar recubierta con hemicelulosa. En una realización, sustancialmente toda la pluralidad de fibras de biomasa vegetal pretratada con amoníaco también está recubierta con hemicelulosa, de tal forma que las hemicelulosas y la lignina parecen llegar a la superficie en un "paquete" en lugar de cómo componentes separados.

45 Puede usarse cualquier biomasa vegetal adecuada para producir los productos novedosos descritos en el presente documento, incluyendo rastrojo de maíz, pasto varilla, pino y/o pasto de pradera.

El producto novedoso descrito en el presente documento tiene una mejor vida útil, una mejor resistencia a la degradación, mejor fluidez, y mayor densidad aparente en comparación con el particulado de biomasa densificada
50 que contiene aglutinante.

En una realización, se proporciona un producto envasado, como se especifica en la reivindicación 6, que comprende un recipiente; y una cantidad de particulados de biomasa densificada que no tienen aglutinante añadido y situada dentro del recipiente. El recipiente puede ser un recipiente rígido o una bolsa flexible.

55

En una realización, se proporciona un proceso integrado, como se especifica en la reivindicación 7, que comprende someter una cantidad de fibras de biomasa a un pretratamiento con amoníaco para hacer que al menos una porción de lignina y/o hemicelulosa contenida dentro de cada fibra se desplace a una superficie externa de cada fibra para producir una cantidad de fibras de biomasa vegetal pegajosas pretratadas, en el que al menos algunas de dichas
60 fibras contienen del 1% al 2% de amoníaco tras el pretratamiento, y densificar la cantidad de fibras de biomasa pegajosas pretratadas para producir uno o más particulados de biomasa densificada, en el que dichas fibras de biomasa se densifican sin usar aglutinante añadido. El pretratamiento con amoníaco hace que al menos una porción de hemicelulosa contenida dentro de cada fibra se mueva a la superficie externa de cada fibra. El tratamiento con

5 fibras contienen del 1% al 2% de amoníaco tras el pretratamiento, y densificar la cantidad de fibras de biomasa pegajosas pretratadas para producir uno o más particulados de biomasa densificada, en el que dichas fibras de biomasa se densifican sin usar aglutinante añadido. El pretratamiento con amoníaco hace que al menos una porción de hemicelulosa contenida dentro de cada fibra se mueva a la superficie externa de cada fibra. El tratamiento con amoníaco puede ser un tratamiento de expansión de fibras por amoníaco (AFEX), tal como un tratamiento AFEX condensado.

10 Los gránulos resultantes son útiles en una diversidad de aplicaciones, incluyendo alimentación animal, conversión química, aplicaciones bioquímicas, aplicaciones de generación de electricidad (por ejemplo, para la quema en calderas, estufa de quema de biomasa, y similares), y como un componente en materiales sólidos, tales como tableros de partículas y materiales de construcción de fibra extruída.

Breve Descripción de los Dibujos

- 15 La figura 1 comprende una imagen que muestra rastrojo de maíz pretratado por AFEX (AFEX-CS), paja de maíz pretratado por AFEX (AFEX-SG), gránulos AFEX-CS y gránulos AFEX-SG en realizaciones de la presente invención.
- 20 La figura 2 comprende una imagen de un gránulo no AFEX-CS que contiene aglutinante y un gránulo AFEX-CS en una realización de la presente invención.
- 25 Las figuras 3A-3E son imágenes tomadas en diversos momentos de tres muestras de biomasa, incluyendo AFEX-CS, gránulos AFEX-CS y gránulos AFEX-CS empapados en realizaciones de la presente invención.
- La figura 4 es un gráfico que muestra el % de conversión de glucano frente a biomasa a las 6 h, 24 h y 72 h para las muestras de biomasa mostradas en las figuras 3C-3E en realizaciones de la presente invención.
- La figura 5 es un gráfico que muestra el % de conversión de xilano frente a biomasa a las 6 h, 24 h y 72 h para las muestras de biomasa mostradas en las figuras 3C-3E en realizaciones de la presente invención.

Descripción Detallada

30 En la siguiente descripción detallada de las realizaciones de la invención, se describen realizaciones con suficiente detalle para permitir a los expertos en la técnica practicarlas.

La Descripción Detallada que sigue comienza con una sección de definiciones seguida de una breve descripción de biomasa celulósica, una descripción de las realizaciones, una sección de ejemplos y una breve conclusión.

35 Definiciones

- 40 Los términos "**biocombustible**" o "**biomasa**" como se usan en el presente documento, se refieren en general a materia orgánica cosechada o recogida como una fuente de energía. Los biocombustibles se obtienen originalmente a partir del proceso de la fotosíntesis y, por lo tanto, puede considerarse una fuente de energía solar. Un biocombustible es un combustible sólido, líquido o gaseoso renovable obtenido a partir de material biológico relativamente "recientemente" muerto, es decir, "biomasa", que se distingue de los combustibles fósiles, que se obtienen a partir de material biológico muerto desde hace tiempo y no son renovables. Generalmente, se considera que hay tres tipos de biocombustibles, concretamente, los biocombustibles agrícolas (que se definen a continuación), los biocombustibles de residuos municipales (basura residencial y comercial ligera o desechos, eliminando la mayoría de los materiales reciclables, tales como vidrio y metal) y los biocombustibles forestales (por ejemplo, los árboles, los residuos o las corrientes de subproductos de productos de madera, fibra de madera, industrias de celulosa y papel). La biomasa puede estar adicionalmente en forma de biomasa sólida, biomasa líquida o biomasa gaseosa.
- 50 La expresión "biocombustible agrícola", como se usa en el presente documento, se refiere a un biocombustible obtenido a partir de cultivos agrícolas, residuos de cosechas, residuos de instalaciones de procesamiento de grano (por ejemplo, trigo/cáscaras de avena, finos de maíz/frijol, o materiales que no cumplen con las especificaciones, etc.), residuos de instalaciones de producción ganadera (por ejemplo, estiércol, cadáveres, etc.), residuos de instalaciones de procesamiento de ganado (por ejemplo, partes indeseables, corrientes de limpieza, materiales contaminados, etc.), residuos de instalaciones de procesamiento de alimentos (por ejemplo, los residuos separados de corrientes tales como grasa, manteca, tallos, cáscaras, residuos de procesos intermedios, corrientes de enjuague/limpieza, etc.), subproductos de instalaciones agrícolas de valor agregado (por ejemplo, granos húmedos de destilería (DWG) y el jarabe de las instalaciones de producción de etanol, etc.), y similares. Los ejemplos de las industrias ganaderas incluyen instalaciones de procesamiento de carne de res, cerdo, pavo, pollo, huevo y lácteos.

La biomasa vegetal incluye adicionalmente, pero sin limitación, cultivos energéticos leñosos, desechos y residuos de la madera, tales como árboles, incluyendo árboles frutales, tales como árboles frutales, (por ejemplo, manzanos, naranjos, etc.), rastrojos de bosques de coníferas, desechos de corcho, aserrín, corrientes de desechos de la industria del papel y celulosa, fibra de madera, y similares. Además los cultivos gramíneos, tales como diversos hierbas de pradera, incluyendo pasto de pradera, pasto varilla, tallo azul gigante, tallo azul pequeño, *Bouteloua curtipendula*, y similares, tienen el potencial de producirse a gran escala como fuentes de biomasa vegetal adicionales. Para las zonas urbanas, la materia prima de biomasa vegetal potencial incluye desechos de jardín (por ejemplo, recortes de césped, hojas, recortes de árboles, maleza, etc.) y tratamiento de residuos vegetales. La biomasa vegetal se conoce por ser la forma más frecuente de carbohidratos disponibles en la naturaleza y el rastrojo de maíz es actualmente la mayor fuente de biomasa vegetal fácilmente disponible en Estados Unidos.

La expresión "etapa de pretratamiento" como se usa en el presente documento, se refiere a cualquier etapa destinada a modificar la biomasa nativa para que pueda convertirse más eficiente y económicamente en compuestos reactivos químicos intermedios, tales como azúcares, ácidos orgánicos, etc., que después pueden procesarse para dar una diversidad de productos de valor añadido, tal como etanol. Los procedimientos de pretratamiento pueden utilizar ácidos de concentraciones variables (incluyendo ácidos sulfúricos, ácidos clorhídricos, ácidos orgánicos, etc.) y/u otros componentes, tales como amoníaco, amonio, cal, y similares. Los procedimientos de pretratamiento, pueden utilizar adicionalmente o como alternativa, tratamientos hidrotérmicos, incluyendo agua, calor, vapor o vapor a presión. El pretratamiento puede ocurrir o desplegarse en diversos tipos de recipientes, reactores, tuberías, flujo a través de celdas y similares. Muchos procedimientos de pretratamiento causarán la hidrólisis de la hemicelulosa en pentosa azúcares.

La expresión "**densidad aparente**" como se usa en el presente documento, se refiere a la masa o peso seco de una cantidad de partículas o particulados (gránulos y otros sólidos "divididos") divididos por el volumen total que ocupan (masa/volumen). Por lo tanto, la densidad aparente no es una propiedad intrínseca de las partículas, ya que puede modificarse cuando las partículas se someten a movimiento a partir de una fuente externa. La medición del volumen es una combinación del volumen de partículas (que incluye el volumen de poro interno de una partícula) y el volumen en vacío intra-partícula. Densidad aparente = densidad intrínseca (de cada partícula) x (1 - fracción en vacío). Por lo tanto, para una densidad de partícula intrínseca dada, la densidad aparente depende únicamente de la fracción en vacío, que es variable.

La expresión "contenido de humedad" como se usa en el presente documento, se refiere a la humedad porcentual de la biomasa. El contenido de humedad se calcula en gramos de agua por gramo de biomasa húmeda (la materia seca de biomasa más el agua) por el 100%.

La expresión pretratamiento por "explosión de fibras por amoníaco" o "expansión de fibras por amoníaco" (en lo sucesivo en el presente documento "AFEX") como se usa en el presente documento, se refiere a un proceso para el pretratamiento de la biomasa con amoníaco para solubilizar la lignina volver a depositarla de entre las paredes celulares vegetales a la superficie de la biomasa. Un pretratamiento AFEX interrumpe la matriz lignocelulósica, modificando así la estructura de la lignina, hidrolizando parcialmente la hemicelulosa, y aumentando la accesibilidad de la celulosa y la hemicelulosa restante a la degradación enzimática posterior. La lignina es un impedimento principal para la hidrólisis enzimática de la biomasa nativa, y la eliminación o transformación de la lignina es un mecanismo sospechoso de varias de las tecnologías de pretratamiento principales, incluyendo AFEX. Sin embargo, a diferencia de muchos otros pretratamientos, las temperaturas más bajas y las condiciones no ácidas del proceso AFEX reducen la conversión de la lignina y los azúcares en productos aromáticos de peso molecular inferior, furfural, hidroximetil furfural, y ácidos orgánicos que podrían afectar negativamente a la actividad microbiana. El proceso AFEX expande e hincha adicionalmente las fibras de celulosa y rompe adicionalmente la hemicelulosa amorfa en la biomasa lignocelulósica. Estos cambios estructurales abren la estructura de la pared celular vegetal que permite una conversión más eficiente y completa de la biomasa lignocelulósica en productos de valor añadido, conservando al mismo tiempo el valor nutritivo y la composición del material.

La expresión "**pretratamiento AFEX condensado**" como se usa en el presente documento, se refiere a un pretratamiento AFEX como se define en el presente documento, que usa amoníaco gaseoso en lugar de amoníaco líquido. Permite que el gas amoníaco caliente se condense directamente sobre la biomasa más fría, la biomasa se calienta rápidamente y el amoníaco y la biomasa entran en contacto estrecho.

La expresión "**aglutinante añadido**" como se usa en el presente documento, se refiere a sustancias naturales o sintéticas o formas de energía añadidas o aplicadas a la biomasa suelta para mejorar la estabilidad y la calidad de un particulado de biomasa, que consiste en una pluralidad de fibras de biomasa sueltas comprimidas para formar un único producto particulado, tal como un gránulo. Los ejemplos de aglutinantes comúnmente añadidos incluyen calor, vapor, agua, aire, almidón de maíz, compuestos de lignina, lignita, café molido, savia, brea, polímeros, sales, ácidos, bases, molasas, compuestos orgánicos, urea y alquitrán. También se usan aditivos de especialización para mejorar la adhesión y otras propiedades de los gránulos, tales como color, sabor, estabilidad del pH, y resistencia al agua.

Puede añadirse un aglutinante a la biomasa en cualquier momento antes, durante o después de un proceso de granulación. La cantidad de aglutinante añadido puede variar dependiendo del sustrato que se densifica. Típicamente, la cantidad de aglutinante añadido es de aproximadamente una a diez libras por tonelada de biomasa suelta. El aglutinante añadido en forma de energía añadida está típicamente en forma de calor convectivo o
 5 conducido en el intervalo de 90 °C a 160 °C, aunque también puede usarse calor radiado para el mismo fin. El calor puede añadirse absolutamente o puede ser resultado del calor de la fricción desarrollado en el equipo de granulación durante la operación.

El término "**particulado**" como se define en el presente documento, se refiere a la biomasa sólida dividible en
 10 piezas separadas, que pueden variar de partículas microscópicas pequeñas (mayores que los polvos) hasta objetos mayores, tales como bloques, o mayores, tales como fardos de heno o mayores, con cualquier masa adecuada. La geometría específica y la masa dependerán de una diversidad de factores, incluyendo el tipo de biomasa usada, la cantidad de compresión usada para crear el particulado, la longitud deseada del particulado, y el uso final particular.

15 El término "**fluidez**" como se usa en el presente documento, se refiere a la capacidad de los particulados para salir de un recipiente usando únicamente la fuerza de gravedad. Un producto que tiene una fluidez aumentada, por lo tanto, saldrá del recipiente a una velocidad mayor en comparación con un producto que tiene una fluidez inferior.

Conversión de la Biomasa en Alcohol

20 Casi todas las formas de biomasa lignocelulósica, es decir, la biomasa vegetal, tales como monocotiledóneas, comprenden tres fracciones químicas principales: hemicelulosa, celulosa y lignina. La hemicelulosa es un polímero de cadenas cortas, muy ramificado de azúcares de pentosa la mayoría con cinco carbonos (xilosa y arabinosa), y en menor medida, los azúcares de hexosa de seis carbonos (galactosa, glucosa y mañosa). Las dicotiledóneas, por
 25 otro lado, tienen un alto contenido de pectato y/o pectina, que es un polímero de ácido glucurónico con enlaces alfa. El pectato puede "decorarse" con azúcares manosa o ramnosa, también). Estos azúcares están altamente sustituidos con ácido acético.

