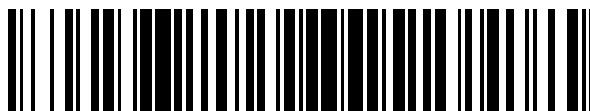


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 650 990**

51 Int. Cl.:

C12P 19/02 (2006.01)
C07D 307/68 (2006.01)
C07D 307/08 (2006.01)
C07D 307/12 (2006.01)
C07D 307/44 (2006.01)
C07D 307/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.07.2013** **PCT/US2013/049265**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.01.2014** **WO14008364**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.07.2013** **E 13813534 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.09.2017** **EP 2870254**

54 Título: **Conversión de biomasa**

30 Prioridad:

03.07.2012 US 201261667481 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
23.01.2018

73 Titular/es:

XYLECO, INC. (100.0%)
271 Salem Street, Unit E
Woburn, MA 01801, US

72 Inventor/es:

MEDOFF, MARSHALL;
MASTERMAN, THOMAS, CRAIG;
KHAN, JIHAN y
COOPER, CHRISTOPHER

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 650 990 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

Conversión de biomasa

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

SOLICITUDES RELACIONADAS

1. Esta solicitud reivindica la prioridad de la solicitud provisional de Estados Unidos nº de Serie 61/667.481,
10 presentada el 03 de julio de 2012.

2. Diversos carbohidratos, tales como materiales celulósicos y lignocelulósicos, p.ej. en forma fibrosa, se producen,
procesan y usan en grandes cantidades en una serie de aplicaciones. A menudo, se usan tales materiales una vez y
entonces se descartan como desecho, o simplemente se considera que son materiales de desecho, p.ej. aguas
15 residuales, bagazo, serrín y rastrojos.

3. Se han descrito diversos materiales celulósicos y lignocelulósicos, sus usos y aplicaciones en las patentes de
EE.UU. nº 7.846.295, 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
20 el 23 de marzo de 2006, "FIBROUS MATERIALS AND COMPOSITES," publicación de patente de EE.UU. nº
2007/0045456 y "SACCHARIFYING BIOMASS", solicitud de patente de EE.UU. nº 12/704.515. 12/417.720.

El documento US 2010/0124772 A1 divulga soluciones de azúcar concentradas obtenidas a partir de biomasa
enriquecida en polisacárido mediante la puesta en contacto de biomasa con agua y al menos una base nucleófila
25 para producir una biomasa enriquecida en polisacárido que comprende una fracción sólida y una fracción líquida, y
poniendo en contacto entonces la biomasa enriquecida con un ácido mineral diluido seleccionado de entre el grupo
consistente en ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácido nítrico o una combinación de los mismos,
produciendo una un producto de sacarificación intermedio, que se pone en contacto con un consorcio enzimático
para producir un producto de sacarificación final que comprende azúcares fermentables.

30 El documento US 2011/0107659 A1 divulga una composición de combustible que comprende un alquifurfuriléter de
anillo hidrogenado de fórmula general (I): (I) R"-TF-CH₂-O-R donde TF representa un anillo de tetrahydrofurano 2,5-
disustituido, donde cada R representa independientemente un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de
carbono y donde cada R" representa independientemente un grupo metilo o un grupo hidroximetilo, el producto de
35 una reacción de condensación de aldol o un grupo alcoximetilo de fórmula general (II): (II) -CH₂-O-R' donde cada R'
representa independientemente un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. La invención
divulgada proporciona también alcoximetiltetrahydrofuranéteres de anillo hidrogenado novedosos y útiles de la
fórmula general (I) anterior. Además, estos alcoximetiltetrahydrofuranéteres de anillo hidrogenado divulgados en la
misma no se han usado nunca como componente de combustible, y por lo tanto el uso de estos éteres se ha
40 reivindicado también como invención. Es una realización adicional de la actual invención el proceso para preparar
estos componentes. Finalmente, se reivindica como una realización adicional de la invención divulgada el uso de un
5-(alcoximetil)furfural y/o un 2,5-bis(alcoximetil)furano como moléculas de almacenamiento de hidrógeno, en
particular con fines de combustible.

