

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 606 279**

51 Int. Cl.:

C12P 7/10	(2006.01)
C12P 7/40	(2006.01)
C12P 7/62	(2006.01)
C10L 1/02	(2006.01)
C08H 8/00	(2010.01)
C12P 19/14	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.02.2010 PCT/US2010/023957**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.08.2010 WO10093829**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.02.2010 E 10723822 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016 EP 2396413**

54 Título: **Procesamiento de biomasa**

30 Prioridad:

11.02.2009 US 151724 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.03.2017

73 Titular/es:

**XYLECO, INC (100.0%)
360 Audubon Road
Wakefield, MA 01880-6248, US**

72 Inventor/es:

**MEDOFF, MARSHALL y
MASTERMAN, THOMAS**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 606 279 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

Procesamiento de biomasa.

5 **SOLICITUDES RELACIONADAS**

Esta solicitud reivindica la prioridad de la solicitud provisional de Estados Unidos Nº de serie 61/151,724, presentada el 11 de febrero de 2009.

10 **ANTECEDENTES**

Diversos carbohidratos, tales como materiales celulósicos y lignocelulósicos, por ejemplo, en forma fibrosa, se producen, se procesan y se usan en grandes cantidades en varias aplicaciones. A menudo dichos materiales se usan una vez, y después se desechan como desperdicio, o se consideran simplemente materiales de desecho, por ejemplo, aguas residuales, bagazo, serrín y rastrojo.

Se han descrito diversos materiales celulósicos y lignocelulósicos, sus usos y aplicaciones en las patentes de Estados Unidos Nº 7,307,108, 7,074,918, 6,448,307, 6,258,876, 6,207,729, 5,973,035 y 5,952,105; y en diversas solicitudes de patente, incluyendo "FIBROUS MATERIALS AND COMPOSITES", PCT/US2006/010648, presentada el 23 de marzo de 2006 (publicada como WO2006/102543) y "FIBROUS MATERIALS AND COMPOSITES", publicación de solicitud de patente de Estados Unidos Nº 2007/0045456.

RESUMEN

25 La materia objeto de la invención se describe en las reivindicaciones adjuntas.

En general, esta invención se refiere a procesos para fabricar un intermedio o un producto, por ejemplo, energía, un combustible, tal como etanol, un alimento o un material, a partir de una pluralidad de diferentes materias primas que contienen carbono y/o de una materia prima que tiene una composición variable. La materia prima que contiene carbono puede incluir, por ejemplo, materiales que contienen carbohidratos (por ejemplo, materiales amiláceos y/o materiales celulósicos o lignocelulósicos), y en algunos casos, puede ser un material de desecho que tiene una composición impredecible o variable.

Los procesos desvelados en el presente documento, en solitario o en combinación, cambian la estructura molecular y/o nivel de recalcitrancia de la materia o materias primas, permitiendo que se obtenga un producto deseado a partir de la materia prima de una manera económicamente factible. Los inventores han descubierto que la cantidad de cambio en la estructura y/o el nivel de recalcitrancia de la materia prima requerida para producir un producto varían e función del contenido de lignina de la materia prima. Por ejemplo, el cambio en la recalcitrancia necesario puede ser directamente proporcional al contenido de lignina. Por consiguiente, los procedimientos desvelados en el presente documento implican ajustar el tipo de proceso o uno o más parámetros de proceso usados para fabricar el producto para compensar cambios en el contenido de lignina de la materia prima que se está usando, por ejemplo, aplicar una dosis o velocidad de dosis mayor o menor durante el proceso de pretratamiento usado.

Muchos de los procedimientos descritos en el presente documento pueden proporcionar materiales celulósicos y/o lignocelulósicos que tienen, por ejemplo, un menor nivel de recalcitrancia, un menor peso molecular, un nivel diferente de funcionalización y/o cristalinidad en relación a un material natural. Muchos de los procedimientos proporcionan materiales que pueden utilizarse más fácilmente por una diversidad de microorganismos, tal como uno o más homoacetógenos o heteroacetógenos (con o sin la ayuda de hidrólisis enzimática) para producir productos útiles, tal como energía, combustibles, alimentos y materiales. Los ejemplos específicos de productos incluyen, pero sin limitación, hidrógeno, alcoholes (por ejemplo, alcoholes monohídricos o alcoholes dihidricos, tales como etanol, n-propanol o n-butanol), azúcares, biodiésel, ácidos orgánicos (por ejemplo, ácido acético y/o ácido láctico), hidrocarburos, subproductos (por ejemplo, proteínas, tales como proteínas celulolíticas (enzimas) o proteínas de células simples), y mezclas de cualquiera de éstos. Otros ejemplos incluyen ácidos carboxílicos, tales como ácido acético o ácido butírico, sales de un ácido carboxílico, una mezcla de ácidos carboxílicos y sales de ácidos carboxílicos y ésteres de ácidos carboxílicos (por ejemplo, ésteres metílicos, etílicos y n-propílicos), cetonas, aldehídos, ácidos alfa, beta insaturados, tales como ácido acrílico y olefinas, tal como etileno. Otros alcoholes y derivados de alcohol incluyen propanol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,3-propanodiol, ésteres metílicos o etílicos de cualquiera de estos alcoholes. Otros productos incluyen acrilato de metilo, metilmetacrilato, ácido láctico, ácido propiónico, ácido butírico, ácido succínico, ácido 3-hidroxipropiónico, una sal de cualquiera de los ácidos y una mezcla de cualquiera de los ácidos y sales respectivas.

Otros productos e intermedios, incluyendo productos alimenticios y farmacéuticos, se describen en la solicitud provisional de Estados Unidos N° de serie 61/139,453 (véase la solicitud internacional publicada WO2009/134791).

- Muchos de los productos obtenidos mediante los procedimientos desvelados en el presente documento, tales como
- 5 etanol o n-butanol, pueden utilizarse directamente como un combustible o como una mezcla con otros componentes, tal como gasolina, para energizar coches, camiones, tractores, barcos o trenes, por ejemplo, como un combustible de combustión interna o como una materia prima de celdas de combustible. Otros productos descritos en el presente documento (por ejemplo, ácidos orgánicos, tal como ácido acético y/o ácido láctico) pueden convertirse en otros restos (por ejemplo, ésteres o anhídridos) que pueden convertirse y utilizarse como un combustible. Muchos de los
- 10 productos obtenidos también pueden utilizarse para energizar aeronaves, tales como aviones, por ejemplo, que tienen motores a reacción o helicópteros. Además, los productos descritos en el presente documento pueden utilizarse para la generación de energía eléctrica, por ejemplo, en una planta generadora de vapor convencional o en una planta de celdas de combustible.
- 15 La invención caracteriza un procedimiento para elaborar un producto que comprende determinar el contenido de lignina de una materia prima de biomasa; tratar el material de materia prima de biomasa con radiación ionizante; fijar un parámetro de proceso del proceso en base al contenido de lignina; y convertir al menos una porción de la materia prima de biomasa tratada, utilizando un microorganismo, para producir un producto o intermedio, tal como energía, combustibles, alimentos o materiales, en el que la etapa de fijación comprende ajustar la dosificación de la radiación ionizante que se va a administrar al material de materia prima.
- 20

El tratamiento físico puede comprender la irradiación con radiación ionizante, en solitario o acompañada por tratamiento mecánico antes y/o después de la irradiación. La irradiación puede realizarse, por ejemplo, con un haz de electrones.

- 25 La etapa de fijación comprende fijar la dosificación de radiación ionizante que se va a administrar al material de la materia prima. Por ejemplo, puede administrarse una dosificación de radiación de 0,1 Mrad a 5,0 Mrad por 1 % en peso de lignina en la materia prima de biomasa, por ejemplo, de 0,25 Mrad a 4,0 Mrad o de 0,3 Mrad a 3,5 Mrad.
- 30 El intermedio o producto puede ser, por ejemplo, uno cualquiera o más de los productos enumerados en el presente documento. En algunos casos, el producto puede ser energía o un combustible, por ejemplo, biodiésel o un alcohol, tal como etanol o metanol. El intermedio o producto también puede ser, por ejemplo, un ácido carboxílico, un éster de un ácido carboxílico, una sal de un ácido carboxílico, o una mezcla de los mismos.
- 35 El procedimiento puede incluir adicionalmente repetir las etapas de determinar, tratar y fijar con una segunda materia prima.

- En algunas implementaciones, uno o más componentes del equipo de procesamiento, por ejemplo, el equipo de irradiación, el equipo sacarificación y/o fermentación, o cualquiera de los otros equipos descritos en el presente
- 40 documento, pueden ser portátiles, por ejemplo, al igual que el equipo de procesamiento móvil descrito en la solicitud internacional publicada N° WO 2008/011598.

- Cambiar una estructura molecular de un material, como se usa en el presente documento, significa cambiar la disposición de unión química o conformación de la estructura. Por ejemplo, el cambio en la estructura molecular
- 45 puede incluir cambiar la estructura supramolecular del material, oxidación del material, cambiar un peso molecular medio, cambiar una cristalinidad promedio, cambiar un área superficial, cambiar un grado de polimerización, cambiar una porosidad, cambiar un grado de ramificación, injertar sobre otros materiales, cambiar un tamaño de dominio cristalino o cambiar un tamaño de dominio global. Puede realizarse un cambio en la estructura molecular usando uno cualquiera o más de los tratamientos físicos descritos en el presente documento, en solitario o en cualquier
- 50 combinación, aplicado una vez o repetidamente.

DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

- La figura 1 es un diagrama de flujo que ilustra un proceso para elaborar un producto a partir de materia prima que
- 55 contiene carbono que tiene un contenido de lignina variable.

La figura 1A es un diagrama de flujo que ilustra etapas del proceso mostrado en la figura 1 de acuerdo con una implementación.