Debido a su estructura ramificada, la hemicelulosa es amorfa y relativamente fácil de hidrolizar (degradación o
 30 ruptura) a sus azúcares constituyentes por la enzima o diluir el tratamiento con ácido. La celulosa es un polímero lineal de glucosa en azúcares, al igual que el almidón, que es el sustrato principal del grano de maíz en las plantas de etanol de grano seco y de molido en húmedo. Sin embargo, a diferencia del almidón, los azúcares de glucosa de celulosa están unidos por enlaces β -glucosídicos que permiten a la celulosa formar cadenas lineales estrechamente asociadas. Debido al alto grado de enlaces de hidrógeno que pueden ocurrir entre las cadenas de celulosa, la
 35 celulosa forma una estructura rígida cristalina que es muy estable y mucho más resistentes a la hidrólisis por ataque químico o enzimático que los polímeros de almidón o hemicelulosa. La lignina, que es un polímero de moléculas fenólicas, proporciona integridad estructural a las plantas, y se mantiene como material residual después de que los azúcares de la biomasa vegetal se ha fermentado para dar etanol. La lignina es un subproducto de la producción de alcohol y se considera un combustible sólido de primera calidad debido a su nulo contenido de azufre y su valor
 40 calorífico, que es casi el del carbón sub-bituminoso.

Los intervalos típicos de concentraciones de hemicelulosa, celulosa y lignina en plantas se muestran en http://www1.eere.energy.gov/biomass/feedstock_databases.html. Típicamente, la celulosa constituye del 30 al 50%
 45 de los residuos procedentes de fuentes agrícolas, municipales y forestales. Mientras que la celulosa es más difícil de convertir en etanol que la hemicelulosa, son los polímeros de azúcar de hemicelulosa los que pueden hidrolizarse más fácilmente en sus azúcares de componentes individuales para la fermentación posterior en etanol. Aunque los azúcares de hemicelulosa representan el fruto "maduro" para la conversión en etanol, el contenido sustancialmente mayor de celulosa representa el mayor potencial para maximizar los rendimientos de alcohol, tales como etanol, sobre una base por tonelada de biomasa vegetal.

50 Como se ha apreciado anteriormente, la fracción de hemicelulosa de la biomasa contiene azúcares de hexosa y pentosa, mientras que la fracción de celulosa contiene glucosa. En las operaciones del pretratamiento AFEX actuales, se obtienen únicamente conversiones de hemicelulosa limitadas. Se conoce adicionalmente que de los azúcares extraídos, aproximadamente del 30 al 35% es xilosa y aproximadamente del 35 al 40% es glucosa (la
 55 mayor parte de los cuales se convierte actualmente únicamente en las etapas posteriores al pretratamiento). Las conversiones globales, así como los rendimientos del etanol generales, variarán dependiendo de varios factores, tales como el tipo de biomasa, el tipo de pretratamiento, y así sucesivamente.

Los procedimientos convencionales usados para convertir la biomasa en alcohol incluyen procesos que emplean un
 60 pretratamiento de hidrólisis de ácido concentrado, un pretratamiento de hidrólisis de ácido en dos etapas, así como los procesos que emplean cualquier pretratamiento conocido convencional, tales como pretratamientos hidrotérmicos o químicos seguidos de hidrólisis enzimática (es decir, la hidrólisis catalizada con enzimas) o hidrólisis enzimática y sacarificación simultáneas. Dichos procedimientos de pretratamiento pueden incluir, pero sin limitación,

hidrólisis ácida diluida, procedimientos a base de agua caliente a alta presión, es decir, tratamientos hidrotérmicos, tal como una explosión de vapor y extracción acuosa de agua caliente, sistemas de reactores (por ejemplo, por lotes, de flujo continuo, de flujo inverso, flujo directo, y similares), AFEX, percolación de amoníaco reciclado (ARP), tratamiento con cal y un tratamiento basado en el pH.

5

Varios de estos procedimientos generan casi la hidrólisis completas de la fracción de hemicelulosa para recuperar de manera eficiente los altos rendimientos de los azúcares de pentosa solubles. Esto también facilita la eliminación física de la hemicelulosa y la lignina circundante, exponiendo así la celulosa a un procesamiento posterior. Sin embargo, la mayoría, si no todos, los procedimientos de pretratamiento no hidrolizan significativamente la fracción de celulosa de la biomasa.

10

Descripción de las Realizaciones

Procedimientos de Pretratamiento

15

En una realización, se usa un pretratamiento de procedimiento de expansión (explosión) de fibras por amoníaco (AFEX) como se define en el presente documento. Véanse también, por ejemplo, las Patentes de Estados Unidos N° 6.106.888 ('888), 6.176.176 ('176), 5.037.663 ('663), y 4.600.590 ('590).

20 En una realización, la biomasa se calienta a una temperatura de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 100 °C en presencia de amoníaco concentrado. Véase, por ejemplo, Dale, B.E. y col., 2004, Pretreatment of corn stover using ammonia fiber expansion (AFEX), Applied Biochem, Biotechnol. 115: 951-963, que se incorpora en el presente documento por referencia en su totalidad. Una caída rápida de la presión causa entonces una ruptura física de la estructura de la biomasa, exponiendo las fibras de celulosa y hemicelulosa, sin la degradación de azúcar extrema habitual en muchos tratamientos.

25

Casi todo el amoníaco puede recuperarse y usarse de nuevo mientras que el amoníaco resultante sirve como fuente de nitrógeno para microbios en fermentación. Como se usa en el presente documento, del uno (1) al dos (2) por ciento en peso de amoníaco permanece en la biomasa pretratada.

30

Adicionalmente, puesto que no hay corriente de lavado en el proceso, la recuperación de materia seca tras un tratamiento AFEX es básicamente cuantitativa. Esto se debe a que AFEX es básicamente un proceso seco a seco.

35 La biomasa tratada por AFEX también es estable durante mayores periodos (por ejemplo, hasta al menos un año) que la biomasa no tratada con AFEX y puede suministrarse en cargas de sólidos muy elevadas (tal como al menos aproximadamente el 40%) en procesos de hidrólisis enzimática o fermentación en comparación con ácido diluido u otros pretratamientos acuosos que no pueden exceder fácilmente el 20% de sólidos.

40 La celulosa y la hemicelulosa también se conservan bien en un proceso AFEX, mostrando poca degradación. Como tal, no hay necesidad de neutralización antes de la hidrólisis enzimática de la biomasa tratada por AFEX. La hidrólisis enzimática de biomasa tratada por AFEX también produce corrientes de azúcar limpias para una fermentación posterior.

45 También se han identificado y cuantificado productos de degradación de biomasa tratada por AFEX. Un estudio de este tipo comparó rastrojo de maíz pretratado por AFEX y ácido usando técnicas por LC-MS/GC-MS. En la carga de alimentación pretratada con ácido, se detectaron más de 40 compuestos principales, incluyendo ácidos orgánicos, furanos, compuestos aromáticos, fenólicos, amidas y oligosacáridos. El pretratamiento AFEX realizado en condiciones alcalinas leves produjo muy poco ácido acético, HMF y furfural. Véanse Dale, B.E. y col., 2004, *supra*, y Dale, B.E. y col., 2005b, Pretreatment of Switchgrass Using Ammonia Fiber Expansion (AFEX), Applied Biochemistry and Biotechnology. Vol. 121-124. págs. 1133-1142. Véase también Dale, B.E. y col., 2005a. Optimization of the Ammonia Fiber Explosion (AFEX) Treatment Parameters for Enzymatic Hydrolysis of Corn Stover, Bioresource Technology. Vol. 96, págs. 2014-2018.

50

55 En una realización, se usa un proceso de pretratamiento AFEX modificado como se describe en el Ejemplo 1. En este procedimiento, se usa amoníaco gaseoso que condensa en la propia biomasa.

60 En una realización, las condiciones de pretratamiento AFEX se optimizan para un tipo de biomasa particular. Dichas condiciones incluyen carga de amoníaco, contenido de humedad de la biomasa, temperatura y tiempo de permanencia. En una realización, se somete rastrojo de maíz a un pretratamiento AFEX a una temperatura de aproximadamente 90 °C, relación de amoníaco:masa de rastrojo de maíz seco de 1:1, contenido de humedad del rastrojo de maíz del 60% (base de peso seco, (dwb)), y tiempo de permanencia (mantenimiento a la temperatura diana), de cinco (5) min. En una realización, se somete el pasto varilla a un pretratamiento AFEX a una temperatura de aproximadamente 100 °C, carga de amoníaco de 1:1 kg de amoníaco:kg de materia seca, y un contenido de

humedad al 80% (dwb) en cinco (5) min de tiempo de permanencia.

Los resultados de la hidrólisis de muestras tratadas por AFEX y no tratadas muestran una conversión de glucano del 93% frente al 16%, respectivamente. Se midió que el rendimiento del etanol del paso varilla tratado por AFEX optimizado era de aproximadamente 0,2 g de etanol/g de biomasa seca, que es 2,5 veces más que el de la muestra no tratada. Véase Dale, B.E. y col., 2005b, *supra*.

En una realización, se obtiene aproximadamente un 98% del rendimiento de glucosa teórico durante la hidrólisis enzimática de un rastrojo de maíz tratado por AFEX usando 60 unidades de papel filtro (FPU) de enzima celulasa/g de glucano (equivalente a 22 FPU/g de rastrojo de maíz seco).

Se ha demostrado que el rendimiento del etanol aumenta en hasta 2,2 veces sobre el de una muestra no tratada. En una realización, las cargas enzimáticas inferiores de 15 y 7,5 FPU/g de glucano no afectan significativamente al rendimiento de la glucosa, en comparación con 60 FPU. En esta realización, las diferencias entre los efectos a diferentes niveles enzimáticos disminuyeron según aumentó la temperatura de tratamiento. Véanse, por ejemplo, Dale, B.E. y col., 2004, *supra*; y Dale, B.E. y col., 2004, *supra*.

También se analizan las condiciones de pretratamiento AFEX óptimas para la hidrólisis y la fermentación de pasto varilla y rastrojo de maíz en Dale, B.E. y col., 2004, *supra*; Dale, B.E. y co., 2005b, *supra*; y Dale, B.E. y col., 2005b, *supra*.

En una realización, se usa un tratamiento AFEX modificado con cargas de amoniaco significativamente reducidas y concentraciones requeridas inferiores de amoniaco. Véanse Elizabeth (Newton) Sendich, y col., Recent process improvements for the ammonia fiber expansion (AFEX) process and resulting reductions in minimum ethanol selling price, 2008, Bioresource Technology 99: 8429-8435 y la Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos N° 2008/000873 de Dale, B.E.

En una realización, se usa vapor como un pretratamiento en lugar, o además de, un tratamiento AFEX. Sin embargo, el vapor tiende a reducir la disponibilidad de azúcares, reduciendo de este modo la calidad general del alimento animal. No obstante, el vapor sigue siendo una realización opcional viable para el pretratamiento. Cuando la biomasa se granula, típicamente los propios gránulos se calientan. Adicionalmente, con frecuencia se añade agua para llevar a la biomasa hasta un contenido de humedad deseado, tal como entre aproximadamente el 10 y el 20%, tal como aproximadamente el 12 y el 18%, tal como aproximadamente $15\% \pm 1\%$. Como tal, el vapor típicamente se desarrolla antes de y durante un pretratamiento AFEX de todos modos. La adición de más cantidad de vapor puede permitir que el agua se distribuya de forma uniforme a través del gránulo. Cuando el proceso de granulación está completo, el vapor se eliminará por evaporación y dejará un gránulo que está lo suficientemente seco, es decir, típicamente aproximadamente del cinco (5) al 20% de humedad.

Aunque también puede usarse una base no volátil, tal como hidróxido sódico, para desplazar la lignina a la superficie, el hidróxido sódico que queda después de la evaporación puede tener un impacto negativo en la aplicación adicional del material tratado, tal como para alimento animal y otras aplicaciones.

Proceso de Densificación

Debido a temperaturas que alcanzan la temperatura de transición vítrea de los oligómeros en la fibra (por ejemplo, lignina, hemicelulosas), los pretratamientos, tal como AFEX (y/o vapor), también transfiere estos oligómeros (principalmente lignina), y en algunas realizaciones, una cantidad de hemicelulosa, a la superficie. Una vez en la superficie, la lignina y la hemicelulosa están pegajosas. De forma sorprendente, estos oligómeros (lignina o lignina y hemicelulosa) contienen una pegajosidad suficiente para proporcionar propiedades al menos comparables a un aglutinante añadido (como se define el término en el presente documento). Como tal, los inventores han descubierto que no hay necesidad de curar la biomasa pretratada (por ejemplo con calor) antes de su formación en gránulos. Adicionalmente, sorprendente e inesperado es el descubrimiento de que no hay necesidad de añadir aglutinante en forma alguna para producir gránulos que tengan propiedades al menos tan buenas como, si no mejores, que los gránulos convencionales que contienen aglutinante. La capacidad de omitir la etapa de añadir curado y/o añadir unión proporciona adicionalmente un ahorro significativo en el coste durante la producción, lo que conduce a un producto que no sólo es respetuoso con el medio ambiente, sino altamente económico y transportable, incluyendo el transporte por medios convencionales.

En una realización, el dispositivo de densificación utiliza un sistema de dentado de engranaje para comprimir la biomasa a través de un canal de disminución gradual entre dientes de engranaje adyacentes. Este dispositivo de densificación funciona a temperaturas inferiores a 60 °C. (Véase el Ejemplo 2). En una realización, el consumo de energía se minimiza y las características físicas y de procesamiento corriente abajo se optimizan.

En una realización, se usa un dispositivo de granulación alternativo para formar gránulos con forma cilíndrica más convencionales (Véase el Ejemplo 4).

Proceso de Pretratamiento y Densificación Integrado Novedoso

5 En una realización, se proporciona un proceso de pretratamiento y densificación de biomasa integrado. En una realización particular, se usa un tratamiento de expansión de fibras por amoníaco (AFEX) junto con un proceso de compactación para producir particulados de biomasa densificada (en lo sucesivo en el presente documento denominados "gránulos"), en un proceso que no requiere ningún aglutinante añadido.