- 60 La figura 2 es un diagrama esquemático que ilustra un proceso para elaborar etanol.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

- Las materias primas de biomasa (por ejemplo, biomasa vegetal, biomasa animal y biomasa de desechos municipales) pueden procesarse a un menor nivel de recalcitrancia (si es necesario) y convertirse en productos
5 útiles, tales como los enumerados a modo de ejemplo en el presente documento. Los sistemas y procesos se describen en el presente documento que usan materiales fácilmente abundantes pero a menudo difíciles de procesar, tales como materiales celulósicos o lignocelulósicos, que de otro modo serían desecho, por ejemplo, residuos de cosecha y papel de desecho.
- 10 En general, una planta de fabricación que utiliza los procesos descritos en el presente documento obtendrá una diversidad de diferentes materias primas en el transcurso de su operación. Algunas materias primas pueden ser relativamente homogéneas en composición, por ejemplo, un traslado de mazorcas de maíz, mientras que otras materias primas pueden ser de composición variable, por ejemplo, desechos municipales, por ejemplo, diversos flujos de papel de desecho.
- 15 Las materias primas pueden incluir, por ejemplo, papel, productos de papel, madera, materiales relacionados con la madera, tableros de partículas, pastos, cáscaras de arroz, bagazo, algodón, yute, cáñamo, lino, bambú, sisal, abacá, paja, mazorcas de maíz, fibra de coco, algas, algas marinas, celulosas alteradas, por ejemplo, acetato de celulosa, celulosa regenerada y similares, o mezclas de cualquiera de éstos.
- 20 En algunos casos, la biomasa es un material microbiano. Las fuentes microbianas incluyen, pero sin limitación, cualquier microorganismo u organismo de origen natural o genéticamente modificado que contiene o es capaz de proporcionar una fuente de carbohidratos (por ejemplo, celulosa), por ejemplo, protistas, por ejemplo, protistas animales (por ejemplo, protozoarios, tales como flagelados, amiboides, ciliados y esporozoarios) y protistas
25 vegetales (por ejemplo, algas tales como alveolados, clorarcinofitos, criptomónadas, euglenidos, glaucofitos, haptofitos, algas rojas, estramenopilos, y viridaeplantae). Otros ejemplos incluyen algas marinas, plancton (por ejemplo, macroplancton, mesoplancton, microplancton, nanoplancton, picoplancton y femtoplancton), fitoplancton, bacterias (por ejemplo, bacterias gram positivas, bacterias gram negativas y extremófilos), levadura y/o mezclas de éstos. En algunos casos, la biomasa microbiana puede obtenerse de fuentes naturales, por ejemplo, el océano,
30 lagos, cuerpos de agua, por ejemplo, agua salada o agua dulce o en tierra. Como alternativa o además, la biomasa microbiana puede obtenerse de sistemas de cultivo, por ejemplo, sistemas de cultivo en seco y húmedo de gran escala.
- Para permitir que la planta de fabricación utilice estos diferentes tipos de materias primas para producir uno o más
35 productos deseados, el proceso de fabricación es ajustable para compensar variaciones y/o dentro de las materias primas, por ejemplo, para compensar variaciones en el contenido de lignina de las diferentes materias primas.
- Muchos de los procesos descritos en el presente documento pueden disminuir de manera eficaz el nivel de recalcitrancia de la materia prima, haciéndola más fácil de procesar, tal como mediante bioprocesamiento (por
40 ejemplo, con cualquier microorganismo descrito en el presente documento, tal como un homoacetógeno o un heteroacetógeno, y/o cualquier enzima descrita en el presente documento), procesamiento térmico (por ejemplo, gasificación o pirólisis) o procedimientos químicos (por ejemplo, hidrólisis de ácido u oxidación).
- Como se muestra en la figura 1, en algunas implementaciones el contenido de lignina de la materia prima entrante
45 se determina (etapa 100), y después, en base al contenido de lignina, el tipo de tratamiento o tratamientos físicos (radiación) y/o una o más condiciones de procesamiento requeridas para obtener el producto deseado se determinan (etapa 102). Si la materia prima tiene un nivel relativamente alto de variabilidad, por ejemplo, desechos municipales, pueden tomarse una diversidad de muestras y el contenido de lignina promedio puede calcularse. En algunos casos, la materia prima puede pretratarse para homogeneizarla antes de la medición de contenido de lignina, por ejemplo,
50 mediante molienda o pulverización, por ejemplo, molienda por congelación (por ejemplo, como se describe en la solicitud provisional de Estados Unidos N° 61/081,709, presentada el 17 de julio de 2008, publicada como US2010/012756). En algunos casos, por ejemplo, como se muestra en la figura 1A, dos o más materias primas entrantes pueden mezclarse juntas para formar una materia prima combinada y puede medirse el contenido de lignina de la materia prima combinada.
- 55 Los procedimientos para preparar muestras y determinar el contenido de lignina se desvelan en los procedimientos de prueba del Department of Energy (DOE) NREL/TP-510-42618 (revisado 4/2008), NREL/TP-510-42619 (Revisado 1/2008) y NREL/TP-510-42620 (Revisado 1/2008).
- 60 Una vez que el contenido de lignina se ha determinado, puede usarse, por ejemplo, en base a las relaciones determinadas empíricamente entre contenido de lignina y recalcitrancia, para determinar las condiciones de

procesamiento, que se introducen después al equipo de procesamiento (etapa 104). Por ejemplo, como se muestra en la figura 1A, los parámetros pueden ser los usados en una o más etapas de proceso de reducción de recalcitrancia que cambiarán la estructura y/o reducirán la recalcitrancia de la materia prima, como se describirá en más detalle a continuación.

5

Si se desea, el resultado del proceso puede controlarse (etapa 106, figura 1), y los parámetros de proceso ajustarse en base a estas mediciones (etapa 108, figura 1). Por ejemplo, puede medirse el volumen, pureza u otras características del resultado. El resultado puede ser el producto final, o puede ser un producto intermedio, tal como un material lignocelulósico o celulósico que tiene recalcitrancia reducida.

10

Haciendo referencia ahora a la figura 2, en un ejemplo, la metodología que se ha analizado anteriormente puede integrarse en un proceso para fabricar un producto, por ejemplo, energía, combustible, alimento o material, por ejemplo, un alcohol tal como etanol. Tal proceso puede incluir, por ejemplo, tratar mecánicamente la materia prima (etapa 110), antes y/o después de este tratamiento, tratar la materia prima con radiación ionizante, para reducir adicionalmente su recalcitrancia (etapa 112), y después procesar la materia prima tratada para producir un producto deseado (etapa 114), que se produce, por ejemplo, mediante destilación (etapa 116). Las etapas individuales de este proceso se describirán en detalle más adelante. Las etapas para medir el contenido de lignina (etapa 118) y fijar o ajustar los parámetros de proceso (etapa 120) pueden realizarse en diversas fases del proceso, por ejemplo, justo antes de la etapa o etapas de proceso usadas para cambiar la estructura de la materia prima, como se muestra.

20

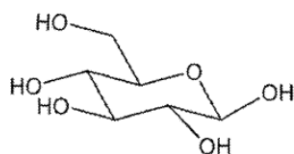
MATERIALES DE BIOMASA

La biomasa puede ser, por ejemplo, un material celulósico o lignocelulósico. Dichos materiales incluyen papel y productos de papel (por ejemplo, papel polirrecubierto y papel Kraft), madera, materiales relacionados con madera, 25 por ejemplo, tablero de partículas, pastos, cáscaras de arroz, bagazo, yute, cáñamo, lino, bambú, sisal, abacá, paja, mazorcas de maíz, fibra de coco; y materiales con alto contenido de α -celulosa, por ejemplo, algodón. Las materias primas pueden obtenerse a partir de materiales textiles de recorte vírgenes, por ejemplo, remanentes, desperdicio post-consumidor, por ejemplo, trapos. Cuando se usan productos de papel, pueden ser materiales vírgenes, por ejemplo, materiales vírgenes de recorte o pueden ser desecho post-consumidor. Además de materiales sin procesar, 30 los desechos post-consumidor, industriales (por ejemplo, despojos) y de procesamiento (por ejemplo, efluentes del procesamiento de papel) pueden utilizarse además como fuente de fibras. Las materias primas de biomasa se pueden obtener o derivarse también de residuos humanos (por ejemplo, aguas residuales), animales o plantas. Materiales celulósicos y lignocelulósicos adicionales se han descrito en las patentes de Estados Unidos N^{os}. 6,448,307, 6,258,876, 6,207,729, 5,973,035 y 5,952,105.

35

En algunas realizaciones, el material de biomasa incluye un carbohidrato que es o que incluye un material que tiene uno o más enlaces β -1,4 y tiene un peso molecular medio en número entre aproximadamente 3.000 y 50.000. Tal carbohidrato es, o incluye celulosa (I), que se deriva de (β -glucosa 1) a través de la condensación de los enlaces β (1,4)-glucosídicos. Este enlace contrasta en sí mismo con aquel para enlaces α -(1,4)-glucosídicos presentes en el 40 almidón y otros carbohidratos.

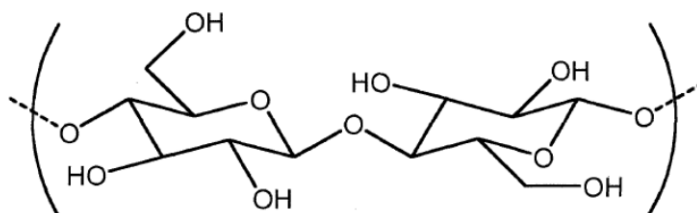
45



50

I

55



60

I

5

Los materiales amiláceos incluyen el propio almidón, por ejemplo, almidón de maíz, almidón de trigo, almidón de patata o almidón de arroz, un derivado de almidón, o un material que incluye almidón, tal como un producto alimenticio comestible o una cosecha. Por ejemplo, el material amiláceo puede ser arracacha, trigo sarraceno, plátano, cebada, yuca, kudzu, oca, sagú, sorgo, patatas convencionales, batata, taro, ñame, o uno o más granos, tales como habas, lentejas o guisantes. Las mezclas de cualesquiera dos o más materiales amiláceos también son materiales amiláceos. En realizaciones particulares, el material amiláceo se obtiene a partir de maíz. Se describen diversos almidones de maíz y derivados en "Corn Starch", Corn Refiners Association (11^a edición, 2006).

En algunos casos, la biomasa es un material microbiano. Las fuentes microbianas incluyen, pero sin limitación, cualquier microorganismo u organismo de origen natural o genéticamente modificado que contiene o es capaz de proporcionar una fuente de carbohidratos (por ejemplo, celulosa), por ejemplo, protistas, por ejemplo, protistas animales (por ejemplo, protozoarios, tales como flagelados, amiboides, ciliados y esporozoarios) y protistas de plantas (por ejemplo, algas, tales como alveolatos, clorarcariofitos, criptomónadas, euglénicos, glaucofitos, haptofitos, algas rojas, estramenopilos y viridiaeplantae). Otros ejemplos incluyen algas marinas, plancton (por ejemplo, macroplancton, mesoplancton, microplancton, nanoplancton, picoplancton y femtoplancton), fitoplancton, bacterias (por ejemplo, bacterias gram positivas, bacterias gram negativas y extremófilos), levadura y/o mezclas de éstos. En algunos casos, la biomasa microbiana puede obtenerse de fuentes naturales, por ejemplo, el océano, lagos, cuerpos de agua, por ejemplo, agua salada o agua dulce, o en tierra. Como alternativa o adicionalmente, la biomasa microbiana puede obtenerse de sistemas de cultivo, por ejemplo, sistemas de cultivo en seco y húmedo de gran escala.