10 En una realización, los gránulos tienen una densidad inherente de al menos diez (10) veces la de la biomasa enfardada (que por sí misma es de aproximadamente 192,2 a aproximadamente 240,28 kg/m³ (de aproximadamente 12 a aproximadamente 15 lb/ft³)). El uso de un proceso integrado, como se describe en el presente documento, elimina la necesidad de pretratamiento adicional en la planta de procesamiento y minimiza adicionalmente la
15 distancia que han de transportarse los fardos de materia prima de baja densidad.

En una realización, los gránulos densificados se transportan a instalaciones de procesamiento centralizadas usando la infraestructura de transporte y manejo existente usada para los granos.

20 En una realización, las condiciones para AFEX se optimizan de acuerdo con el tipo de biomasa que se procesa para mejorar las propiedades de unión y aumentar la eficiencia de la hidrólisis tras la densificación y el almacenamiento.

Se espera adicionalmente que las características de procesamiento corriente abajo sean al menos tan buenas o mejores que las de la biomasa no densificada en cuanto a hidrólisis, índices de fermentación, rendimientos, y así
25 sucesivamente.

Propiedades Novedosas de la Biomasa Densificada

En una realización, se proporcionan gránulos de biomasa AFEX que no tienen ningún aglutinante añadido. A
30 diferencia de los gránulos que contienen aglutinante convencionales, los gránulos AFEX novedosos descritos en el presente documento tienen una superficie externa sustancialmente lisa y no escamosa, probablemente debido a la presencia de lignina y, en algunas realizaciones, hemicelulosa, sobre la superficie externa del gránulo, que básicamente sirven como un tipo de revestimiento. Como tal, los gránulos AFEX no son susceptibles a la descamación (pérdida de masa) como con un gránulo convencional que no tiene revestimiento y contiene escamas
35 amovibles sobre su superficie externa. A diferencia de los gránulos convencionales que contienen ciertos aglutinantes, tal como agua, que tienen un aspecto mate, los gránulos de biomasa AFEX novedosos tienen un aspecto brillante. En algunas realizaciones, la presencia de lignina y/o hemicelulosa no se restringe únicamente a la superficie, sino también se encuentra más en el interior de los poros microscópicos de la partícula de biomasa. Por lo tanto, el gránulo AFEX puede tener beneficios añadidos, tal como una quema/combustión conjunta más eficiente
40 con carbón lignito que un gránulo convencional cuyo aglutinante añadido se limita químicamente a la superficie de la partícula de biomasa únicamente.

Los gránulos AFEX son adicionalmente menos flexibles y, por lo tanto, tienden a ser más rectos que los gránulos convencionales. De forma sorprendente, los gránulos AFEX novedosos tienen un "tacto" más duro entre ellos (y
45 probablemente son menos frágiles) en comparación con el tacto más suave de un gránulo convencional. Los ensayos de dureza (Ejemplo 4) revelan que el gránulo AFEX es inicialmente más fuerte antes de romperse de forma repentina. Por el contrario, un gránulo convencional, tal como un gránulo no AFEX, al mismo tiempo que mantiene la resistencia durante más tiempo, es básicamente más "comprimible" o "más blando" que el gránulo AFEX novedoso (más comparable a la blandura de un "cigarro"). En una realización, un gránulo AFEX-CS es al menos un 21% más
50 duro y demuestra al menos un 20% menos de variabilidad en la dureza. En una realización, los gránulos AFEX novedosos muestran menos deformación que los gránulos convencionales (véase, por ejemplo, la Tabla 7). Es probable que los gránulos AFEX fabricados a partir de otros tipos de biomasa demuestren resultados similares o mejores.

55 La lignina es generalmente más oscura que otros componentes en el material vegetal, por lo que el material resultante tiene un aspecto notablemente más oscuro que un material que no está sustancialmente rodeado por lignina.

En una realización, los gránulos AFEX-CS tienen una gravedad específica de hasta 1,16 en comparación con un
60 gránulo no AFEX con una gravedad específica de no más de 0,87. Como los gránulos AFEX parecen ser menos porosos y demuestran adicionalmente propiedades de dureza superiores en comparación con los gránulos convencionales, es probable que los gránulos AFEX muestren mejores propiedades de almacenamiento a corto y largo plazo, incluyendo fluidez, resistencia a la compresión, solubilidad en agua, absorción y vida útil total, con una

susceptibilidad reducida a la degradación debido al calor, insectos, y similares.

También se espera que los gránulos AFEX tengan una mejor fluidez. Un ensayo adicional, como se indica en los ejemplos proféticos, cuantificará la cantidad de mejora.

5

Aplicaciones para Gránulos AFEX

Los gránulos resultantes son útiles en una diversidad de aplicaciones, incluyendo alimentación animal, conversión química, aplicaciones bioquímicas, aplicaciones de generación de electricidad (por ejemplo, combustión en una caldera), combustible para estufas de quema de biomasa, y como un componente en materiales sólidos, tales como tableros de partículas y materiales de construcción de fibra extruída.

10

El pretratamiento con amoníaco en los diversos procesos AFEX descritos en el presente documento disuelve una cierta cantidad de lignina y conduce adicionalmente una cantidad significativa de lignina del interior de un material vegetal a la superficie externa o bordes externos de la fibra. Como resultado, el material se digiere más fácilmente por los animales. En una realización, una combinación de los gránulos AFEX novedosos como se describen en el presente documento, junto con los aditivos y cargas como se conoce en la técnica, produce un alimento animal novedoso.

15

Una mezcla de los gránulos AFEX novedosos con carbón proporciona una materia prima novedosa en las centrales de energía.

20

Distribución de la Biomasa y Consideraciones Económicas

La logística de recolección, manejo, transporte y almacenamiento de materias primas de baja densidad aparente es un reto significativo para la bioeconomía de desarrollo. Asumiendo un rendimiento de 70 gal/ton, la biomasa enfardada a una densidad de 120 kg/m³ requerirá por encima de diez veces el volumen de material para un volumen dado de etanol en comparación con el grano de maíz. Esta densidad aparente inferior no permitirá que los camiones alcancen la capacidad de peso máxima, aumentando adicionalmente el número de camiones necesarios para el suministro de materias primas. Se ha demostrado la densificación de biomasa a través de un proceso de granulación por extrusión, pero a un coste que limita la capacidad de reducir el coste neto para la entrega de materia prima.

25

30

Según la bioeconomía se desarrolla, los productores individuales necesitarán la flexibilidad para vender su biomasa en el mercado de la bioenergía como garantía económica. Por ejemplo, con el uso de centros de procesamiento de biomasa regionales (RBPC) (dentro de un área de 5 a 10 millas, por ejemplo), los fardos redondos pueden transportarse usando la infraestructura y el equipo existentes de la industria camionera. Ya que los RBPC se escalarán adecuadamente, las distancias de transporte para los fardos redondos de camiones se reducirá al mínimo. Además, la presencia de múltiples RBPC y distribuidos minimizará la necesidad de almacenamiento a largo plazo de los fardos redondos. El almacenamiento a corto plazo usará envolturas de fardos y otros procedimientos actuales para minimizar gastos. Con el uso del novedoso sistema de pretratamiento AFEX/densificación integrado descrito en el presente documento, los gránulos densificados se transportarán entonces de forma más eficiente a los sitios de procesamiento centralizados.

35

40

La invención se describirá adicionalmente por referencia a los siguientes ejemplos, que se ofrecen para ilustrar adicionalmente diversas realizaciones de la presente invención.

45

EJEMPLO 1

Se cosechó rastrojo de maíz (CS) (todo lo que quedó después de cosechar el grano, incluyendo típicamente tallos y hojas con/sin mazorcas) de una planta de maíz híbrida (*Zea mays L.*) cultivada en el Michigan State University (MSU) Agronomy Center Field en octubre de 2007, y se almacenó a temperatura ambiente en bolsas individuales de cinco (5) kg que se colocaron en un cubo de basura de 30 gal (113,56 l). Se cosechó pasto varilla (SG) de la variedad de semilla de tierra baja "Alamo", *Panicum virgatum L.* cultivado en el Thelen Field situado en Farm Lane en la MSU, en octubre de 2005, y se almacenó en bolsas de plástico selladas de la marca Ziploc® en un congelador a cuatro (4) °C.

50

55

Cada uno del CS y el SG se sometieron a un tratamiento AFEX comparable a los procedimientos descritos en las Patentes de Estados Unidos N° '888, '176, '663 y '590 que se han indicado anteriormente, pero con ciertas modificaciones. Específicamente, en lugar de aplicar amoníaco condensado o líquido a la biomasa y dejar que el amoníaco y la biomasa reaccionan como en un tratamiento AFEX convencional, se usó en su lugar amoníaco gaseoso. Permitiendo que el gas amoníaco caliente se condense directamente en la biomasa más fría, el amoníaco y la biomasa se mezclarán bien.

60

El proceso AFEX de condensación se realizó en el Biomass Conversion Research Laboratory en la Michigan State University, East Lansing, Michigan. A menos que se indique otra cosa, se usó equipo de laboratorio convencional disponible en laboratorios provistos de forma tradicional. El procedimiento AFEX se realizó en una campana de ventilación aprobada con bastidor de vidrio protector y una velocidad frontal mínima de 75 pies/minuto (23 m/min).

5

Se usó un reactor de sobremesa Parr Instruments Modelo 4524 (en lo sucesivo en el presente documento "reactor 4254") para este ensayo. La cámara de reacción se puso en primer lugar en la manta calefactora del reactor 4254. Una sonda de temperatura termopar de tipo J se conectó a un controlador (calor) modular Parr Instruments Modelo 4843 (en lo sucesivo en el presente documento "controlador 4843") en un extremo y a la cámara de reacción en el otro extremo colocando la sonda de temperatura frente a la pared interna (hacia la mitad) de la cámara de reacción. Después, la cámara de reacción se cubrió con una pieza de lamina de acero circular fabricada a medida que tenía un relieve de diámetro de aproximadamente 12,7 cm (aproximadamente cinco (5) pulgadas) cortado para la sonda de temperatura. El controlador se encendió en bajo (con un interruptor de calefactor rojo) y un controlador de temperatura de tipo J (azul) mostró una lectura de la temperatura ambiente de aproximadamente $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

15

Un termopar de tipo K (amarillo) (pantalla de color rojo) y un conector de presión CX105 (verde) de la marca Omega (que tiene oficinas en Stamford, CT) (pantalla de color verde) del controlador se conectaron brevemente para probar las sondas de la tapa del reactor 4254. La pantalla de color rojo mostró una lectura de la temperatura ambiente de aproximadamente $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$. La pantalla de color verde mostró una lectura de sobrepresión de una (1) atm de -0,34 a aproximadamente 0,34 atm (de aproximadamente -5 a aproximadamente 5 psig). Después, los conectores de color amarillo y verde y la tapa del reactor 4254 se dejaron a un lado y la temperatura de precalentamiento azul se encendió para precalentar el reactor 4254 a una temperatura diana de la temperatura ambiente +20 °C. La pantalla de color azul se observó durante aproximadamente cinco (5) minutos para asegurar que la temperatura azul aumentó a una velocidad de aproximadamente tres (3) °C/minuto.

25

Se usó un analizador de humedad Sartorius MA35 (Goettingen, Alemania) para determinar el contenido de humedad de cada una de las muestras de biomasa. La mediciones de humedad iniciales para las muestras fueron típicamente del cinco (5) al diez (10) % de humedad en base húmeda total (mwb). El equivalente en peso seco de cada muestra añadida al reactor 4254 fue 150 g (dwb). Después, una cantidad de biomasa se pesó para dar como resultado 150 g de biomasa seca (según se proporcionó por el cálculo de humedad total). Por ejemplo, para una muestra de biomasa que contenía el cinco (5) % de humedad total (mwb), se hará el siguiente cálculo: x (g) de agua en biomasa = (0,05 x 150 g de biomasa seca). La resolución para "x" da como resultado 7,9 g de agua presentes en la biomasa.

30

Después, se hizo un cálculo para determinar la cantidad de agua desionizada a añadir a cada muestra. Para el rastrojo de maíz, el porcentaje deseado de agua total con respecto a biomasa seca era del 60%. Para el pasto varilla, el valor deseado fue el 80%. Estos valores se seleccionaron por que representan la humedad de la biomasa respectiva óptima para los rendimientos de glucosa y xilosa máximos de la hidrólisis enzimática después de AFEX.

35

Por lo tanto, para una muestra de rastrojo de maíz con 7,9 g de agua ya presentes, pero que requiere el 60% (dwb) de contenido de humedad, se hará el siguiente cálculo: x (g) agua a añadir a la biomasa = (0,6 x 150 g de biomasa seca) - 7,9 g de agua ya en la biomasa. La resolución de "x" dará como resultado 82,1 g de agua a añadir. El peso total de una muestra de 150 g (dwb) de rastrojo de maíz en este caso será 82,1 g + 7,9 g + 150 g = 240 g. Se vaporizó agua sobre cada muestra de biomasa con una botella de agua hasta que se consiguió el peso total (biomasa seca (g) + agua deseada (g)). La biomasa se recubrió de forma uniforme con agua mediante agitación de la biomasa.

45

Se pesó un cilindro vacío de 500 ml de amoniaco que tenía un nivel de carga máxima de 208 g (recipiente a presión de acero inoxidable Parker 500 ml rotativo 316 (en lo sucesivo en el presente documento "cilindro Parker") con válvulas de bola de dos vías de alta presión Swagelok® Serie 83 instaladas en ambos extremos, fabricadas por Swagelok Co. (que tiene oficinas en Chicago, IL). Ya que se determinó que ocho (8) g era el amoniaco residual aproximado que quedaba en el cilindro después de la finalización de esta etapa, el peso total del cilindro y el amoniaco requerido para el tratamiento AFEX se determinó añadiendo ocho (8) g al peso de la cantidad de amoniaco necesaria.

50

El cilindro Parker se fijó a un depósito de amoniaco de reserva de la marca Airgas™ (con tubo sifón) fabricado por Airgas, Inc. (Radnor, PA), abriendo la válvula de entrada en el depósito de amoniaco seguido de la apertura de la válvula de entrada en el cilindro Parker. El cilindro Parker se dejó llenar hasta que estaba frío y no pudo oírse más ruido de llenado procedente del cilindro (el tiempo transcurrido fue aproximadamente un (1) min). La válvula de salida en el depósito de amoniaco se abrió aproximadamente 1/4 de vía. Después de unas pocas pruebas, se determinó que se tardaba aproximadamente 20 segundos en añadir 158 g de amoniaco al cilindro Parker. Después de esto, todas las válvulas se cerraron, empezando por la válvula de salida del cilindro Parker y finalmente la válvula de salida en el depósito de amoniaco. El cilindro Parker se pesó para asegurarse de que el peso total era igual al

60

peso esperado. Se liberó algo de amoníaco bajo la campana si el peso era demasiado grande. Cuando no era suficiente, se repitió la etapa anterior.