EJEMPLOS DE OTRAS MEZCLAS

También pueden utilizarse las mezclas de la materia prima de biomasa con otros materiales, por ejemplo, materiales que contienen carbono, tal como pre-carbón o carbón, por ejemplo, turba, lignita, sub-bituminoso, bituminoso y antracita, arena de petróleo, esquisto bituminoso de petróleo. Además, pueden utilizarse mezclas de cualquier material de biomasa descrito en el presente documento con otros materiales que contienen carbono para hacer cualquiera de los productos descritos en el presente documento, tal como etanol, ácido acético o acetato de etilo.

TRATAMIENTO FÍSICO

Los procesos de tratamiento físico pueden incluir adicionalmente uno o más de cualquiera de los descritos en el presente documento, tal como tratamiento mecánico, tratamiento químico, irradiación, sonicación, oxidación, pirólisis o explosión de vapor. Los procedimientos de tratamiento pueden usarse en combinaciones de dos, tres, cuatro o incluso todas de estas tecnologías (en cualquier orden). Cuando más se usa más de un procedimiento de tratamiento, los procedimientos pueden aplicarse al mismo tiempo o en diferentes momentos. También pueden usarse otros procesos que cambian una estructura molecular de una materia prima de biomasa, en solitario o en combinación con los procesos desvelados en el presente documento.

Uno o más de los procesos de tratamiento descritos a continuación pueden incluirse en la unidad operativa de reducción de recalcitrancia que se ha analizado anteriormente. Como alternativa, o adicionalmente, pueden incluirse otros procesos para reducir recalcitrancia.

Tratamientos mecánicos

En algunos casos, los procedimientos pueden incluir tratar mecánicamente la materia prima de biomasa. Los tratamientos mecánicos incluyen, por ejemplo, cortar, moler, prensar, machacar, cortar y picar. La molienda puede incluir, por ejemplo, molienda de bolas, molienda de martillo, molienda en seco o húmedo de rotor/estator, u otros tipos de molienda. Otros tratamientos mecánicos incluyen, por ejemplo, molienda de piedra, craqueo, rasgado o desgarrado mecánico, machacado con clavija o molienda de desgaste con aire.

El tratamiento mecánico puede ser ventajoso para "abrir", "tensar", romper y destrozarse los materiales celulósicos o lignocelulósicos, haciendo a la celulosa de los materiales más susceptible a escisión de cadena y/o reducción de cristalinidad. Los materiales abiertos también pueden ser más susceptibles a oxidación cuando son irradiados.

En algunos casos, el tratamiento mecánico puede incluir una preparación inicial de la materia prima como se recibió, por ejemplo, reducción de tamaño de materiales, tales como por corte, machaque, corte, pulverización o picado. Por ejemplo, en algunos casos, la materia prima suelta (por ejemplo, papel reciclado, materiales amiláceos o mijo) es preparada mediante corte o desmenuzado.

Además, el material de la materia prima se trata físicamente por radiación ionizante, y después se trata

mecánicamente. Esta secuencia puede ser ventajosa debido a que los materiales tratados por uno o más de los demás tratamientos, por ejemplo, irradiación o pirólisis, tienden a ser más quebradizos, y por lo tanto, puede ser más fácil de cambiar adicionalmente la estructura molecular del material mediante tratamiento mecánico.

- 5 En algunas realizaciones, el material de la materia prima está en forma de un material fibroso, y el tratamiento mecánico incluye corte para exponer las fibras del material fibroso. El corte puede realizarse, por ejemplo, usando un cortador de cuchilla giratoria. Otros procedimientos para tratar mecánicamente la materia prima incluyen, por ejemplo, molienda o machacado. La molienda puede realizarse usando, por ejemplo, un molino de martillo, molino de bolas, molino coloidal, molino cónico o de cono, molino de disco, molino de borde, molino Wiley o molino de molienda. El machacado puede realizarse usando, por ejemplo, un machacador de piedra, machacador de clavija, machacador de café o machacador de torno. El machacado puede proporcionarse, por ejemplo, mediante una clavija recíproca u otro elemento, como es el caso en un molino de clavija. Otros procedimientos de tratamiento mecánico incluyen rasgado o desgarrado mecánico, otros procedimientos que aplican presión a las fibras y molienda de desgaste por aire. Los tratamientos mecánicos adecuados incluyen además cualquier otra técnica que cambie la estructura molecular de la materia prima.

- Si se desea, el material mecánicamente tratado puede pasarse a través de un tamiz, por ejemplo, que tiene un tamaño de abertura medio de 1,59 mm o menos (1/16 pulgadas, 0,0625 pulgadas). En algunas realizaciones, el corte, u otro tratamiento mecánico, y el tamizado se realizan concurrentemente. Por ejemplo, puede usarse un cortador de cuchilla rotatoria para cortar concurrentemente y tamizar la materia prima. La materia prima es cortada entre cuchillas fijas y cuchillas rotatorias para proporcionar un material cortado que pasa a través de un tamiz y es capturado en un compartimiento. El compartimiento puede tener una presión por debajo de la presión atmosférica nominal, por ejemplo, al menos un 10 por ciento por debajo de la presión atmosférica nominal, por ejemplo, al menos un 25 por ciento por debajo de la presión atmosférica nominal, al menos un 50 por ciento por debajo de la presión atmosférica nominal, o al menos un 75 por ciento por debajo de la presión atmosférica nominal. En algunas realizaciones, se utiliza una fuente de vacío para mantener el compartimiento por debajo de la presión atmosférica nominal.

- El material celulósico o lignocelulósico puede tratarse mecánicamente en un estado seco (por ejemplo, que tiene poca o ninguna agua libre en su superficie), un estado hidratado (por ejemplo, que tiene hasta un diez por ciento en peso de agua absorbida), o en un estado húmedo, por ejemplo, que tiene entre aproximadamente un 10 por ciento y aproximadamente un 75 por ciento en peso de agua. La fuente de fibra puede tratarse incluso mecánicamente mientras que está sumergida parcial o completamente bajo un líquido, tal como agua, etanol o isopropanol.
- 35 El material celulósico o lignocelulósico también puede tratarse mecánicamente bajo un gas (tal como una corriente o atmósfera de gas diferente de aire), por ejemplo, oxígeno o nitrógeno, o vapor.

- Si se desea, la lignina puede eliminarse de cualquiera de los materiales de materia prima que incluyen lignina. Además, para facilitar la descomposición de los materiales que incluyen celulosa, el material puede tratarse antes de o durante el tratamiento mecánico o irradiación con calor, un producto químico (por ejemplo, ácido mineral, base o un oxidante fuerte, tal como hipoclorito sódico) y/o una enzima. Por ejemplo, el machacado puede realizarse en presencia de un ácido.

- Los sistemas de tratamiento mecánico pueden configurarse para producir corrientes con características específicas, tales como por ejemplo, tamaños máximos específicos, longitud-ancho específica, o proporciones de áreas superficiales específicas. El tratamiento mecánico puede aumentar la velocidad de reacción o reducir el tiempo de procesamiento requerido abriendo los materiales y haciéndolos más accesibles para procesos y/o reactivos, tales como reactivos en una solución. La densidad volúmica aparente de materias primas también puede controlarse usando tratamiento mecánico. Por ejemplo, en algunas realizaciones, después del tratamiento mecánico, el material tiene una densidad volúmica aparente de menos de 0,25 g/cm³, por ejemplo, 0,20 g/cm³, 0,15 g/cm³, 0,10 g/cm³, 0,05 g/cm³ o menos, por ejemplo, 0,025 g/cm³. La densidad volúmica aparente se determina usando ASTM D1895B. En resumen, el procedimiento implica llenar un cilindro de medición de volumen conocido con una muestra y obtener un peso de la muestra. La densidad volúmica aparente se calcula al dividir el peso de la muestra en gramos por el volumen conocido del cilindro en centímetros cúbicos.

- Si la materia prima es un material fibroso, las fibras del material mecánicamente tratado pueden tener una proporción de longitud-diámetro medio relativamente grande (por ejemplo, mayor de 20-a-1), incluso si se han cortado más de una vez. Además, las fibras de los materiales fibrosos descritos en el presente documento pueden tener una distribución de proporción de longitud y/o longitud-diámetro relativamente estrecha.

- Como se usa en el presente documento, los anchos de fibra medios (por ejemplo, diámetros) son los determinados

ópticamente seleccionando aleatoriamente aproximadamente 5.000 fibras. Las longitudes de fibra promedio son longitudes de longitud pesada corregidas. Las áreas superficiales BET (Brunauer, Emmet y Teller) son áreas superficiales de múltiples puntos, y las porosidades son las determinadas mediante porosimetría de mercurio.

- 5 Si la materia prima es un material fibroso, la proporción de longitud-diámetro promedio de fibras del material mecánicamente tratado puede ser, por ejemplo, mayor de 8/1, por ejemplo, mayor de 10/1, mayor de 15/1, mayor de 20/1, mayor de 25/1 o mayor de 50/1. Una longitud de fibra promedio del material mecánicamente tratado puede estar, por ejemplo, entre aproximadamente 0,5 mm y 2,5 mm, por ejemplo, entre aproximadamente 0,75 mm y 1,0 mm, y un ancho promedio (por ejemplo, diámetro) del segundo material fibroso 14 puede estar, por ejemplo, entre
- 10 aproximadamente 5 μm y 50 μm , por ejemplo entre aproximadamente 10 μm y 30 μm .

En algunas realizaciones, si la materia prima es un material fibroso, una desviación estándar de la longitud de fibra del material mecánicamente tratado es menor del 60 por ciento de una longitud de fibra promedio del material mecánicamente tratado, por ejemplo, menor del 50 por ciento de la longitud promedio, menor del 40 por ciento de la

15 longitud promedio, menor del 25 por ciento de la longitud promedio, menos del 10 por ciento de la longitud promedio, menos del 5 por ciento de la longitud promedio, o incluso menos del 1 por ciento de la longitud promedio.