El cilindro Parker, que ahora contenía amoníaco, se calentó en primer lugar envolviéndolo en una cinta térmica BH Thermal de la marca Briskheat (Columbus, OH) y conectándose en el controlador de la cinta térmica BH Thermal marca Briskheat (Columbus, OH). La presión del cilindro empezó a 0-125 psig (0-8,6 bar) (dependiendo de la temperatura del amoníaco dentro del cilindro, ya que se enfrió durante la etapa de llenado). El cilindro Parker se calentó a 600 psig (40 bar), ajustable de 400 psig (27 bar) para reacciones "más frías" (80 °C) a 1000 psig (70 bar) para reacciones calientes (160 °C). La presión aumentó lentamente, pero siempre a una velocidad inferior a 0,034 atm/s (cinco (5) psig/s).

Después, la biomasa deseada se añadió a la cámara de reacción. La sonda de temperatura (negro) se retiró de la cámara de reacción y se puso en la ranura en el lado de la manta calefactora que permite que se mida la temperatura superficial exterior de la cámara de reacción. La temperatura de la pantalla (azul) se ajustó (usando las teclas de flechas) +20 grados más que el precalentamiento original para permitir el calentamiento continuado de la cámara de reacción.

La tapa de la cámara de reacción se reemplaza y se añadió un embudo. Después, la muestra de biomasa seleccionada se vertió por el embudo en la cámara de reacción. Una vez añadida, la punta de la sonda de temperatura (amarillo) se cubrió completamente con biomasa y se observó que era de aproximadamente 2,54 cm (aproximadamente una (1) in) desde la boquilla de entrada de amoníaco de la tapa. Después, el embudo se retiró, la tapa se volvió a colocar en la parte superior del reactor 4254 y las abrazaderas se apretaron con pernos para cerrarlas herméticamente en su lugar.

Después, el cilindro Parker se fijó a la cámara de reacción. También se fijó una bomba de vacío Welch Modelo 8803 (Niles, Illinois) a la cámara de reacción. La válvula de vacío en el reactor 4524 se abrió y el vacío se encendió para bombear aire del reactor 4254 durante un (1) minuto. La válvula de vacío se cierra y el vacío se apaga. La sonda de temperatura (amarillo) y el conector de presión (verde) se conectan en el controlador 4843. La válvula del cilindro de amoníaco que conduce (únicamente) hacia la cámara de reacción se abrió.

La reacción AFEX se inició abriendo la válvula del reactor 4254 conectada al cilindro Parker. Cuando la presión entre el cilindro de amoníaco Parker y la cámara de reacción se iguala, las válvulas entre el cilindro de amoníaco y la cámara de reacción se cierran (es decir, después de aproximadamente un (1) min). La cinta térmica en el cilindro Parker también se apagó. El calefactor del reactor 4843 se dejó encendido en un ajuste bajo a 20 °C por encima de la temperatura original usada en el pre-calentamiento. Después de aproximadamente un (1) minuto, la temperatura de la pantalla del pico (rojo) y la presión (verde) se registraron. Cuando la temperatura de la pantalla (rojo) no alcanzó >100 °C en 1 minuto, significa que la materia prima no toca la sonda de temperatura. La temperatura y la presión se registraron cada cinco (5) minutos después de esto.

Comenzando aproximadamente cinco (5) minutos antes de la etapa de expansión que indica a continuación, el vacío se separa de la tapa de la cámara de reacción 4524. La tubería del cilindro de amoníaco se retiró de la tapa de la cámara de reacción. La cámara de reacción se giró de manera que la válvula de liberación de presión 4524 estuviera opuesta hacia la parte posterior de la campana extractora. El bastidor de la campana de ventilación se ajustó para una velocidad frontal máxima (75 pies/minuto (23 m/min) recomendados). Etapa de expansión: Se colocó protección para los oídos. La presión de amoníaco en el 4524 se liberó abriendo la válvula de liberación de presión rápidamente.

La tapa de la cámara de reacción se quitó. La biomasa se retiró y se puso en una bandeja y se dejó bajo la campana de ventilación para permitir que el vapor de amoníaco se volatilizara. La biomasa AFEX se dejó secar al aire durante una noche. El cilindro Parker se pesó para determinar los gramos residuales de amoníaco aplicados a la biomasa y el peso se registró. El amoníaco restante (aproximadamente 8 g) se liberó del cilindro Parker dentro de la campana de ventilación.

EJEMPLO 2

55 Materiales de Partida y Preparación de la Muestra

Se usó el rastrojo de maíz (CS) obtenido de la misma fuente que en el Ejemplo 1. Después, dos muestras, dos (2) kg de cada tipo de biomasa, se sometieron al pretratamiento AFEX de acuerdo con el procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 1. Después del pretratamiento, las muestras se densificaron usando un dispositivo de granulación (Federal Machine Co. d/b/a ComPAKco, LLC, Fargo, ND) para producir gránulos AFEX de rastrojo de maíz (AFEX-CS) y gránulos AFEX de pasto varilla (AFEX-SG).

La figura 1 muestra una imagen de los cuatro productos resultantes, que incluyen siete (7) g de AFEX-CS 102, 12 g de AFEX-SG 104, un gránulo de 22 g de AFEX-CS 106 y un gránulo de 23 g de AFEX-SG 108). Los gránulos AFEX-CS y AFEX SG, 106 y 108, respectivamente, tenían una forma sustancialmente rectangular. Ambos gránulos 106 y 108 tenían aproximadamente 2,54 cm (aproximadamente una (1) in) de ancho, aproximadamente 1,27 (0,5 in) de profundidad y de aproximadamente 10,16 a aproximadamente 12,7 cm (de aproximadamente cuatro (4) a aproximadamente cinco (5) in) de longitud. (La longitud del gránulo depende del uso de ajuste particular en la máquina ComPAKco).

Esta imagen ilustra que apenas de 7 a 12 gramos de biomasa no granulada, tal como AFEX-CS 102 y AFEX-SG 104, ocupa más espacio que un gránulo de 22 ó 23 g, tal como un gránulo AFEX-CS 106 y un gránulo AFEX-SG 108. En este caso, la biomasa no granulada (102 y 104) ocupa de aproximadamente el 570 a aproximadamente el 980% más espacio que la biomasa granulada (106 y 108).

Ensayo Realizado

15

Se prepararon varias muestras adicionales de la manera que se ha descrito anteriormente y se sometieron a ensayos físicos preliminares, tal como Ángulo de Talud Natural (°) de acuerdo con el procedimiento descrito en Carr, R. L. Jr. 1965. Evaluating flow properties of solids. Chemical Engineering 72(3): 163-168.

20 La conductividad térmica (W/m °C) se determinó con un medido de las propiedades térmicas (KD2, Decagon Devices, Pullman, WA) que utilizó la técnica de la sonda de la fuente de calor de la línea descrita en Baghe-Khandan, M., S. Y Choi, y M.R. Okos. 1981, Improved line heat source thermal conductivity probe, J. of Food Science 46(5): 1430-1432.

25 La actividad del agua se midió usando un medidor de la actividad del agua calibrado (AW Sprint TH 500, Novasina, Talstrasse, Suiza).

La densidad aparente (kg/m^3), la densidad real (kg/m^3) y la porosidad se determinaron usando un picnómetro multivolumen (Micromeritics modelo 1305, Norcross, GA) como se describe en Sahin, S. y S. G. Sumnu. 2006, Physical properties of foods, Nueva York, NY: Springer Science Media, LLC.

30

El contenido de humedad (% db) se determinó mediante el procedimiento estándar ASAE S352.1 usando una escala de laboratorio ISOTEMP (modelo N° 838F, Fisher Scientific, Pittsburg, PA) como se describe en ASAE Standards. 51ª ed. 2004. S352.1: Moisture measurement - Grain and seeds, St. Joseph, Mich.: ASABE.

35

Las propiedades del color (L^* , a^* , b^*) se midieron usando un espectrocólorímetro (LabScan XE, Hunter Associates Laboratory, Reston, VA).

La redondez y la esfericidad se determinaron usando un estereomicroscopio Olympus SZH10 con una cámara digital DP seguido del análisis de imagen de las partículas mediante el software Image Pro Plus®.

40

El índice de solubilidad en agua (%) y el índice de absorción del agua (-) se calcularon usando el procedimiento descrito en Anderson, R. A., H. F. Conway, V. F. Pfeifer, y E. L. Griffin. 1969, Gelatinization of corn grits by roll and extrusion cooking, Cereal Science Today 14 (1): 4.

45

Los resultados se muestran en la Tabla 1 que se indica a continuación:

Tabla 1: Propiedades físicas de AFEX-CS y SG frente a gránulos AFEX-CS y AFEX-SG*

Tipo de biomasa	AoR (°)	TC (W/m °C)	aw (-)	BD (kg/m ³)	Porosidad (-)	TD (kg/m ³)	MC (% db)	Color			Redondez (-)	Esfericidad (-)	WAI (-)	WSI (%)
								L*	a*	b*				
Gránulos de pasto varilla AFEX	57,4a	0,035b	0,575c	547,2a	0,487	918a	13,9b	21,7b	2,21c	6,47b	0,56a	0,64a	6,30b	6,74a
Biomasa de pasto varilla AFEX	56a	0,055a	0,787a	411,9b	0,640a	421c	29,3a	17,8c	2,20c	5,94b	0,635a	0,52c	6,17b	6,14a
Gránulos de rastrojo de maíz AFEX	60,6a	0,04ab	0,451b	549,2a	0,376b	722b	7,41c	21,5b	3,14b	6,70b	0,45b	0,6b	7,14ab	4,36a
Biomasa de rastrojo de maíz AFEX	54,4a	0,045ab	0,672b	447,7b	0,657a	453c	16,7b	24,2a	3,69a	8,81a	0,56a	0,61ab	8,03a	5,63a

*Letras similares para una propiedad dada que no es significativamente diferente a $\alpha = 0,05$

n = 2 para todas las propiedades analizadas

AoR - Ángulo de Talud Natural (°); TC - Conductividad Térmica (W/m °C); aw - Actividad del agua (-); BD - Densidad aparente (kg/m³); TD - Densidad real (kg/m³);

MC - Contenido de humedad (% db); L* - Brillo o luminosidad; a* - rojez o verdor; b* - amarillento o azulado; WAI - Índice de Absorción del Agua (-); WSI - Índice de Solubilidad del Agua (%)

Conclusiones

- Los gránulos AFEX-CS (por ejemplo, 106) y los gránulos AFEX-SG (por ejemplo, 108), tenían una superficie relativamente lisa y se mantuvieron juntos durante el manejo. Los gránulos AFEX tanto del rastrojo de maíz como del paso varilla poseen una porosidad, índice de absorción de agua, actividad del agua y contenido de humedad inferiores en comparación con las muestras AFEX no granuladas. Dichas propiedades son una indicación de una mejor capacidad de almacenamiento para la biomasa granulada. La porosidad inferior, mayor densidad aparente y mayor densidad real de los gránulos también son indicativas de gastos de transporte reducidos.
- 10 Los gránulos mostraron otras propiedades deseables, como se muestra en la Tabla 1. En particular, los gránulos demostraron un alto ángulo de talud natural. El ángulo de talud natural de un gránulo se define como el ángulo entre la horizontal y el plano de contacto entre dos gránulos cuando el gránulo superior está a punto de deslizarse sobre el inferior. Esto se conoce como ángulo de fricción. Por lo tanto, las partículas tienen un valor esperado de 45 grados. Tanto los gránulos de rastrojo de maíz como los gránulos de pasto varilla ensayados en el presente documento
- 15 mostraron ángulos superiores que los ángulos de talud natural esperados de 57,4 y 60,6, respectivamente, como se muestra en la Tabla 1. Estos valores se refieren probablemente a la geometría sustancialmente rectangular de los gránulos.

EJEMPLO 3

- 20 El fin de este experimento era comparar las propiedades de hidrólisis de los gránulos AFEX-CS en comparación con la biomasa AFEX-CS (es decir, sin granular).

Materiales de Partida

- 25 Se usó rastrojo de maíz (CS) obtenido de la misma fuente que en el Ejemplo 1. Se realizó un pretratamiento AFEX en el CS de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo 1. Los gránulos se fabricaron de acuerdo con el procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 2.
- 30 Las muestras ensayadas incluían 1,7 g de biomasa AFEX-CS, un gránulo de 1,6 g de AFEX-CS, y 2,2 g de AFEX-CS empapados en una cantidad de 100 ml de agua desionizada a 25 °C durante cinco (5) minutos antes de la hidrólisis para producir un gránulo AFEX-CS empapado.

Procedimiento

- 35 Después de colocarse en un vaso de precipitados de 500 ml, se realizó una hidrólisis enzimática en cada muestra de acuerdo con un protocolo de laboratorio convencional en el uno (1)% de la carga de sólidos. Véase, por ejemplo, Shishir P.S. Chundawat, Balan Venkatesh, Bruce E. Dale, 2005, Effect of particle size based separation of milled corn stover on AFEX pretreatment and enzymatic digestibility, Biotechnology and Bioengineering, Vol. 96, Número 2, págs. 219-231.
- 40 Se añadieron quince unidades de papel filtro (FPU) de una enzima, específicamente Spezyme® CP (Genencor®, una División de Danisco, que tiene oficinas en Rochester, NY, cuya celulosa se añadió. Las muestras se incubaron a 50 °C en una incubadora New Brunswick Innova 44, (Edison, NJ) mientras se agitaban a 150 RPM en la incubadora.
- 45 Se tomaron observaciones y muestras a las 6 h, 24 h y 72 h horas de la incubación.

Resultados

- 50 Una inspección visual de los hidrolizados resultantes indica que cada una de las tres muestras se disolvió completamente tras la adición de agua. (Figura 3B). Por lo tanto, es evidente que las tres muestras se hidrolizaron sustancialmente en la misma medida sustancialmente en la misma cantidad de tiempo.

- Se tomaron aproximadamente dos (2) ml de muestras de la incubadora, se filtraron y se realizaron a través de un cromatógrafo líquido de alto rendimiento (HPLC) Shimadzu Modelo LC-2010HT con ELSD-LT para determinar las
- 55 conversiones de glucano y xilano.

- Las figuras 4A y 4B son gráficos de hidrólisis comparativos que muestran las conversiones de glucano de las muestras mostradas en las figuras 3A-3E. Como puede observarse, las conversiones de glucano permanecen sustancialmente iguales en cada muestra.

- 60 La Tabla 2 muestra el porcentaje de glucano convertido en glucosa en diversos momentos en cada una de las muestras. La Tabla 3 muestra el porcentaje de glucosa total producida entre muestreos.

Tabla 2. Porcentaje de glucano convertido en glucosa

Tipo de biomasa	% de conversión de glucano (en glucosa) 6 h	% de conversión de glucano (en glucosa) 24 h	% de conversión de glucano (en glucosa) 72 h
AFEX CS	44,3	61,7	71,4
Gránulo CS AFEX	48,3	65,9	73,7
Gránulo CS AFEX Empapado	47,5	64,0	71,3

Tabla 3. Porcentaje de glucosa total producida entre muestreos

Tipo de biomasa	% de glucosa total 6 h	% de glucosa total 24 h	% de glucosa total 72 h
AFEX CS	44,3	17,4	9,7
Gránulo CS AFEX	48,4	17,5	7,8
Gránulo CS AFEX Empapado	47,5	16,5	7,3

5 La Tabla 4 muestra el porcentaje de xilano total convertido en xilosa y el xilano total en cada muestra antes de la hidrólisis. La Tabla 5 muestra el porcentaje de xilosa total producida entre muestreos.

Tabla 4. Porcentaje de glucosa total producida entre muestreos

Tipo de biomasa	% de conversión de xilano (en xilosa) 6 h	% de conversión de xilano (en xilosa) 24 h	% de conversión de xilano (en xilosa) 72 h	Xilano total (g)
AFEX CS	16,5	29,7	37,9	0,42
Gránulo CS AFEX	24,1	39,6	48,0	0,38
Gránulo CS AFEX Empapado	11,8	19,3	23,4	0,72

10 Tabla 5. Porcentaje de xilosa total producida entre muestreos

Tipo de biomasa	% de xilosa total 6 h	% de xilosa total 24 h	% de xilosa total 72 h
AFEX CS	16,5	13,2	8,1
Gránulo CS AFEX	24,1	15,5	8,4
Gránulo CS AFEX Empapado	11,8	7,5	4,0

Conclusión

15 La hidrolización sustancialmente instantánea (por ejemplo, humectación y dispersión) en el gránulo AFEX-CS demuestra que la granulación de la biomasa de rastrojo de maíz no afecta a la hidrólisis. Es probable que otros gránulos AFEX fabricados a partir de otros materiales de biomasa se comporten de manera similar. De hecho, como muestra la figura 3B, la mayor parte de la biomasa en cada gránulo se convierte en azúcar en seis (h), lo que se compara de forma favorable con la muestra de biomasa AFEX-CS no granulada. Adicionalmente, ambos gránulos (gránulo AFEX-CS y el gránulo AFEX-CS empapado) se hidrolizaron casi en la misma medida que la muestra no granulada. Esta determinación se hizo observando la ausencia de sólidos restantes después de 72 horas (figura 3E).
20 Puesto que las tres muestras tenían virtualmente las mismas conversiones, el ensayo se realizó en 72 horas. Estos resultados se confirmaron en las figuras 4A y 4B.

EJEMPLO 4

25 Este ensayo se realizó para determinar la dureza comparativa entre los gránulos AFEX-CS y los gránulos no AFEX-CS.

Materiales de Partida

30 En este ensayo se usó CS obtenido de la misma fuente que en el Ejemplo 1. Parte del CS se sometió al pretratamiento AFEX como se ha descrito en el Ejemplo 1. No se realizó ningún tratamiento adicional en la biomasa tratada por AFEX antes de la granulación, incluyendo ningún aglutinante añadido y ningún secado artificial (cualquier evaporación que se produzca al aire libre a temperatura ambiente se considera insignificante durante el transcurso
35 del procedimiento de ensayo).

La porción restante se sometió a un procedimiento diferente (no AFEX), que incluía añadir aproximadamente de cinco (5) a diez (10) g de agua por 100 g de CS para llevar el contenido de humedad de la biomasa a una base húmeda al 15% (wb) antes de la granulación.

40 La biomasa de pino contorcido del Driftmier Engineering Laboratory en la University of Georgia (Atenas, GA) también experimentó un procedimiento no AFEX similar, y ya que la humedad de la biomasa se midió que era mayor del

15%, se puso en una secadora hasta que estuvo al 12-15% de humedad.

Se formaron diez (10) gránulos AFEX-CS y diez (10) gránulos no AFEX-CS con una máquina de gránulos Yankee Modelo 400 (Yankee Pellet Mill, Effingham, NH), un molino troquel centrífugo que produce gránulos considerados
5 actualmente el estándar industrial. Se granularon diez (10) gránulos de pino no AFEX usando una máquina de gránulos California, Modelo CL (CPM, Crawfordsville, IN).

Los gránulos producidos en estas dos máquinas tienen una forma sustancialmente cilíndrica y tienen aproximadamente seis (6) mm de diámetro. La longitud puede variarse como se desee, pero generalmente es más
10 uniforme que el dispositivo usado anteriormente en el Ejemplo 2. Para fines de ensayo, los gránulos tenían aproximadamente una (1) pulgada.

Procedimiento

15 Se ensayó la dureza de los gránulos usando un aparato de ensayo de presión hidráulica/dureza de laboratorio 12T Carver con un manómetro de 400 psi (Carver, Wabash, IN). Específicamente, este ensayo midió la cantidad de fuerza necesaria para triturar cada gránulo más allá de su límite elástico. La determinación del "límite elástico" se hizo a través de observación capacitada y "tacto". Específicamente, se aplica presión a cada gránulo hasta que el examinador observó y sintió el gránulo "dar". Se ensayaron múltiples gránulos y se determinaron una dureza media,
20 es decir, la presión requerida para hacer que los gránulos cedan (Tabla 6), y la deformación media (Tabla 7).

Resultados

Los resultados de la dureza comparativa se muestran a continuación en la Tabla 6:

25

Tabla 6. Dureza del Gránulo Comparativa para gránulos AFEX y no AFEX

gránulos no AFEX hPa (psi)	gránulos AFEX hPa (psi)	Gránulo de pino no AFEX hPa (psi)
9653 (140)	8273 (120)	8618 (125)
8963 (130)	8273 (120)	8618 (125)
4826 (70)	6894 (100)	5171 (75)
6894 (100)	9653 (140)	6205 (90)
6205 (90)	9653 (140)	6205 (90)
4826 (70)	7584 (110)	7584 (110)
8273 (120)	8963 (130)	8963 (130)
4826 (70)	8963 (130)	5171 (75)
6205 (90)	8273 (120)	5516 (80)

También se hicieron las mediciones del diámetro final de cada gránulo después de que "diera". Estas mediciones se muestran en la Tabla 7. (Obsérvese que los datos son aleatorios en comparación con la Tabla 6).

30

Tabla 7. Deformación del Gránulo Comparativa para Gránulos AFEX y no AFEX (diámetro inicial: 6 mm)

gránulos no AFEX (mm)	gránulos AFEX CS (mm)	Gránulo de pino no AFEX (mm)
5,26	4,66	5,08
4,67	5,28	5,07
4,96	5,28	5,13
4,84	4,98	5,10
5,20	4,73	5,28
5,08	5,18	4,59
4,76	5,00	4,75
4,15	5,12	4,61
5,39	5,36	4,98

El punto de rendimiento medio de los gránulos de rastrojo de maíz con aglutinante añadido no tratados era de 98 psi (6757 hPa) +25 psi (1724 hPa). El punto de rendimiento medio del rastrojo de maíz sin aglutinante añadido AFEX
35 era de 119 psi (8205 hPa) +20 psi (1379 hPa) y el punto de rendimiento medio del gránulo de pinto con aglutinante añadido no AFEX era de 98 (6757 hPa) psi +23 psi (1586 hPa).

Todos los gránulos cilíndricos tenían un diámetro inicial de 6,00 mm. La deformación media de los gránulos de rastrojo de maíz con aglutinante añadido no tratados al ceder era de 1,06 mm +0,36 mm. La deformación media de
40 los gránulos de rastrojo de maíz sin aglutinante añadido AFEX al ceder era de 0,95 mm +0,24 mm, y la deformación media del gránulo de pino con aglutinante añadido no AFEX al ceder era de 1,06 mm +0,23 mm.

Conclusión

Los gránulos AFEX mostraron mayor durabilidad en comparación con los gránulos no AFEX. La calidad del gránulo AFEX es también más consistente que los gránulos no AFEX. Como tal, se espera que es menos probable que cualquier gránulo AFEX se deforme o se desfigure (no una forma cilíndrica) en comparación con un gránulo no AFEX.

EJEMPLO 5

10 Este ensayo se realizó para determinar la densidad aparente de los gránulos AFEX-CS en comparación con los gránulos no AFEX-CS.

Los gránulos AFEX-CS y CS no AFEX producidos de acuerdo con el procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 4 (aproximadamente seis (6) mm de diámetro y aproximadamente una (1) pulgada de longitud) se añadieron a un vaso de precipitados de 500 ml y se pesaron.

Los gránulos CS no AFEX tenían una densidad aparente de aproximadamente 36 lb/ft³ (553 g/l), mientras que los gránulos AFEX-CS tenían una densidad aparente de aproximadamente 38 lb/ft³ (578 g/l).

20 Como este ensayo preliminar indica, los gránulos AFEX-CS mostraron una densidad aparente mayor que los gránulos CS no AFEX. Esto se debe probablemente a su superficie externa lisa y no escamosa (que también se espera que mejore su fluidez), en comparación con la superficie externa rugosa y escamosa de los gránulos no AFEX. Se espera que un ensayo realizado a mayor escala demuestre una diferencia incluso mayor en la densidad aparente. Probablemente, los efectos de borde causados por el pequeño tamaño del recipiente fueron un factor significativo en este ensayo preliminar.

También es posible que los gránulos que son mayores que los gránulos de una (1) pulgada puedan sobrecargarse entre sí para crear una masa mayor a una densidad mayor. Como alternativa, los gránulos más cortos pueden envasarse mejor. Se realizarán ensayos adicionales (incluyendo en recipientes mayores) para optimizar el tamaño del gránulo y, por lo tanto, la densidad aparente total, para una aplicación determinada.

EJEMPLO 6

En este ensayo, se compararon gránulos de rastrojo de maíz no tratados de diversas propiedades con gránulos de rastrojo de maíz tratados por AFEX.

Materiales de Partida

Se usó rastrojo de maíz (CS) obtenido de la misma fuente que en el Ejemplo 1. Se realizó un pretratamiento AFEX en el CS de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo 1. Los gránulos se fabricaron de acuerdo con el procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 2.

Procedimiento

Se siguieron procedimientos convencionales para obtener los resultados mostrados en las Tablas 8 y 9. Específicamente, Humedad Total: ASTM E871; Contenido de Ceniza: ASTM D1102; Contenido de Azufre: ATSM D4239; Valor Calórico Bruto a Volumen Constante: ASTM E711; Contenido de Cloro: ASTM D6721; Densidad Aparente: ASTM E873; Finos (Partículas menores de 0,32 cm (0,125 in): Ensayo Picos Gemelos (Twin Peaks) CH-P-06; Índice de Durabilidad: Procedimiento Kansas State; Muestra por encima de 3,8 cm (1,5 in): Ensayo Picos Gemelos (Twin Peaks) CH-P-06; Longitud Máxima: Ensayo Picos Gemelos (Twin Peaks) CH-P-06; Diámetro, Intervalo: Ensayo Picos Gemelos (Twin Peaks) CH-P-05. El procedimiento de volteo usado para llegar a los índices de durabilidad apreciados en el presente documento se conoce como el "Procedimiento Kansas State". Véase, por ejemplo, <http://pelletheat.org/pdfs/StandardSpecificationWithCopyright.pdf>.

Resultados

Los resultados se muestran a continuación en las Tablas 8 y 9:

Tabla 8. Gránulos de rastrojo de maíz, no tratados

	PROCEDIMIENTO	UNIDADES	SIN HUMEDAD	SEGÚN SE RECIBIÓ
Humedad Total	ASTM E871	% en peso		12,08
Ceniza	ASTM D1102	% en peso	4,13	3,63
Azufre	ASTM D4239	% en peso	0,095	0,084
Valor Cal. Bruto	ASTM E711	Btu/lb	8017	7048
a Const.		(Btu/kg) (kJ/kg)	(17.638) (18.609)	(15.506) (16.360)
Cloro	ASTM D6721	mg/kg	4218	3709
Densidad Aparente	ASTM E873	lbs/ft ³ (kg/m ³)		44,08 (706)
Finos < 0,125 in (<0,32 cm)	TPT CH-P-06	% en peso		0,57
Índice de Durabilidad	Kansas State	PDI		97,9
Muestra >1,5 in (3,8 cm)	TPT CH-P-06	% en peso		4
Longitud Máxima (Gránulo Individual)	TPT CH-P-06	in (cm)		1,6(4,1)
Diámetro, Intervalo	TPT CH-P-05	in (cm)		0,235-0,241 (0,597-0,612)
Diámetro, Promedio	TPT CH-P-05	in (cm)		0,239 (0,607)
Peso de la Bolsa		lbs (kg)		3,5 (1,6)

Tabla 9. Gránulos de rastrojo de maíz, AFEX

	PROCEDIMIENTO	UNIDADES	SIN HUMEDAD	SEGÚN SE RECIBIÓ
Humedad Total	ASTM E871	% en peso		7,39
Ceniza	ASTM D1102	% en peso	4,03	3,73
Azufre	ASTM D4239	% en peso	0,087	0,08
Valor Cal. Bruto	ASTM E711	Btu/lb	7977	7388
a Const.		(Btu/kg) (kJ/kg)	(17.550) (18.516)	(16.254) (17.149)
Cloro	ASTM D6721	mg/kg	3484	3226
Densidad Aparente	ASTM E873	lbs/ft ³ (kg/m ³)		47,15 (765)
Finos <0,125 in (<0,32 cm)	TPT CH-P-06	% en peso		0,2
Índice de Durabilidad	Kansas State	PDI		97,9
Muestra >1.5 in (3.8 cm)	TPT CH-P-06	% en peso		3,9
Longitud Máxima (Gránulo Individual)	TPT CH-P-06	in (cm)		1,85(4,7)
Diámetro, Intervalo	TPT CH-P-05	in (cm)		0,232-0,242 (0,589- 0,615)
Peso de la Bolsa		lbs (kg)		3,5 (1,6)