En algunas realizaciones, un área superficial BET del material mecánicamente tratado es mayor de 0,1 m^2/g , por ejemplo, mayor de 0,25 m^2/g , mayor de 0,5 m^2/g , mayor de 1,0 m^2/g , mayor de 1,5 m^2/g , mayor de 1,75 m^2/g , mayor

20 de 5,0 m^2/g , mayor de 10 m^2/g , mayor de 25 m^2/g , mayor de 35 m^2/g , mayor de 50 m^2/g , mayor de 60 m^2/g , mayor de 75 m^2/g , mayor de 100 m^2/g , mayor de 150 m^2/g , mayor de 200 m^2/g , o incluso mayor de 250 m^2/g .

Una porosidad del material mecánicamente tratado puede ser, por ejemplo, mayor del 20 por ciento, mayor del 25 por ciento, mayor del 35 por ciento, mayor del 50 por ciento, mayor del 60 por ciento, mayor del 70 por ciento,

25 mayor del 80 por ciento, mayor del 85 por ciento, mayor del 90 por ciento, mayor del 92 por ciento, mayor del 94 por ciento, mayor del 95 por ciento, mayor del 97,5 por ciento, mayor del 99 por ciento, o incluso mayor del 99,5 por ciento.

En algunas situaciones, puede ser deseable preparar un material de baja densidad volúmica aparente, densificar el material (por ejemplo, hacerlo más fácil y menos costoso de transportar a otro sitio), y después revertir el material a un estado de densidad volúmica aparente menor. Los materiales densificados pueden procesarse mediante cualquiera de los procedimientos descritos en el presente documento, o cualquier material procesado mediante cualquiera de los procedimientos descritos en el presente documento puede densificarse posteriormente, por ejemplo,

30 como se describe en el documento WO 2008/073186.

35

Tratamiento por radiación

Se usan una o más secuencias de procesamiento de radiación ionizante para procesar la materia prima, y para proporcionar un material estructuralmente modificado que funciona como entrada para etapas y/o secuencias de

40 procesamiento adicionales. Por ejemplo, la irradiación puede reducir el peso molecular y/o la cristalinidad de la materia prima. En algunas realizaciones, la energía depositada en un material que libera un electrón de su orbital atómico se usa para irradiar los materiales. La radiación puede proporcionarse por 1) partículas cargadas pesadas, tales como partículas alfa o protones, 2) electrones, producidos, por ejemplo en aceleradores de haces de electrones o desintegración beta, o 3) radiación electromagnética, por ejemplo, rayos gamma, rayos X o rayos ultravioleta. En

45 un enfoque, la radiación producida mediante sustancias radioactivas puede usarse para irradiar la materia prima. En algunas realizaciones, puede utilizarse cualquier combinación en cualquier orden o concurrentemente de (1) a (3). En otro enfoque, la radiación electromagnética (por ejemplo, producida usando emisores de haces de electrones) puede usarse para irradiar la materia prima. Las dosis aplicadas dependen del efecto deseado y la materia prima particular. Por ejemplo, altas dosis de radiación pueden romper enlaces químicos dentro de componentes de materia

50 prima. En algunos casos, cuando la escisión de cadena es deseable y/o la funcionalización de cadena de polímero es deseable, pueden utilizarse partículas más pesadas que los electrones, tales como protones, núcleos de helio, iones argón, iones silicio, iones de neón, iones de carbono, iones de fósforo, iones de oxígeno o iones de nitrógeno. Cuando se desea la escisión de cadena de apertura de anillo, pueden utilizarse partículas cargadas positivamente por sus propiedades de ácido de Lewis para escisión de cadena de apertura de anillo mejorada. Por ejemplo,

55 cuando se desea oxidación máxima, pueden utilizarse iones de oxígeno, cuando se desea nitración máxima, pueden utilizarse iones de nitrógeno.

En un procedimiento, se irradia un primer material que es o incluye celulosa que tiene un primer peso molecular medio en número (M_{N1}) mediante el tratamiento con radiación ionizante (por ejemplo, en forma de radiación gamma,

60 radiación de rayos X, luz ultravioleta (UV) de 100 nm a 280 nm, un haz de electrones u otras partículas cargadas) para proporcionar un segundo material que incluye celulosa que tiene un segundo peso molecular medio en número

(M_{N2}) menor que el primer peso molecular medio en número. El segundo material (o el primer o segundo material) puede combinarse con un microorganismo (con o sin tratamiento enzimático) que puede utilizar el segundo y/o primer material o sus azúcares constituyentes o lignina para producir un combustible u otro producto útil que es o incluye hidrógeno, un alcohol (por ejemplo, etanol o butanol, tal como n-, sec- o t-butanol), un ácido orgánico, un hidrocarburo o mezclas de cualquiera de éstos.

Debido a que el segundo material tiene celulosa que tiene un peso molecular reducido con respecto al primer material, y en algunos casos, una cristalinidad reducida también, el segundo material es generalmente más dispersable, hinchable y/o soluble en una solución que contiene un microorganismo y/o una enzima. Estas propiedades hacen al segundo material más susceptible a ataque químico, enzimático y/o biológico con respecto al primer material, que puede mejorar enormemente la velocidad de producción y/o el nivel de producción de un producto deseado, por ejemplo, etanol. La radiación puede esterilizar también los materiales o cualquier medio necesario para bioprocasar el material.

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

En algunos casos, el segundo material tiene celulosa que tiene una cristalinidad (C_2) que es menor que la cristalinidad (C_1) de la celulosa del primer material. Por ejemplo, (C_2) puede ser menor que (C_1) en más de aproximadamente el 10 por ciento, por ejemplo, el 15, 20, 25, 30, 35, 40 o incluso más de aproximadamente el 50 por ciento.

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

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

En algunas realizaciones, el segundo material puede tener un nivel de oxidación (O_2) que es mayor que el nivel de oxidación (O_1) del primer material. Un mayor nivel de oxidación del material puede facilitar su capacidad de dispersión, hinchamiento y/o solubilidad, potenciando adicionalmente la susceptibilidad del material a ataque químico, enzimático o biológico. En algunas realizaciones, para aumentar el nivel de la oxidación del segundo material con respecto al primer material, la irradiación se realiza en un entorno de oxidación, por ejemplo, bajo un manto de aire u oxígeno, produciendo un segundo material que está más oxidado que el primer material. Por ejemplo, el segundo material puede tener más grupos hidroxilo, grupos aldehído, grupos cetona, grupos éster o grupos ácido carboxílico, que pueden aumentar su hidrofiliidad.

Radiación ionizante

Cada forma de radiación ioniza el material que contiene carbono a través de interacciones particulares, como se determina por la energía de la radiación. Las partículas cargadas pesadas ionizan principalmente materia a través de la dispersión de Coulomb; adicionalmente, estas interacciones producen electrones energéticos que pueden ionizar adicionalmente la materia. Las partículas alfa son idénticas al núcleo de un átomo de helio y se producen por la desintegración alfa de diversos núcleos radioactivos, tales como isótopos de bismuto, polonio, astatina, radón, francio, radio, varios actínicos, tales como actinio, torio, uranio, neptunio, curio, californio, americio y plutonio.

Cuando se utilizan partículas, pueden ser neutras (no cargadas), positivamente cargadas o negativamente cargadas. Cuando están cargadas, las partículas cargadas pueden soportar una única carga positiva o negativa, o múltiples

cargas, por ejemplo, una, dos, tres o incluso cuatro más cargas. En casos en los cuales se desea la escisión de cadena, pueden ser deseables partículas positivamente cargadas, en parte debido a su naturaleza ácida. Cuando se utilizan partículas, las partículas pueden tener la masa de un electrón en reposo, o mayores, por ejemplo, 500, 1000, 1500, 2000, 10.000 o incluso 100.000 veces la masa de un electrón en reposo. Por ejemplo, las partículas pueden tener una masa de aproximadamente 1 unidad atómica a aproximadamente 150 unidades atómicas, por ejemplo, de aproximadamente 1 unidad atómica a aproximadamente 50 unidades atómicas, o de aproximadamente 1 a aproximadamente 25, por ejemplo, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 12 o 15 amu. Los aceleradores usados para acelerar las partículas pueden ser DC electrostático, DC electrodinámico, RF lineal, inducción magnética lineal u onda continua. Por ejemplo, los aceleradores tipo ciclotrón están disponibles en IBA, Bélgica, tal como el sistema Rhodatron®, mientras que los aceleradores tipo DC están disponibles en RDI, ahora IBA Industrial, tal como Dynamitron®. Los iones y aceleradores de iones se analizan en *Introductory Nuclear Physics*, Kenneth S. Krane, John Wiley & Sons, Inc. (1988), *FIZIKA B 6* (1997) 4, 177-206, Chu, William T., "Overview of Light-Ion Beam Therapy", Columbus-Ohio, ICRU-IAEA Meeting, 18-20 de marzo de 2006, Iwata, Y. y col., "Alternating-Phase-Focused IH-DTL for Heavy-Ion Medical Accelerators" *Proceedings of EPAC 2006*, Edimburgo, Escocia y Leaner, C.M. y col. "Status of the Superconducting ECR Ion Source Venus" *Proceedings of EPAC 2000*, Viena, Austria.

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

Las fuentes de rayos X incluyen colisión de haces de electrones con objetivos de metal, tales como tungsteno o molibdeno o aleaciones, o fuentes de luces compactas, tales como las producidas en el mercado por Lyncean.

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

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

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

En algunas realizaciones, se usa un haz de electrones como la fuente de radiación. Un haz de electrones tiene la ventaja de altas velocidades de dosis (por ejemplo, 1,5 o incluso 10 Mrad por segundo), alto rendimiento, menos contención y menos equipo de confinamiento. Los electrones también pueden ser más eficientes para provocar escisión de cadena. Además, los electrones que tienen energías de 4-10 MeV pueden tener una profundidad de penetración de 5 a 30 mm o más, tal como 40 mm.

Los haces de electrones pueden generarse, por ejemplo, mediante generadores electrostáticos, generadores de cascada, generadores de transformadores, aceleradores de baja energía con un sistema de exploración, aceleradores de baja energía con un cátodo lineal, aceleradores lineales y aceleradores pulsados. Los electrones como una fuente de radiación ionizante pueden ser útiles, por ejemplo, para pilas relativamente delgadas de materiales, por ejemplo, menos de 0,5 pulgadas, por ejemplo menos de 0,4 pulgadas, 0,3 pulgadas, 0,2 pulgadas o menos de 0,1 pulgadas. En algunas realizaciones, la energía de cada electrón del haz de electrones es de aproximadamente 0,3 MeV a aproximadamente 2,0 MeV (millón de electrón volts), por ejemplo, de aproximadamente 0,5 MeV a aproximadamente 1,5 MeV, o de aproximadamente 0,7 MeV a aproximadamente 1,25 MeV.

Los dispositivos de irradiación de haces de electrones pueden procurarse en el mercado en Ion Beam Applications, Louvain-la-Neuve, Bélgica o Titan Corporation, San Diego, CA. Las energías de electrones típicas pueden ser 1 MeV, 2 MeV, 4,5 MeV, 7,5 MeV o 10 MeV. La potencia de dispositivo de irradiación de haces de electrones típica puede ser 1 kW, 5 kW, 10 kW, 20 kW, 50 kW, 100 kW, 250 kW o 500 kW. El nivel de despolimerización de la materia prima depende de la energía de electrones usada y la dosis aplicada, mientras que el tiempo de exposición depende de la potencia y dosis. Las dosis típicas pueden adoptar valores de 1 kGy, 5 kGy, 10 kGy, 20 kGy, 50 kGy, 100 kGy o 200 kGy.

Haces de partículas de iones

Pueden utilizarse partículas más pesadas que los electrones para irradiar materiales, tales como carbohidratos o materiales que incluyen carbohidratos, por ejemplo, materiales celulósicos, materiales lignocelulósicos, materiales amiláceos, o mezclas de cualquiera de éstos y otros descritos en el presente documento. Por ejemplo, pueden utilizarse protones, núcleos de helio, iones argón, iones silicio, iones de neón, iones de carbono, iones de fósforo, iones de oxígeno, iones de nitrógeno. En algunas realizaciones, las partículas más pesadas que los electrones pueden inducir mayores cantidades de escisión de cadena (en relación con partículas más ligeras). En algunos

casos, las partículas positivamente cargadas pueden inducir mayores cantidades de escisión de cadena que partículas negativamente cargadas debido a su acidez.

Pueden generarse haces de partículas más pesados, por ejemplo, usando aceleradores lineales o ciclotrones. En algunas realizaciones, la energía de cada partícula del haz es de aproximadamente 1,0 MeV/unidad atómica a aproximadamente 6,000 MeV/unidad atómica, por ejemplo, de aproximadamente 3 MeV/unidad atómica a aproximadamente 4.800 MeV/unidad atómica, o de aproximadamente 10 MeV/unidad atómica a aproximadamente 1,000 MeV/unidad atómica.

10 En ciertas realizaciones, los haces de iones usados para irradiar materiales que contienen carbono, por ejemplo, materiales de biomasa, pueden incluir más de un tipo de iones. Por ejemplo, los haces de iones pueden incluir mezclas de dos o más tipos de iones diferentes (por ejemplo, tres, cuatro o más). Las mezclas ejemplares pueden incluir iones y protones de carbono, iones de carbono e iones de oxígeno, iones y protones de nitrógeno, e iones y protones de hierro. Más generalmente, las mezclas de cualquiera de los iones analizados anteriormente (o cualquier otro ión) pueden usarse para formar haces de iones irradiantes. En particular, pueden usarse mezclas de iones relativamente ligeros y relativamente más pesados en un haz de iones simple.

En algunas realizaciones, los haces de iones para irradiar materiales incluyen iones cargados positivamente. Los iones cargados positivamente pueden incluir, por ejemplo, iones de hidrógeno cargados positivamente (por ejemplo, protones), iones de gases nobles (por ejemplo, helio, neón, argón), iones de carbono, iones de nitrógeno, iones de oxígeno, átomos de silicio, iones de fósforo e iones de metal, tales como iones de sodio, iones de calcio y/o iones de hierro. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que tales iones cargados positivamente se comportan químicamente como restos de ácido de Lewis cuando se exponen a materiales, iniciando y sosteniendo las reacciones de escisión de cadena de apertura de anillo catiónicas en un entorno oxidante.

25 En ciertas realizaciones, los haces de iones para irradiar materiales incluyen iones cargados negativamente. Los iones cargados negativamente pueden incluir, por ejemplo, iones de hidrógeno cargados negativamente (por ejemplo, iones de hidruro), e iones cargados negativamente de diversos núcleos relativamente electronegativos (por ejemplo, iones de oxígeno, iones de nitrógeno, iones de carbono, iones de silicio y iones de fósforo). Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que tales iones cargados negativamente se comportan químicamente como restos de base de Lewis cuando se exponen a materiales, provocando reacciones de escisión de cadena de apertura de anillo aniónicas en un entorno reductor.

En algunas realizaciones, los haces para irradiar materiales pueden incluir átomos neutrales. Por ejemplo, pueden incluirse uno cualquiera o más de átomos de hidrógeno, átomos de helio, átomos de carbono, átomos de nitrógeno, átomos de oxígeno, átomos de neón, átomos de silicio, átomos de fósforo, átomos de argón y átomos de hierro en haces que se usan para irradiación de materiales de biomasa. En general, pueden estar presentes mezclas de cualesquiera dos o más de los tipos anteriores de átomos (por ejemplo, tres o más, cuatro o más, o incluso más) en los haces.

40 En ciertas realizaciones, los haces de iones usados para irradiar materiales incluyen iones cargados individualmente, tal como uno o más de H^+ , H^- , He^+ , Ne^+ , Ar^+ , C^+ , C^- , O^+ , O^- , N^+ , N^- , Si^+ , Si^- , P^+ , P^- , Na^+ , Ca^+ y Fe^+ . En algunas realizaciones, los haces de iones pueden incluir iones de múltiples cargas, tales como uno o más de C^{2+} , C^{3+} , C^{4+} , N^{3+} , N^{5+} , N^{3-} , O^{2+} , O^{2-} , O_2^{2-} , Si^{2+} , Si^{4+} , Si^{2-} y Si^{4-} . En general, los haces de iones también pueden incluir iones polinucleares más complejos que llevan múltiples cargas positivas o negativas. En ciertas realizaciones, en virtud de la estructura del ión polinuclear, las cargas positivas o negativas pueden distribuirse eficazmente sobre sustancialmente toda la estructura de los iones. En algunas realizaciones, las cargas positivas o negativas pueden localizarse en parte sobre porciones de la estructura de los iones.

50 Radiación electromagnética

En realizaciones en las que la irradiación se realiza con radiación electromagnética, la radiación electromagnética puede tener, por ejemplo, energía por fotón (en electrón volts) mayor de 10^2 eV, por ejemplo, mayor de 10^3 , 10^4 , 10^5 , 10^6 , o incluso mayor de 10^7 eV. En algunas realizaciones, la radiación electromagnética tiene una energía por fotón de entre 10^4 y 10^7 , por ejemplo, entre 10^5 y 10^6 eV. La radiación electromagnética puede tener una frecuencia, por ejemplo, mayor de 10^{16} hz, mayor de 10^{17} hz, 10^{18} , 10^{19} , 10^{20} , o incluso mayor de 10^{21} hz. En algunas realizaciones, la radiación electromagnética tiene una frecuencia de entre 10^{18} y 10^{22} hz, por ejemplo, entre 10^{19} a 10^{21} hz.

Dosis

60 La dosis de radiación dependerá del contenido de lignina de la materia prima. Por ejemplo, en algunos casos se

administra de 0,1 Mrad a 5,0 Mrad por 1% en peso de lignina en la materia prima de biomasa, por ejemplo, de 0,25 Mrad a 4,0 Mrad, o de 0,3 Mrad a 3,5 Mrad por 1%.

5 En algunas realizaciones, la irradiación (con cualquier fuente de radiación o una combinación de fuentes) se realiza hasta que el material recibe una dosis de al menos 0,25 Mrad, por ejemplo, al menos 1,0 Mrad, al menos 2,5 Mrad, al menos 5,0 Mrad, o al menos 10,0 Mrad. En algunas realizaciones, la irradiación se realiza hasta que el material recibe una dosis de entre 1,0 Mrad y 6,0 Mrad, por ejemplo, entre 1,5 Mrad y 4,0 Mrad.

10 En algunas realizaciones, la irradiación se realiza a una velocidad de dosis de entre 5,0 y 1500,0 kilorads/hora, por ejemplo entre 10,0 y 750,0 kilorads/hora o entre 50,0 y 350,0 kilorads/horas.

15 En algunas realizaciones, se usan dos o más fuentes de radiación, tales como dos o más radiaciones ionizantes. Por ejemplo, las muestras pueden tratarse, en cualquier orden, con un haz de electrones seguido de radiación gamma y luz UV que tiene longitudes de onda de aproximadamente 100 nm a aproximadamente 280 nm. En algunas realizaciones, las muestras se tratan con tres fuentes de radiación ionizante, tal como un haz de electrones, radiación gamma y luz UV energética.

Sonicación

20 Pueden usarse una o más secuencias de procesamiento de sonicación para procesar materiales a partir de una amplia diversidad de fuentes diferentes para extraer sustancias útiles a partir de los materiales, y para proporcionar material orgánico parcialmente degradado (cuando se emplean materiales orgánicos), el cual funciona como entrada para etapas y/o secuencias de procesamiento adicionales. La sonicación puede reducir el peso molecular y/o la cristalinidad de los materiales, tal como uno o más de cualquiera de los materiales descritos en el presente documento, por ejemplo, una o más fuentes de carbohidratos, tal como materiales celulósicos o lignocelulósicos, o materiales amiláceos. Como se ha analizado anteriormente con respecto a la radiación, los parámetros de proceso usados para la sonicación variarán dependiendo del contenido de lignina de la materia prima. Por ejemplo, materias primas con mayores niveles de lignina generalmente requieren un mayor tiempo de residencia y/o nivel de energía, dando como resultado una energía total mayor entregada a la materia prima.

30 En un procedimiento de referencia, un primer material que incluye celulosa que tiene un primer peso molecular medio en número (M_{N1}) se dispersa en un medio, tal como agua, y se sonica y/o cavita de otra manera, para proporcionar un segundo material que incluye celulosa que tiene un segundo peso molecular medio en número (M_{N2}) menor que el primer peso molecular medio en número. El segundo material (o el primer y segundo material en ciertas realizaciones) pueden combinarse con un microorganismo (con o sin tratamiento enzimático) que puede utilizar el segundo y/o primer material para producir un combustible que es o incluye hidrógeno, un alcohol, un ácido orgánico, un hidrocarburo o mezclas de cualquiera de éstos.