Conclusión

- 5 Según los resultados en las Tablas 8 y 9 muestran, el gránulo AFEX tiene un valor calórico bruto aumentado, es decir, un gránulo AFEX se quema aproximadamente un 4,8% más eficientemente debido a la presencia de menos humedad en el gránulo AFEX en comparación con un gránulo no tratado. Específicamente, el aumento calórico, no AFEX con respecto a AFEX se calculó como se indica a continuación: 7388 Btu/lb - 7048 Btu/lb = 340 Btu/lb (o 748 Btu/kg); por lo tanto el % de aumento, no AFEX con respecto a AFEX, es $(340 \text{ Btu/lb}) / (7048 \text{ Btu/lb}) \times 100\% = 4,8\%$.
- 10 Adicionalmente, la densidad aparente aumentó una media del siete (7)% y hay una reducción de aproximadamente el 65% en la cantidad de finos (es decir, piezas rotas que tienen un diámetro inferior a 0,125 cm) en una bolsa de gránulos AFEX con un peso de aproximadamente 3,5 lb (1,6 kg) en comparación con una bolsa de gránulos de rastrojo de maíz no tratado que tiene aproximadamente el mismo peso.
- 15 Adicionalmente, a pesar de que los "índices de durabilidad" entre los gránulos AFEX y no AFEX son sustancialmente iguales en este ensayo, el procedimiento de durabilidad de ensayo era un experimento de volteo sencillo ("Procedimiento Kansas State"), en comparación con el ensayo destructivo descrito en los ejemplos anteriores. Como tal, se proporciona una energía insuficiente para crear la separación requerida para poder distinguir de forma
- 20 apropiada entre los gránulos. No obstante, un alto índice de durabilidad muestra que los gránulos AFEX son adecuados para su uso en la industria de los gránulos.

EJEMPLO 7 (PROFÉTICO)

- 25 Las muestras de biomasa, tales como pasto varilla y pasto de pradera, se recogerán en diversos estados de

5 maduración, y el rastrojo de maíz se recogerá tras la cosecha del grano. La composición de la biomasa se determinará en la cosecha, durante el almacenamiento en fardos redondos, después del procesamiento AFEX inicial y la densificación, y después del almacenamiento de los gránulos densificados. El pretratamiento AFEX se optimizará estadísticamente para la hidrólisis y las propiedades de unión en base a los parámetros de tiempo, temperatura, humedad de la biomasa y relación de amoníaco con respecto a biomasa. Se usarán condiciones AFEX que proporcionen al menos un 90% de conversión de glucano y un 80% de conversión de xilano para preparar los materiales para la densificación.

10 La densificación se realizará usando cualquier procedimiento adecuado, incluyendo los procedimientos usados en los Ejemplos 2 y 3.

15 Los gránulos resultantes se someterán a diversas condiciones ambientales para simular un almacenamiento a largo plazo y, después se evaluará su fluidez, resistencia a la compresión, solubilidad en agua, absorción de agua, etc. Las características de procesamiento corriente abajo se evaluarán usando un conjunto estandarizado de condiciones de hidrólisis y fermentación, incluyendo hidrólisis y fermentación separadas (SHF) frente a sacarificación y fermentación simultáneas (SSF). En una realización, se hará una comparación de estas propiedades entre los gránulos recién preparados (es decir, en aproximadamente un (1) mes), los gránulos almacenados y la biomasa no densificada.

20 EJEMPLO 8 (PROFÉTICO)

25 El pretratamiento AFEX del pasto de pradera se optimizará estadísticamente para el tiempo, la temperatura, la humedad de la biomasa y la relación de amoníaco con respecto a biomasa. Un amplio rango de condiciones AFEX da resultados de hidrólisis similares, proporcionando la confianza de que hay conjuntos de condiciones de pretratamiento que también mejoran las propiedades de unión. Las condiciones AFEX que proporcionan al menos un 90% de conversión de glucano y un 80% de conversión de xilano se identificarán y se usarán para preparar materiales para la densificación. Estos materiales pretratados se caracterizarán para las propiedades superficiales usando diversos procedimientos desarrollados en nuestro laboratorio (ESCA, Tinción azul de Prusia, SEM), y se correlacionarán aquellas propiedades con la densidad y la durabilidad de los gránulos.

30

EJEMPLO 9 (PROFÉTICO)

35 Diez (10) kilogramos de cada uno del rastrojo de maíz y pasto varilla se someterán a pretratamiento AFEX. Preferiblemente, estos materiales se trocearán y se triturarán en 5 tamaños de partícula diferentes, variando de 850 micrómetros a 2,5 cm previa recepción por el proveedor.

40 Una muestra de diez (10) kg de esta especie se usará para hacer un estudio AFEX estadísticamente optimizado. Se identificarán las condiciones de pretratamiento AFEX óptimas identificadas que proporcionan al menos un 90% de la conversión de glucano en glucosa y un 80% de conversión de xilano en xilosa. Estas condiciones se usarán para preparar un lote de 10 kg de pasto de pradera AFEX, en los tamaños de partícula variados.

45 Se calcula que cada kilogramo de biomasa AFEX debe producir aproximadamente cuarenta (40) de los gránulos "de carrera única" de aproximadamente 2,54 x 1,59 x 10,16 cm (aproximadamente una (1) x 0,625 x cuatro (4) in). Por lo tanto, para cada especie de biomasa, deben obtenerse 80 gránulos tratados por AFEX de cada uno de los cinco tamaños de partícula de biomasa, para un total de 400 gránulos por materia prima a ensayar para comprobar la durabilidad y adecuabilidad. Estos materiales de pretratamiento AFEX también se evaluarán para comprobar sus propiedades superficiales usando diversos procedimientos (por ejemplo, ESCA, tinción azul de Prusia, SEM), y se correlacionan aquellas propiedades con la densidad del gránulo.

50 EJEMPLO 10 (PROFÉTICO)

55 Las variables operativas se investigarán para optimizar las condiciones de funcionamiento para convertir la biomasa pretratada en gránulos densificados. Estas variables incluyen condiciones AFEX, contenido de humedad, tamaño de partícula, temperatura del troquel frente fuerza de adhesión, tasa de compactación frente a calidad de salida, uso energético, química y variaciones superficiales existentes, relaciones de compactación y densidad resultante, y tamaño y forma del paquete compactado. También se evaluará el desgaste y la erosión de los componentes mecánicos.

EJEMPLO 11 (PROFÉTICO)

60

La biomasa pretratada usando cualquier procedimiento AFEX conocido, o de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1, o con cualquier otra modificación apropiada de un procedimiento AFEX, se densificará usando cualquier procedimiento adecuado, incluyendo los procedimientos que se han descrito en los Ejemplos 2 y 3.

Después, la biomasa densificada se someterá a diversas condiciones ambientales, incluyendo temperatura (de 25 °C a 40 °C), humedad relativa (del 60 al 90%), presión de consolidación (de 0 a 120 kPa), y tiempo de almacenamiento (de 0 a 6 meses). Tras el almacenamiento, las características físicas se evaluarán como se indica a continuación:

La fluidez puede evaluarse con un sencillo ensayo en el que varios gránulos AFEX se colocan en un recipiente, tal como el volquete de un camión, y se vuelcan a aproximadamente 45 grados. Puede hacerse una comparación con los gránulos convencionales señalando el tiempo que tardan los gránulos en salir del recipiente.

La fluidez también se evaluará usando los índices de Carr. Véase la Norma ASTM D6393. 1999, Standard test method for bulk solids characterization by Carr indices, ASTM Standards, W. Conshohocken. PA. La fluidez se define en detalle como la capacidad de un material para fluir sin brusquedad en una condición ambiental determinada. La medición de la fluidez se realiza más frecuentemente mediante los índices de Carr, calculando el índice de fluidez total y el índice de inundabilidad total. Carr, R. L. Jr. 1965, Evaluating flow properties of solids, Chemical Engineering 72(3): 163-168.

Un mayor valor con respecto al índice de fluidez total y un valor inferior con respecto al índice de inundabilidad total producirán un material ideal con poco o ningún problema de flujo. Otra manera de cuantificar la fluidez es midiendo las propiedades de esfuerzo de cizalladura de Jenike. Véase Jenike, A. W. 1964, Storage and flow del Boletín N° 123, Utah Engineering station, Bulletin of University of Utah. El procedimiento de Jenike también se usará para determinar la cohesión de las partículas, superficie de fluencia, ángulo de fricción interna, límite elástico, y función del flujo, y distribución del tamaño de partícula. Véase la Norma ASTM D6128. 2000, Standard Test Method for Shear Testing of Bulk Solids Using the Jenike Shear Cell, ASTM Standards, W. Conshohocken. PA, y ASAE S19.3. 2003, Method of determining and expressing fineness of feed materials by sieving, ASAE Standards. St Joseph, MI: ASABE.

Adicionalmente, se evaluarán los niveles de glucano, xilano, galactano, arabinano, manano, lignina, ceniza y fibra para determinar su efecto en el comportamiento en almacenamiento y de la fluidez. Además, se medirán varias propiedades físicas adicionales como indicadores de fluidez deficiente (es decir, tamaño de partícula, forma de partícula, propiedades térmicas, propiedades de humedad y color). Véase Selig, M, y col., 2008, Enzymatic saccharification of lignocellulosic biomass, Technical report NREL/TP-510-42629; Sluiter, A, B. Hames, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, y D. Templeton, 2008a, Determination of ash in biomass, Informe técnico NREL/TP-510-42622; Sluiter, A, B. Hames, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, D. Templeton, y D. Crocker. 2008b, Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass, Informe técnico NREL/TP-510-42618.

Se establecerán propiedades materiales reológicas que afectan a la capacidad de la biomasa para manejarse antes y después de la densificación. Dichas propiedades incluye, pero sin limitación, densidad aparente, densidad real, compresibilidad, relajación, recuperación elástica, permeabilidad, límite elástico no confinado y cualidades de fricción. Estas propiedades son en función del tamaño y distribución de partícula de la materia prima, el factor de forma, la condición de la humedad, y la presión de consolidación y tiempo. Puesto que los comprobadores reológicos comerciales están diseñados típicamente para su uso con pequeños granos y polvos finos; y en consecuencia, no alojan particulado que sea mayor del % de pulgada de diámetro, se desarrollarán nuevos sistemas de medición para caracterizar partículas de materia prima mayores. Los sistemas incluyen compactación y celdas de cizalladura que pueden escalarse para diversos tamaños de material, integrarse con bastidores de carga comerciales, y funcionar en un intervalo de presiones de consolidación.

Los datos se analizarán para determinar las condiciones que conducen a una mejor (o optimizada) fluidez, usando procedimientos estadísticos formales, tales como modelos lineales generales, regresión, análisis de superficie de respuesta, análisis multivariado, y otras técnicas según sea apropiado. Véase Myers, H. R. 1986, Classical and modern regression applications, 2ª edición. Duxbury publications, CA. Estados Unidos. Draper, N. R., y Smith, H. 1998, Applied Regression Analysis, Nueva York, NY: John Wiley and Sons, Inc.

55 EJEMPLO 12 (PROFÉTICO)

Se evaluarán el impacto sobre el procesamiento corriente abajo, tal como el pretratamiento de la materia prima, la densificación y el almacenamiento sobre la eficiencia de bioconversión del proceso AFEX/densificación integrado. Los ensayos se realizarán usando un conjunto estandarizado de condiciones tanto para la hidrólisis enzimática como la fermentación microbiana.

Se evaluarán al menos tres tipos de biomasa, concretamente rastrojo de maíz, pasto varilla y pasto de pradera. Para cada una de estas materias primas, se recogerán muestras biomasa molida en bruto, biomasa tratada por AFEX, y

biomasa tratada por AFEX y densificada (antes y después del almacenamiento). Por lo tanto, se evaluarán 3 x 4 = 12 tipos de muestras de biomasa en total. Las pruebas de conversión se realizarán en matraces Erlenmeyer de 500 ml que contienen 48 g de biomasa seca y 152 ml de tampón fosfato 2 M (pH 4.3). Se selecciono la tasa de carga de sólidos al 24% para simular condiciones industriales. Las pruebas preliminares han mostrado que los gránulos AFEX/densificados solubilizan rápidamente tras la inmersión en agua, por lo tanto, la molienda no será necesaria (véase el Ejemplo 2). En este punto, el pH debe ser de 4,7-4,9, y se ajustará a este nivel si es necesario. Para impedir una contaminación bacteriana, se añadirán 12 ml de una solución madre de tetraciclina 10 mg/ml.

Más allá de la comparación de los tres tipos de materias primas y cuatro combinaciones de pretratamiento, los procedimientos de conversión, las fuentes enzimáticas y la dosificación enzimática también se compararán como se describe a continuación. Por lo tanto, se comparará la dosificación enzimática nominal de 15 FPU de Spezyme® CP y 64 pNPGU de Novozyme®188 por g de glucano, con una dosificación más estimulante de un tercio de estos índices. Se calculará un par similar de dosificaciones enzimáticas para la fuente enzimática extremófila.

Se evaluará la hidrólisis y la fermentación separada (SHF). Para la sacarificación, los matraces se incubarán durante 48 h a 50 °C y 250 rpm en un agitador orbital. Las muestras se retirarán a las 0, 2, 4, 6, 8, 18, 24, 30, 36 y 48 h. Después, los matraces se enfriarán a 30 °C y se inocularon con 2 ml de un cultivo de 12-18 h de una cepa recombinante de *Saccharomyces cerevisiae* que posee capacidades de fermentación de pentosa cultivadas en un medio que contiene dos (2) g/l de glucosa y dos (2) g/l de extracto de levadura. Los matraces se incubarán durante 96 h más a 30 °C y 150 rpm en un agitador orbital. Las muestras se retirarán a 0, 3, 6, 9, 18, 24, 36, 48, 60, 72, 84 y 96 h durante la fermentación.

También se realizará la sacarificación y la fermentación simultánea (SSF) para evaluar la conversión. La diferencia principal será que los matraces se dosificarán con enzima y se inocularán inmediatamente con levadura como se ha apreciado anteriormente, después se incubarán durante 144 h a 30 °C. Las muestras se retirarán a las 0, 2, 4, 6, 8, 18, 24, 36, 48, 60, 72, 96, 120 y 144 h. Las cargas enzimáticas y de biomasa y otras condiciones serán idénticas a las que se han enumerado anteriormente.

Adicionalmente, tanto SHF como SSF, replicando las condiciones que se han enumerado anteriormente, excepto para la fuente enzimática. Se usaran preparaciones enzimáticas en bruto de extremófilos que degradan lignocelulosa aislados de la mina Homestake Mine en Lead, SD, ahora conocida como el Deep Underground Science and Engineering Laboratory (DUSEL). Véase Bang, S., y col., 2008. Biofuels group NSF DUSEL project [resumen]. Homestake DUSEL Spring Workshop. Talk 10. pág. 2. Estas enzimas se añadirán en las cantidades apropiadas para conseguir dosificaciones enzimáticas comparables a las anteriores.

Las muestras se analizarán para comprobar los carbohidratos, ácidos orgánicos y etanol a través de HPLC usando una columna Biorad® HPX 87H y un detector del índice de refracción. Como se ha apreciado previamente, el proceso AFEX no produce inhibidores, tales como furfural e hidroximetil furfural, y, por lo tanto, no será necesario medir estos. Durante la fermentación, se medirán la levadura y/o las poblaciones bacterianas mediante un hemocitómetro o recuentos en placa usando agar de dextrosa y patata. Se realizarán tres réplicas de cada sacarificación/fermentación para cada tratamiento. Los parámetros que se van a calcular incluirán tasas y rendimientos tanto para la sacarificación como la fermentación. Los resultados se promediarán y se analizarán estadísticamente.

45 EJEMPLO 13 (PROFÉTICO)

Se desarrollarán modelos tecno-económicos para los procesos AFEX y de densificación del tratamiento y la instalación de densificación. Estos modelos se construirán usando datos del balance de material y energético recogidos tras la finalización de los objetivos que se han mencionado anteriormente y los principios generales del diseño técnico. Tanto el coste de capital como el coste operativo se calcularán mediante el modelo tecno-económico para cada proceso. El coste de la materia prima recibirá un valor reflejo de una estimulación informada de su coste a precio de compra. Una vez que los costes se modelan, se usarán procedimientos de optimización, tal como programación lineal, para minimizar el coste general y determinar una capacidad óptima para las instalaciones centrales de pretratamiento y densificación. La escala mínima viable se determinará para evaluar la eficacia del proceso para la adopción distribuida.

Se construirá un modelo preliminar del proceso AFEX para interactuar con el proceso de densificación posterior. Específicamente, AFEX se modelará como un lote o un proceso continuo, dependiendo del origen de los datos recogidos. El coste capital y los costes operativos asociados a la alimentación del reactor AFEX se incluirán en el modelo. Los reactores AFEX se dimensionarán para conseguir la capacidad necesaria de biomasa pretratada. El calor se generará en el reactor según se disuelve el amoniaco en el agua presente en la biomasa. Se proporcionará más calor mediante vapor saturado de presión moderada a alta, por inyección directa o por contacto indirecto. El amoniaco se recuperará mediante extracción por vapor de la biomasa pretratada usando destilación. La fase inferior

de la columna producirá biomasa pretratada que tiene una concentración de amoníaco relativamente baja.

La biomasa pretratada puede secarse en una secadora rotatoria antes de la compactación en el proceso de densificación. Tanto el destilado rico en amoníaco como el gas volatilizado de la secadora rotatoria se combinarán y se presurizarán de nuevo para su reciclado al reactor AFEX. Se espera que la cantidad de reciclaje de amoníaco comprenda en exceso del 95% del amoníaco necesario para el pretratamiento. El coste de la biomasa, el suministro de amoníaco nuevo, el vapor y la electricidad reflejará valores industriales en el momento de la construcción del modelo tecno-económico. El coste de capital se basará en el coste de fabricación usando materiales de construcción que son compatibles con las mezclas de amoníaco-biomasa. Todos los costes serán ajustables para permitir un análisis de sensibilidad posterior. Este análisis determinará las variables que probablemente den como resultado aumentos marcados en el coste de la biomasa pretratada.

Posteriormente, se determinará el coste externo para la instalación de pretratamiento y densificación (P&D), incluyendo transporte, almacenamiento y manipulación de material. Después, las relaciones coste-beneficio globales para los sistemas P&D propuestos se compararán con una alternativa de pretratamiento y procesamiento centralizada sin densificación para cuantificar las ventajas del sistema. Se prevé que algunos componentes, tales como el coste de transporte y pérdida de materiales, pueden favorecer al sistema de procesamiento distribuido propuesto debido a una reducida distancia de transporte de materias primas. El procesamiento adicional requerido por el sistema P&D distribuido propuesto puede aumentar los costes operativos y de procesamiento en esa ubicación, pero reemplazar costes de procesamiento similares en la instalación de procesamiento centralizada. Adicionalmente, la uniformidad y densificación de la materia prima puede producir ventajas significativas para la manipulación de material, el almacenamiento y la producción a gran escala. La cuantificación de estas ventajas potenciales será un resultado clave del proyecto propuesto.

Estos estudios optimizarán el proceso AFEX tanto para el pretratamiento como la densificación posterior; desarrollarán y optimizarán el proceso de densificación para la formación de gránulos; determinarán las características físicas de los gránulos antes y después del almacenamiento; evaluarán la hidrólisis y la fermentación de gránulos nuevos y almacenados; y realizarán un análisis económico y energético a fondo del proceso.

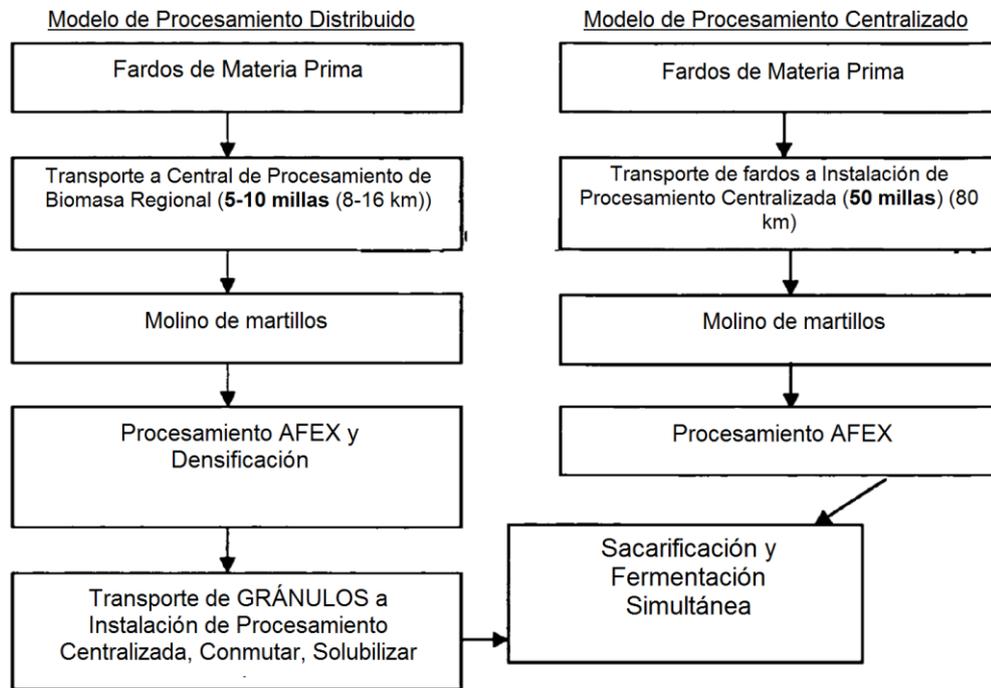
Los modelos tecno-económicos se desarrollarán para los procesos AFEX y de densificación usando los datos que se han recogido anteriormente. Los costes de la materia prima entregada se basarán en estimaciones informadas. Se usarán procedimientos de optimización (por ejemplo, programación lineal) para minimizar el coste global y determinar una capacidad óptima y mínima para la instalación de pretratamiento y densificación. Después, el análisis comparará el centro de procesamiento de biomasa regional (RBPC) frente a los sistemas tradicionales sin pretratamiento y densificación combinados.

Se estudiará el coste asociado al pretratamiento y la densificación de la biomasa en el RBPC, incluyendo la escala óptima y mínima de los RBPC; análisis de sensibilidad para elucidar las variables con coste de capital y coste operativo de mayor impacto; una comparación de los sistemas descentralizados y centralizados; y un fundamento lógico para ayudar en la ubicación de la instalación con respecto a la biorrefinería principal.

Se desarrollará un modelo económico para proporcionar una capacidad de toma de decisión a aquellos que adopten una tecnología de pretratamiento y densificación descentralizada. Véase, por ejemplo, el Organigrama 1 que se indica a continuación.

La logística de recolección, manipulación, transporte y almacenamiento de materias primas de baja densidad aparente es un reto significativo para la bioeconomía. Estas cuestiones son especialmente críticas para materias primas herbáceas, que pueden tener bajas productividades por acre. Por ejemplo, la biomasa que produce 70 galones (265 litros) de etanol por tonelada, enfardada a una densidad de 120 Kg/m³ requerirá más de 10 veces el volumen de material para un volumen dado de etanol, en comparación con el grano de maíz. Por lo tanto, la densificación de la biomasa en ubicaciones distribuidas (para minimizar el transporte de fardos de materia prima) es críticamente necesaria, pero la granulación por extrusión convencional ha demostrado ser demasiado costosa.

Organigrama 1. Comparación de modelos de procesamiento Distribuido y Centralizado



Conclusión

- En el presente documento se describen novedosos productos de biomasa densificada y procedimientos para la fabricación y uso de los mismos. En una realización, se usa un pretratamiento AFEX para producir una biomasa pegajosa que, de forma sorprendente, puede convertirse fácilmente en una briqueta sólida o gránulo sin el uso de aglutinante adicional. Los gránulos AFEX son también sorprendentemente al menos tan densos y demuestran propiedades de dureza es en comparación con los gránulos convencionales que contienen aglutinante añadidos.
- 10 En una realización, se proporcionan gránulos que comprenden más de un tipo de material de biomasa (por ejemplo, rastrojo de maíz, pastos, madera, y similares. De este modo, puede proporcionarse un producto de biomasa de materia prima granulada que tiene propiedades relativamente uniformes que puede adoptarse más fácilmente en la industria del procesamiento de biomasa. Dichas propiedades pueden incluir, pero sin limitación, contenido en BTU, contenido en azúcar, y así sucesivamente.
- 15 Puede usarse cualquier tipo adecuado de proceso de densificación para producir productos que tengan una diversidad de tamaños y formas. En una realización, el dispositivo del proceso de densificación usa un sistema dentado de engranaje para comprimir la biomasa a través de un canal de disminución gradual entre los dientes de engranaje adyacentes, formando gránulos de alta densidad. En una realización, el sistema funciona con requisitos de temperatura, presión y energía inferiores que los sistemas de granulación comparables.
- 20 En una realización, los gránulos AFEX se "mantienen" mejor, es decir, son más resistentes a las fuerzas físicas, que los gránulos no AFEX durante el transporte, manipulación y/o almacenamiento. En una realización, los productos resultantes tienen un aumento de la fluidez en comparación con los sólidos de biomasa convencionales, que
- 25 permiten una carga y descarga automatizada de los vehículos de transporte y los sistemas de almacenaje, así como el transporte a través de la instalación de procesamiento.

REIVINDICACIONES

1. Un producto que comprende:
 - 5 al menos un particulado de biomasa densificada que no contiene aglutinante añadido, en el que dicho particulado de biomasa densificada tiene una superficie externa lisa y no escamosa y consiste en una pluralidad de fibras de biomasa vegetal pretratadas con amoniacó, en el que al menos alguna de dichas fibras contienen del 1% al 2% de amoniacó tras el pretratamiento, y en el que dichas fibras de biomasa comprenden lignina y/o hemicelulosa superficial que proporcionan un grado de pegajosidad en las mismas.
 - 10 2. El producto de la reivindicación 1, en el que dichas fibras de biomasa se producen sin curado.
 3. El producto de la reivindicación 1, en el que las fibras de biomasa son fibras de rastrojo de maíz, fibras de pasto varilla, fibras de pasto de pradera, o combinaciones de las mismas, y/o dicho particulado tiene una forma
15 rectangular o una forma cilíndrica.
 4. El producto de la reivindicación 1, en el que el pretratamiento es un pretratamiento de expansión de fibras por amoniacó (AFEX) gaseoso.
 - 20 5. El producto de la reivindicación 4, que comprende una pluralidad de particulados de biomasa densificada.
 6. Un producto envasado que comprende:
 - 25 un recipiente; y
una cantidad de particulados de biomasa densificada de una cualquiera de las reivindicaciones 15.
 7. Un proceso que comprende:
 - 30 someter una cantidad de fibras de biomasa vegetal a un pretratamiento con amoniacó para hacer que al menos una porción de la lignina y/o hemicelulosa contenida en cada fibra se desplace a una superficie externa de cada fibra para producir una cantidad de fibras de biomasa vegetal pegajosas pretratadas, en el que al menos algunas de dichas fibras contienen del 1% al 2% de amoniacó tras el pretratamiento, y en el que dichas fibras de biomasa comprenden lignina y/o hemicelulosa superficial que proporcionan un grado de pegajosidad en las mismas; y
35 densificar la cantidad de fibras de biomasa vegetal pegajosas pretratadas para producir uno o más particulados de biomasa densificada, en el que dichas fibras de biomasa se densifican sin usar un aglutinante añadido.
 8. El proceso de la reivindicación 7, en el que el pretratamiento es un pretratamiento AFEX gaseoso.
 - 40 9. El proceso de la reivindicación 7, en el que dicha biomasa vegetal comprende desechos de cultivos agrícolas, cultivo energético leñoso, desechos de madera o un cultivo gramináceo.