40 Dado que el segundo material tiene celulosa que tiene un peso molecular reducido con respecto al primer material, en algunos casos, una cristalinidad reducida también, el segundo material generalmente es más dispersable, hinchable y/o soluble en una solución que contiene el microorganismo, por ejemplo, a una concentración de más de 10^6 microorganismos/ml. Estas propiedades hacen al segundo material más susceptible a ataque químico, enzimático y/o microbiano con respecto al primer material, lo cual puede mejorar enormemente la velocidad de producción y/o el nivel de producción de un producto deseado, por ejemplo, etanol. La sonicación también puede esterilizar los materiales, pero no deberá usarse mientras se suponga que los microorganismos están vivos.

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

En algunos casos, el segundo material tiene celulosa que tiene como cristalinidad (C_2) que es menor que la cristalinidad (C_1) de la celulosa del primer material. Por ejemplo, (C_2) puede ser menor que (C_1) en más de aproximadamente el 10 por ciento, por ejemplo, el 15, 20, 25, 30, 35, 40 o incluso más de aproximadamente el 50 por ciento.

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

de menos del 5 por ciento. En algunas realizaciones, el material después de la sonicación es sustancialmente amorfo.

En algunas realizaciones, el peso molecular medio en número inicial (antes de la sonicación) es de 5 aproximadamente 200.000 a aproximadamente 3.200.000, por ejemplo, de aproximadamente 250.000 a aproximadamente 1.000.000 o de aproximadamente 250.000 a aproximadamente 700.000, y el peso molecular medio en número después de la sonicación es de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 200.000, por ejemplo, de aproximadamente 60.000 a aproximadamente 150.000 o de aproximadamente 70.000 a aproximadamente 125.000. Sin embargo, en algunas realizaciones, por ejemplo, después de una sonicación
10 extensa, es posible tener un peso molecular medio en número de menos de aproximadamente 10.000 o incluso menos de aproximadamente 5.000.

En algunas realizaciones, el segundo material puede tener un nivel de oxidación (O_2) que es mayor que el nivel de oxidación (O_1) del primer material. Un mayor nivel de oxidación del material puede facilitar su capacidad de
15 dispersión, hinchamiento y/o solubilidad, potenciando adicionalmente la susceptibilidad del material a ataque químico, enzimático o microbiano. En algunas realizaciones, para aumentar el nivel de la oxidación del segundo material con respecto al primer material, la sonicación se realiza en un medio de oxidación, produciendo un segundo material que está más oxidado que el primer material. Por ejemplo, el segundo material puede tener más grupos hidroxilo, grupos aldehído, grupos cetona, grupos éster o grupos ácido carboxílico, que pueden aumentar su
20 hidrofiliidad.

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

En otras realizaciones, el medio de sonicación es no acuoso. Por ejemplo, la sonicación puede realizarse en un hidrocarburo, por ejemplo, tolueno o heptano, un éter, por ejemplo, éter dietílico o tetrahidrofurano, o incluso en un gas licuado, tales como argón, xenón o nitrógeno.
30

Pirólisis

Pueden usarse una o más secuencias de procesamiento de pirólisis para procesar materiales que contienen carbono a partir de una amplia diversidad de fuentes diferentes para extraer sustancias útiles a partir de los materiales y
35 proporcionar materiales parcialmente degradados, los cuales funcionan como entrada para etapas y/o secuencias de procesamiento adicionales. Las materias primas con mayores niveles de lignina generalmente requieren una mayor temperatura, mayor tiempo de residencia y/o la introducción de mayores niveles de oxígeno durante la pirólisis.

En un ejemplo de referencia, un primer material que incluye celulosa que tiene un primer peso molecular medio en número (M_{N1}) es pirolizado, por ejemplo, calentando el primer material en un horno de tubo (en presencia o ausencia de oxígeno), para proporcionar un segundo material que incluye celulosa que tiene un segundo peso molecular medio en número (M_{N2}) menor que el primer peso molecular medio en número. El segundo material (o el primer y segundo material en ciertas realizaciones) se combina con un microorganismo (con o sin ácido o hidrólisis enzimática) que puede utilizar el segundo y/o primer material para producir un combustible que es o incluye
45 hidrógeno, un alcohol (por ejemplo, etanol o butanol, tal como n-, se- o t-butanol), un ácido orgánico, un hidrocarburo o mezclas de cualquiera de éstos.

Dado que el segundo material tiene celulosa que tiene un peso molecular reducido con respecto al primer material, y en algunos casos, una cristalinidad reducida también, el segundo material es generalmente más dispersable,
50 hinchable y/o soluble en una solución que contiene el microorganismo, por ejemplo, a una concentración de más de 10^6 microorganismos/ml. Estas propiedades hacen al segundo material más susceptible a ataque químico, enzimático y/o microbiano con respecto al primer material, que puede mejorar enormemente la velocidad de producción y/o el nivel de producción de un producto deseado, por ejemplo, etanol. La pirólisis también puede esterilizar el primer y segundo materiales.
55

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

60 En algunos casos, el segundo material tiene celulosa que tiene una cristalinidad (C_2) que es menor que la cristalinidad (C_1) de la celulosa del primer material. Por ejemplo, (C_2) puede ser menor que (C_1) en más de

aproximadamente el 10 por ciento, por ejemplo, el 15, 20, 25, 30, 35, 40 o incluso más de aproximadamente el 50 por ciento.

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

En algunas realizaciones, el peso molecular medio en número inicial (antes de la pirólisis) es de aproximadamente 200.000 a aproximadamente 3.200.000, por ejemplo, de aproximadamente 250.000 a aproximadamente 1.000.000 o de aproximadamente 250.000 a aproximadamente 700.000 y el peso molecular medio en número después de la 15 pirólisis es de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 200.000, por ejemplo, de aproximadamente 60.000 a aproximadamente 150.000 o de aproximadamente 70.000 a aproximadamente 125.000. Sin embargo, en algunas realizaciones, por ejemplo, después de una pirólisis extensa, es posible tener un peso molecular medio en número de menos de aproximadamente 10.000 o incluso menor del aproximadamente 5.000.

20 En algunas realizaciones, el segundo material puede tener un nivel de oxidación (O_2) que es mayor que el nivel de oxidación (O_1) del primer material. Un mayor nivel de oxidación del material puede facilitar su capacidad de dispersión, hinchamiento y/o solubilidad, potenciando adicionalmente la susceptibilidad de los materiales a ataque químico, enzimático o microbiano. En algunas realizaciones, para aumentar el nivel de la oxidación del segundo material con respecto al primer material, la pirólisis se realiza en un entorno oxidante, produciendo un segundo 25 material que está más oxidado que el primer material. Por ejemplo, el segundo material puede tener más grupos hidroxilo, grupos aldehído, grupos cetona, grupos éster o grupos ácido carboxílico, que pueden aumentar su hidrofiliidad.

En algunas realizaciones, la pirólisis de los materiales es continua. En otras realizaciones, el material es pirolizado 30 durante un tiempo predeterminado, y después se deja enfriar durante un segundo tiempo predeterminado antes de pirolizarse nuevamente.

Oxidación

35 Pueden usarse una o más secuencias de procesamiento oxidante para procesar materiales que contienen carbono a partir de una amplia diversidad de diferentes fuentes para extraer sustancias útiles a partir de los materiales y proporcionar material parcialmente degradado y/o alterado, que funciona como entrada para etapas y/o secuencias de procesamiento adicionales. Las condiciones de oxidación variarán dependiendo del contenido de lignina de la materia prima, siendo deseado generalmente un mayor grado de oxidación para materias primas con mayor 40 contenido de lignina.

En un procedimiento de referencia, un primer material que incluye celulosa que tiene un primer peso molecular medio en número (M_{N1}) y que tiene un primer contenido de oxígeno (O_1) se oxida, por ejemplo, calentando el primer material en una corriente de aire o aire enriquecido con oxígeno, para proporcionar un segundo material que incluye 45 celulosa que tiene un segundo peso molecular medio en número (M_{N2}) y que tiene un segundo contenido de oxígeno (O_2) mayor que el primer contenido de oxígeno (O_1).

Dichos materiales también pueden combinarse con un sólido y/o un líquido. El líquido y/o sólido puede incluir un microorganismo, por ejemplo, una bacteria, y/o una enzima. Por ejemplo, la bacteria y/o enzima puede trabajar sobre 50 el material celulósico o lignocelulósico para producir un combustible, tal como etanol, o un subproducto, tal como una proteína. Los combustibles y subproductos se describen en FIBROUS MATERIALS AND COMPOSITES, USSN 11/453,951, presentada el 15 de junio de 2006 (publicada como US2007/045456).

En algunas realizaciones, el segundo peso molecular medio en número es no más del 97 por ciento menor que el 55 primer peso molecular medio en número, por ejemplo, no más del 95 por ciento, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 30, 20, 12,5, 10,0, 7,5, 5,0, 4,0, 3,0, 2,5, 2,0 o no más del 1,0 por ciento menor que el primer peso molecular medio en número. La cantidad de reducción de peso molecular dependerá de la aplicación. Por ejemplo, en algunas realizaciones preferidas que proporcionan compuestos, el segundo peso molecular medio en número es sustancialmente el mismo que el primer peso molecular medio en número. En otras aplicaciones, tales como la 60 elaboración de etanol u otro combustible o subproducto, generalmente se prefiere una mayor cantidad de reducción de peso molecular.