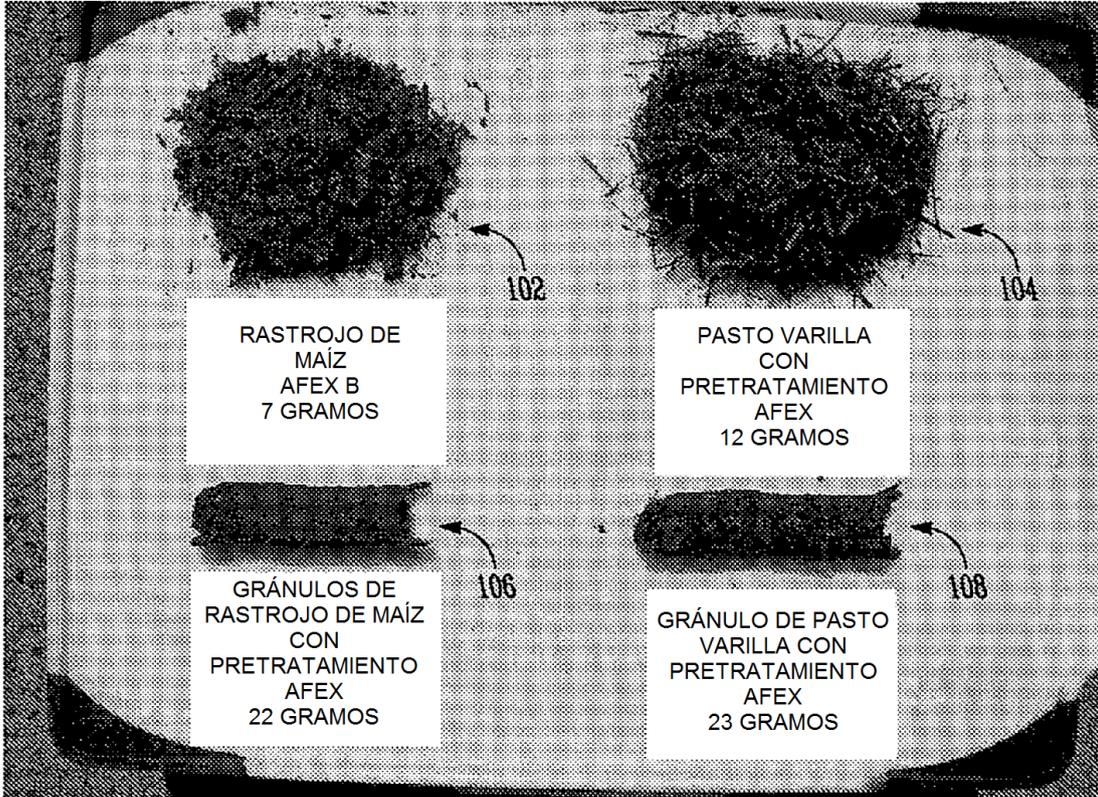


FIG. 1

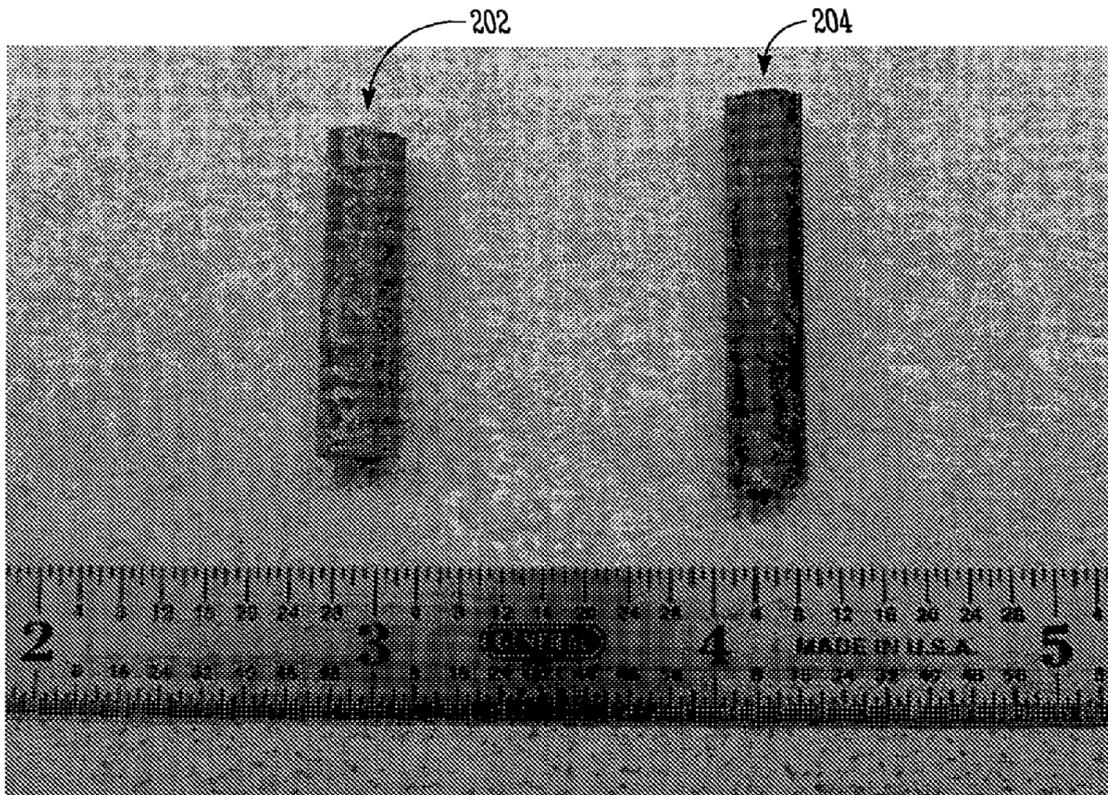


FIG. 2

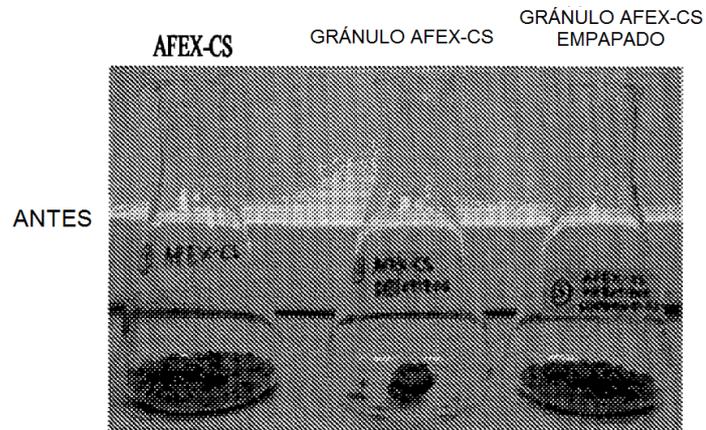


FIG. 3A

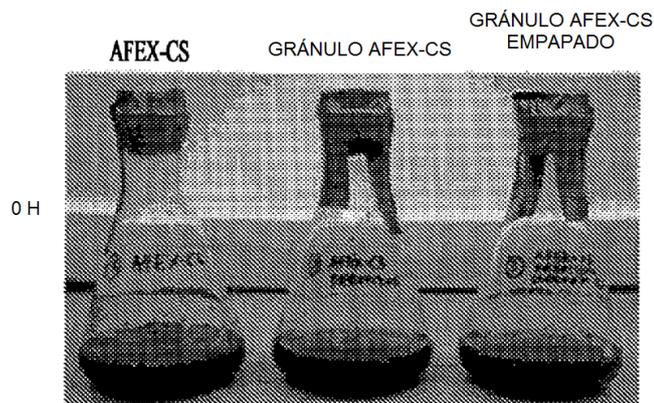


FIG. 3B

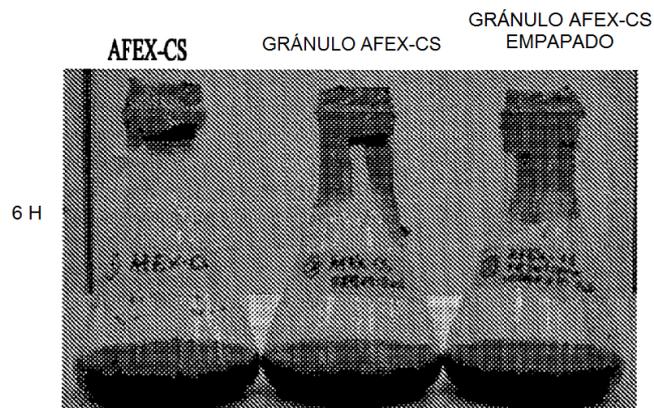


FIG. 3C

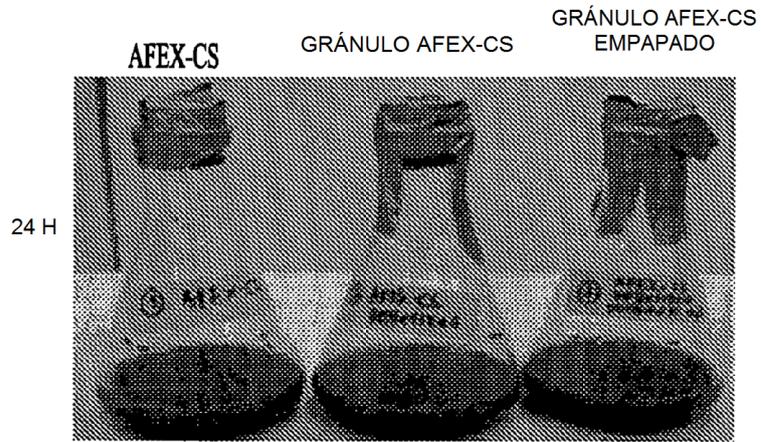


FIG. 3D

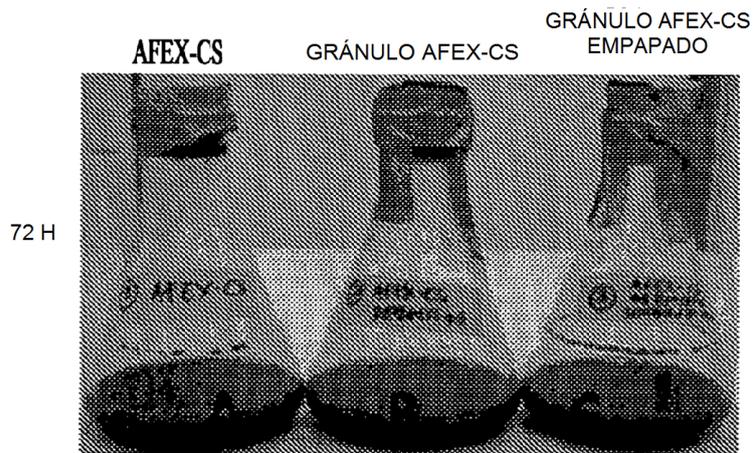


FIG. 3E

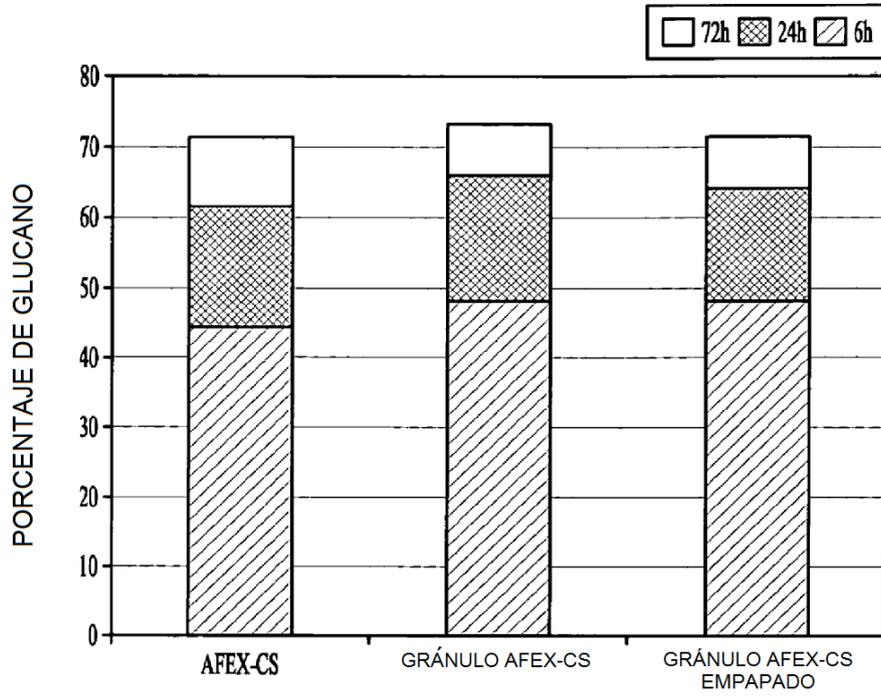


FIG. 4

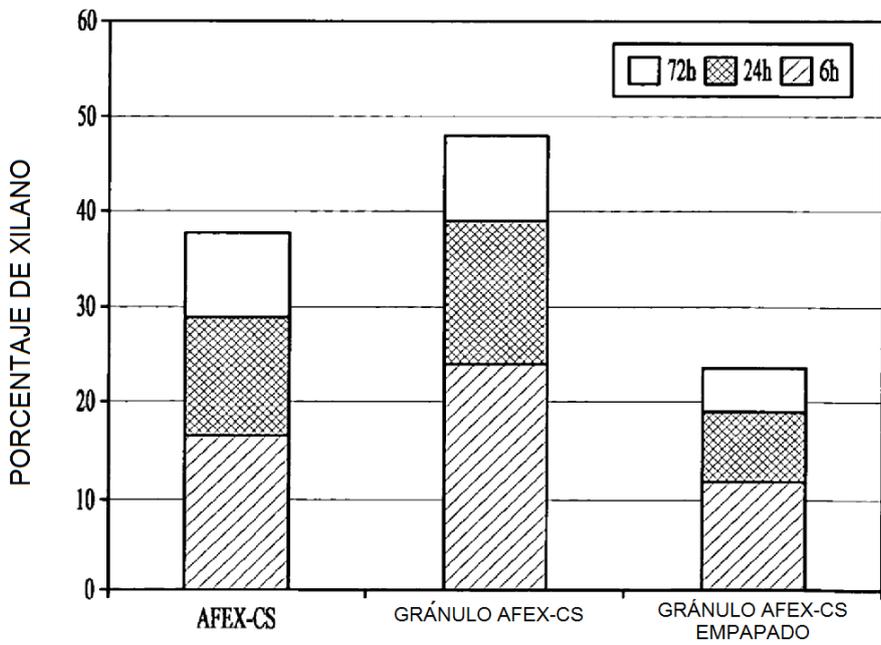


FIG. 5