- En algunas realizaciones en las que los materiales se usan para hacer un combustible o un subproducto, el peso molecular medio en número inicial (antes de la oxidación) es de aproximadamente 200.000 a aproximadamente 3.200.000, por ejemplo, de aproximadamente 250.000 a aproximadamente 1.000.000 o de aproximadamente 5 250.000 a aproximadamente 700.000, y el peso molecular medio en número después de la oxidación es de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 200.000, por ejemplo, de aproximadamente 60.000 a aproximadamente 150.000 o de aproximadamente 70.000 a aproximadamente 125.000. Sin embargo, en algunas realizaciones, por ejemplo, después de una oxidación extensa, es posible tener un peso molecular medio en número de menos de aproximadamente 10.000 o incluso menos de aproximadamente 5.000.
- 10 En algunas realizaciones, el segundo contenido de oxígeno es al menos aproximadamente un cinco por ciento mayor que el primer contenido de oxígeno, por ejemplo, un 7,5 por ciento mayor, 10,0 por ciento mayor, 12,5 por ciento mayor, 15,0 por ciento mayor o un 17,5 por ciento mayor. En algunas realizaciones preferidas, el segundo contenido de oxígeno es al menos aproximadamente un 20,0 por ciento mayor que el primer contenido de oxígeno
- 15 del primer material. El contenido de oxígeno se mide mediante análisis elemental pirolizando una muestra en un horno operando a 1300 °C o más. Un analizador elemental adecuado es el analizador LECO CHNS-932 con un horno de pirólisis de alta temperatura VTF-900.
- En general, la oxidación de un material se produce en un entorno oxidante. Por ejemplo, la oxidación puede
- 20 realizarse o facilitarse mediante pirólisis en un entorno oxidante, tal como en aire o argón enriquecido en aire. Para facilitar la oxidación, pueden añadirse diversos agentes químicos, tales oxidantes, ácidos o bases, al material antes de o durante la oxidación. Por ejemplo, puede añadirse un peróxido (por ejemplo, peróxido de benzoílo) antes de la oxidación.
- 25 Algunos procedimientos oxidantes para reducir la recalcitrancia en una materia prima de biomasa emplean química tipo Fenten o Fenton. Tales procedimientos se desvelan, por ejemplo, en la solicitud provisional de Estados Unidos N° 61/139,473, presentada el 19 de diciembre de 2008.
- Los oxidantes ejemplares incluyen peróxidos, tales como peróxido de hidrógeno y peróxido de benzoílo, persulfatos,
- 30 tal como persulfato de amonio, formas activadas de oxígeno, tales como ozono, permanganatos, tal como permanganato de potasio, percloratos, tal como perclorato sódico, e hipocloritos, tal como hipoclorito sódico (lejía convencional).
- En algunas situaciones, el pH se mantiene a o por debajo de aproximadamente 5,5 durante contacto, tal como entre
- 35 1 y 5, entre 2 y 5, entre 2,5 y 5 o entre aproximadamente 3 y 5. Las condiciones también pueden incluir un periodo de contacto de entre 2 y 12 horas, por ejemplo, entre 4 y 10 horas o entre 5 y 8 horas. En algunos casos, las condiciones incluyen no exceder 300 °C, por ejemplo, no exceder 250, 200, 150, 100 o 50 °C. En casos deseables especiales, la temperatura permanece sustancialmente a ambiente, por ejemplo, a o aproximadamente 20-25 °C.
- 40 En algunas realizaciones deseables, el uno o más oxidantes se aplican a un primer material celulósico o lignocelulósico y el uno o más compuestos como un gas, tal como generando ozono *in situ* irradiando el primer material celulósico o lignocelulósico y el uno o más compuestos a través de aire con un haz de partículas, tales como electrones.
- 45 En realizaciones deseables particulares, se dispersa en primer lugar un primer material celulósico o lignocelulósico en agua o un medio acuoso que incluye uno o más compuestos dispersos y/o disueltos en el mismo, el agua se elimina después de un tiempo de remojo (por ejemplo, el agua suelta y libre se elimina mediante filtración), y después uno o más oxidantes se aplican a la combinación como un gas, tal como generando ozono *in situ* irradiando el primer material celulósico o lignocelulósico y el uno o más compuestos a través de aire con un haz de partículas,
- 50 tales como electrones (por ejemplo, siendo cada uno acelerado por una diferencia de potencial de entre 3 MeV y 10 MeV). El remojo puede abrir porciones interiores a oxidación.
- En algunas realizaciones, la mezcla incluye uno o más compuestos y uno o más oxidantes, y una proporción en mol de uno o más compuestos con respecto al uno o más oxidantes es de aproximadamente 1:1000 a aproximadamente
- 55 1:25, tal como de aproximadamente 1:500 a aproximadamente 1:25 o de aproximadamente 1:100 a aproximadamente 1:25.
- En algunas realizaciones deseables, la mezcla incluye además una o más hidroquinonas, tal como 2,5-dimetoxihidroquinona (DMHQ) y/o una o más benzoquinonas, tal como 2,5-dimetoxi-1,4-benzoquinona (DMBQ), lo
- 60 que puede facilitar las reacciones de transferencia de electrones.

En algunas realizaciones deseables, uno más oxidantes se generan electroquímicamente *in situ*. Por ejemplo, el peróxido de hidrógeno y/o el ozono pueden producirse electroquímicamente dentro de un recipiente de contacto o reacción.

5 Otros procesos para solubilizar, reducir recalcitrancia o para funcionalizar

Cualquiera de los procesos de este párrafo puede usarse en combinación con cualquiera de los procesos descritos en el presente documento (en cualquier orden): explosión de vapor, tratamiento de ácido (incluyendo tratamiento de ácido concentrado y diluido con ácidos minerales, tales como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácidos orgánicos, tal como ácido trifluoroacético), tratamiento de base (por ejemplo, tratamiento con cal o hidróxido sódico), tratamiento de UV, tratamiento de extrusión de tornillo (véase, por ejemplo, solicitud de patente de Estados Unidos N° de serie 61/073,530, presentada el 18 de noviembre de 2008, tratamiento de disolvente (por ejemplo, tratamiento con líquidos iónicos) y molienda por congelación (véase, por ejemplo, solicitud de patente de Estados Unidos N° de serie 61/081,709).

15 **Conversión termoquímica**

Un proceso de conversión termoquímica incluye cambiar estructuras moleculares de material que contiene carbono a temperaturas elevadas. Los ejemplos específicos incluyen gasificación, pirólisis, reformado, oxidación parcial y mezclas de éstos (en cualquier orden).

La gasificación convierte materiales que contienen carbono en un gas de síntesis (syngas), el cual puede incluir metanol, monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrógeno. Muchos microorganismos, tales como acetógenos u homoacetógenos son capaces de utilizar un syngas a partir de la conversión termoquímica de biomasa, para producir un producto que incluye un alcohol, un ácido carboxílico, una sal de un ácido carboxílico, un éster de ácido carboxílico o una mezcla de cualquiera de éstos. La gasificación de biomasa (por ejemplo, materiales celulósicos o lignocelulósicos), puede lograrse mediante una diversidad de técnicas. Por ejemplo, la gasificación puede realizarse utilizando reformado de vapor en fases con un reactor de lecho fluido en el que el material carbonáceo se piroliza en primer lugar en ausencia de oxígeno y después los vapores de la pirólisis se reforman a gas de síntesis con vapor proporcionando hidrógeno y oxígeno adicionados. En tal técnica, el calor de proceso procede de la quema de carbón. Otra técnica utiliza un reactor de barreno de tornillo en el que la humedad (y oxígeno) se introducen en la fase de pirólisis y el calor de proceso se genera de la quema de parte del gas producido en la última fase. Otra técnica utiliza reformado de flujo atrapado en la que tanto el vapor exterior como el aire se introducen en un reactor de gasificación de una sola fase. En la gasificación de oxidación parcial, se utiliza oxígeno puro con nada de vapor.

35 **PRODUCCIÓN DE COMBUSTIBLES, ÁCIDOS, ÉSTERES Y/U OTROS PRODUCTOS**

Un recurso de biomasa típico contiene celulosa, hemicelulosa y lignina más cantidades menores de proteínas, extraíbles y minerales. Después de haber realizado uno o más de las etapas de procesamiento que se han analizado anteriormente en la biomasa, los carbohidratos complejos contenidos en las fracciones de celulosa y hemicelulosa pueden procesarse en azúcares fermentables, opcionalmente, junto con hidrólisis enzimática o ácido. Los azúcares liberados pueden convertirse en una diversidad de productos, tales como alcoholes o ácidos orgánicos. El producto obtenido depende del microorganismo utilizado y las condiciones bajo las que se produce el bioprocesamiento.

Por lo tanto, un material de biomasa puede tratarse para reducir su recalcitrancia tal como con radiación ionizante, y uno o más de sonicación, pirólisis, oxidación y explosión de vapor, y después al menos una porción de la biomasa tratada de este modo puede convertirse utilizando un microorganismo para producir un producto que incluye uno o más de un alcohol, un ácido carboxílico, una sal de un ácido carboxílico, un éster de ácido carboxílico o una mezcla de cualquiera de éstos. Después, este producto puede acidificarse, esterificarse y/o hidrogenarse, para formar un producto final, por ejemplo, etanol. En algunos casos, los acetógenos u homoacetógenos, que son capaces de utilizar un syngas a partir de un proceso de conversión termoquímica, pueden utilizarse para potenciar la eficiencia de la conversión.

Los grupos de ácido carboxílico en estos productos generalmente disminuyen el pH de la solución de fermentación, tendiendo a inhibir la fermentación con algunos microorganismos, tal como *Pichia stipitis*. Por consiguiente, en algunos casos es deseable añadir una base y/o un tampón, antes o durante la fermentación, para elevar el pH de la solución. Por ejemplo, pueden añadirse hidróxido sódico o cal al medio de fermentación para elevar el pH del medio al intervalo que sea óptimo para el microorganismo utilizado.

60 Se desvelan en otra parte procedimientos de bioprocesamiento adecuados.

En general, diversos microorganismos pueden producir una diversidad de productos útiles, tal como un combustible, actuando, por ejemplo, en la fermentación de los materiales que contienen carbono tratado.

El microorganismo puede ser un microorganismo natural o un microorganismo diseñado. Por ejemplo, el microorganismo puede ser una bacteria, por ejemplo, una bacteria celulolítica, un hongo, por ejemplo, una levadura, una planta o un protista, por ejemplo, un alga, un protozooario o un protista tipo hongo, por ejemplo, un moho de limo. Cuando los organismos son compatibles, pueden utilizarse mezclas de organismos. El microorganismo puede ser un aerobio o un anaerobio. El microorganismo puede ser un microorganismo homofermentativo (produce un único o sustancialmente un único producto final). El microorganismo puede ser un microorganismo homoacetógeno, un microorganismo homoláctico, una bacteria de ácido propiónico, una bacteria de ácido butírico, una bacteria de ácido succínico o una bacteria de ácido 3-hidroxipropiónico. El microorganismo puede ser de un género seleccionado del grupo Clostridium, Lactobacillus, Moorella, Thermoanaerobacter, Propionibacterium, Propionispora, Anaerobiospirillum y Bacteriodes. En casos específicos, el microorganismo puede ser Clostridium formicoaceticum, Clostridium butyricum, Moorella thermoacetica, Thermoanaerobacter kivui, Lactobacillus delbrukii, Propionibacterium acidipropionici, Propionispora arboris, Anaerobiospirillum succinicoproducens, Bacteriodes amylophilus o Bacteriodes ruminicola. Por ejemplo, el microorganismo puede ser un microorganismo recombinante diseñado para producir un producto deseado, tal como Escherichia coli recombinante transformada con uno o más genes capaces de codificar proteínas que dirigen la producción del producto deseado (véase, por ejemplo, patente de Estados Unidos N° 6,852,517, expedida el 8 de febrero de 2005).

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

La fermentación de biomasa en etanol y otros productos puede realizarse usando ciertos tipos de microorganismos diseñados genéticamente o termófilos, tal como la especie *Thermoanaerobacter*, incluyendo *T. mathranii* y especies de levadura, tal como *Pichia species*. Un ejemplo de una cepa de *T. mathranii* es A3M4 descrita en Sonne-Hansen y col. (*Applied Microbiology and Biotechnology* 1993, 38, 537-541) o Ahring y col. (*Arch. Microbiol.* 1997, 168, 114-119).

Para facilitar la descomposición de los materiales que incluyen la celulosa (tratada mediante cualquier procedimiento descrito en el presente documento o incluso no tratada), pueden utilizarse una o más enzimas, por ejemplo, una enzima celulolítica. En algunas realizaciones, los materiales que incluyen la celulosa se tratan en primer lugar con la enzima, por ejemplo, combinando el material y la enzima en una solución acuosa. Este material puede combinarse después con cualquier microorganismo descrito en el presente documento. En otras realizaciones, los materiales que incluyen la celulosa, la una o más enzimas y el microorganismo se combinan concurrentemente, por ejemplo, por combinación en una solución acuosa.

La fermentación se realiza generalmente en un medio de crecimiento acuoso, que puede contener una fuente de nitrógeno u otra fuente de nutriente, por ejemplo, urea, junto con vitaminas y minerales traza y metales. Generalmente es preferible que el medio de crecimiento sea estéril, o al menos tenga una carga microbiana baja, por ejemplo, recuento bacteriano. La esterilización del medio de crecimiento puede realizarse de cualquier manera deseada. Sin embargo, en implementaciones preferidas, la esterilización se realiza irradiando el medio de crecimiento o los componentes individuales del medio de crecimiento antes de la mezcla. La dosificación de radiación es generalmente lo más baja posible, mientras que aún se obtengan resultados adecuados, con el fin de minimizar el consumo de energía y coste resultante. Por ejemplo, en muchos casos, el propio medio de crecimiento o componentes del medio de crecimiento pueden tratarse con una dosis de radiación de menos de 5 Mrad, tal como menos de 4, 3, 2 o 1 Mrad. En casos específicos, el medio de crecimiento se trata con una dosis de entre aproximadamente 1 y 3 Mrad.

OTRAS REALIZACIONES

Aunque es posible realizar todos los procesos descritos en el presente documento todos en una ubicación física, en algunas realizaciones, los procesos se completan en múltiples sitios, y/o pueden realizarse durante el transporte.

La lignina liberada en cualquier proceso descrito en el presente documento puede ser capturada y utilizada. Por ejemplo, la lignina puede usarse como capturada en forma de un plástico, o puede mejorarse sintéticamente a otros plásticos. En algunos casos, puede utilizarse como una fuente de energía, por ejemplo, quemada para proporcionar calor. En algunos casos, también puede convertirse a lignosulfonatos, que pueden utilizarse como aglutinantes, dispersantes, emulsionantes o como secuestrantes. La medición del contenido de lignina de la materia inicial puede

usarse en el control de proceso en dichos procesos de captura de lignina.

5 Cuando se usa como un aglutinante, la lignina o un lignosulfonato puede, por ejemplo, utilizarse en briquetas de carbón, en cerámica, para ligar negro de humo, para ligar fertilizantes y herbicidas, como supresor de polvo, en la elaboración de madera contrachapada y tablero de partículas, para ligar alimentos animales, como un aglutinante para fibra de vidrio, como un aglutinante en pasta de linóleo y como un estabilizante de suelo.

10 Como un dispersante, la lignina o lignosulfonatos pueden usarse, por ejemplo, en mezclas de hormigón, arcilla y cerámica, tintes y pigmentos, curtido de pieles y en placas de yeso.

15 Como un emulsionante, la lignina o lignosulfonatos pueden usarse, por ejemplo, en asfalto, pigmentos y tintes, pesticidas y emulsiones de cera.

20 Como un secuestrante, la lignina o lignosulfonatos pueden usarse, por ejemplo, en sistemas de mico-nutrientes, compuestos de limpieza y sistemas de tratamiento de agua, por ejemplo, para sistemas de calderas y refrigeración.

25 Como una fuente de calentamiento, la lignina generalmente tiene un mayor contenido de energía que la holocelulosa (celulosa y hemicelulosa) debido a que contiene más carbono que la homocelulosa. Por ejemplo, la lignina seca puede tener un contenido de energía de entre aproximadamente 11.000 y 12.500 BTU por libra (=25.586-29.075 kJ/kg), en comparación con 7.000 y 8.000 BTU por libra (=16.282-18.608 KJ/kg) de holocelulosa. Como tal, la lignina puede densificarse y convertirse en briquetas y gránulos para quemar. Por ejemplo, la lignina puede ser convertida en gránulos mediante cualquier procedimiento descrito en el presente documento. Para un gránulo o briqueta de quemado más lento, la lignina puede reticularse, tal como aplicando una dosis de radiación de entre aproximadamente 0,5 Mrad y 5 Mrad. La reticulación puede hacer un factor de forma de quemado más lento. El factor de forma, tal como un gránulo o briqueta, puede convertirse en un "carbón sintético" o carbón pirolizando en ausencia de aire, por ejemplo, entre 400 y 950 °C. Antes de la pirólisis, puede ser deseable reticular la lignina para mantener la integridad estructural.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para fabricar un producto que comprende:
 - 5 determinar el contenido de lignina de una materia prima de biomasa;
tratar el material de materia prima de biomasa; y
fijar un parámetro de proceso del proceso basado en el contenido de lignina,
10 donde la etapa de tratamiento comprende la irradiación con radiación ionizante, y donde la etapa de fijación comprende fijar la dosificación de radiación ionizante que se va a entregar al material de la materia prima.
 2. El procedimiento de la reivindicación 1, donde se entregan de 0,1 Mrad a 5,0 Mrad por 1 % en peso de
15 lignina en la materia prima de biomasa.
 3. El procedimiento de la reivindicación 2, donde se entregan de 0,25 Mrad a 4,0 Mrad por 1 % en peso de lignina en la materia prima de biomasa.
 - 20 4. El procedimiento de la reivindicación 3, donde se entregan de 0,3 Mrad a 3,5 Mrad por 1 % en peso de lignina en la materia prima de biomasa.
 5. El procedimiento de la reivindicación 1, donde el tratamiento con radiación ionizante comprende el tratamiento con un haz de electrones.
 - 25 6. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende además convertir al menos una porción de la materia prima de biomasa tratada, utilizando un microorganismo, para producir un producto.
 - 30 7. El procedimiento de la reivindicación 6, donde el producto comprende un alcohol.
 8. El procedimiento de la reivindicación 6, donde el producto comprende un ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico, sal de ácido carboxílico, o una mezcla de los mismos.
 - 35 9. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además repetir las etapas de determinación, tratamiento y fijación con una segunda materia prima.
 10. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde la materia prima se trata previamente para homogeneizarlo antes de la medición del contenido de lignina.
 - 40 11. El procedimiento de la reivindicación 10, donde el pretratamiento comprende molienda o pulverización, por ejemplo molienda por congelación.

FIG. 1

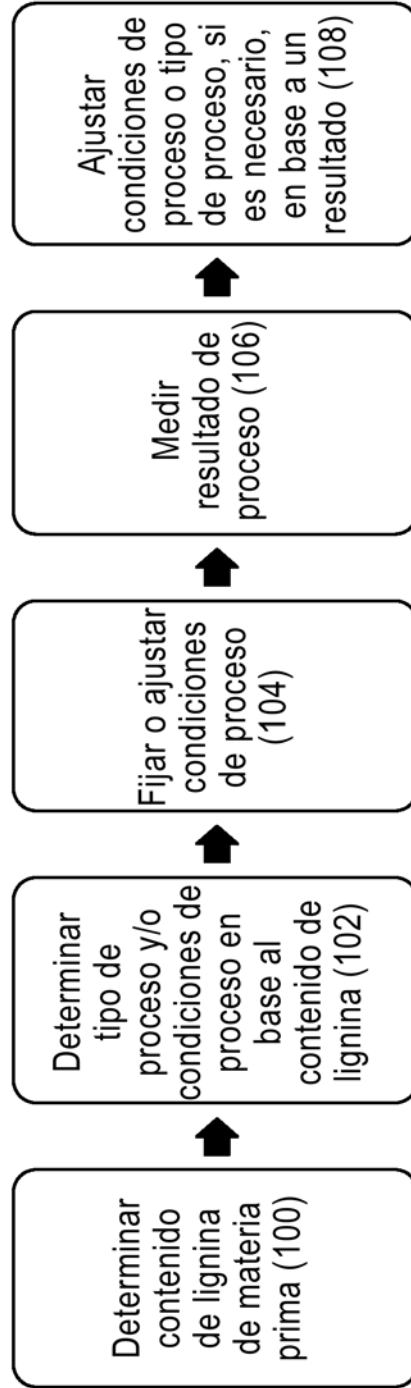


FIG. 1A

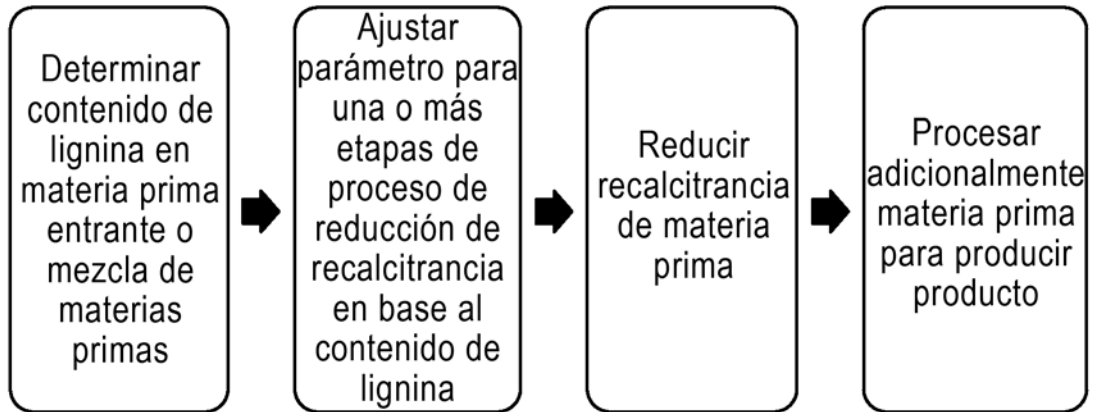


FIG. 2