45 El documento US 2008/0313954 A1 divulga un procedimiento para producir biocombustible usando un rayo de
electrones. El procedimiento para producir biocombustible incluye: irradiar con un rayo de electrones el polímero
vegetal para descomponer y esterilizar el polímero vegetal, promoviendo así la conversión del polímero vegetal en
biomasa en comparación con procedimientos tradicionales.

50 El documento WO 2011/063500 A1 divulga un proceso para producir furfural mediante la deshidratación de xilosa a
temperatura elevada con un catalizador heterogéneo que comprende un fluoropolímero-copolímero basado en
tetrafluoroetileno sulfonado. El fluoropolímero-copolímero basado en tetrafluoroetileno sulfonado es preferiblemente
un polímero Nafion™, especialmente membranas de Nafion™ tales como Nafion™ 117.

55 El documento WO 2009/134791A2 divulga biomasa (p.ej., biomasa vegetal, biomasa animal, biomasa microbiana y
de desechos municipales) que se procesa para producir productos útiles, tales como productos alimentarios y
aminoácidos.

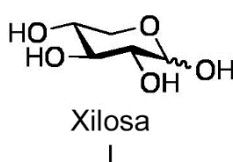
El documento US 2009/0286295 A1 divulga biomasa (p.ej., biomasa vegetal, biomasa animal y biomasa de
60 desechos municipales) que se procesa para producir productos útiles, tales como combustibles. Por ejemplo, los

sistemas pueden usar materiales de materia prima, tales como materiales celulósicos y/o lignocelulósicos, para producir etanol y/o butanol, p.ej. por fermentación.

RESUMEN

4. Generalmente, esta divulgación se refiere a procesos para convertir una materia prima celulósica, de almidón o lignocelulósica en productos útiles, productos derivados de azúcares orgánicos, por ejemplo furfural, y productos derivados de furfural. La presente invención se refiere a un procedimiento para convertir un azúcar en alcohol furfurílico, como se define por las reivindicaciones adjuntas a esta descripción.

5. La xilosa puede convertirse químicamente en muchos intermedios y productos útiles. Los intermedios y productos incluyen, pero sin limitación, furfural, alcohol furfurílico, metilfurano, metiltetrahidrofurano, furano, tetrahidrofurano y estructuras similares. La xilosa se muestra en su estructura hemiacetálica como I. La xilosa puede existir en diversas formas químicas diferentes.



6. La conversión puede ser por conversión química de la xilosa en el producto o intermedio. La xilosa puede convertirse químicamente, por ejemplo, mediante una cualquiera o más de reacciones de ciclación, reacciones de polimerización, reacciones de condensación, reacciones de reducción, reacciones de oxidación, reacciones de esterificación, reacciones de alquilación y combinaciones de las mismas. El producto de la conversión puede ser, por ejemplo, furfural. Opcionalmente, puede aislarse el producto (p.ej., por cromatografía, cristalización, precipitación, filtración, centrifugación, evaporación, extracción, destilación, separación de fases, calentamiento, destilación a vacío o combinaciones de estas).

7. Por ejemplo, en el caso de convertir químicamente xilosa en furfural; el furfural puede ser un producto o un intermedio que puede, a su vez, convertirse en un amplio conjunto de productos que incluyen, pero sin limitación, alcohol furfurílico, ácido furoico, metilfurano, furano, metiltetrahidrofurano y tetrahidrofurano. La conversión de furfural en productos útiles a menudo incluye múltiples etapas de conversión y por tanto el término intermedio puede significar un solo intermedio o los varios intermedios requeridos para obtener el producto final derivado de furfural. Es un ejemplo el producto tetrahidrofurano, que requiere una descarbonilación hasta furano seguida de hidrogenación.

8. En algunos casos, la conversión puede ser haciendo reaccionar la xilosa o el intermedio químico con un catalizador ácido. Por tanto, por ejemplo, la xilosa puede deshidratarse, perdiendo 3 moles de agua, dando furfural y el furfural puede hidrogenarse hasta alcohol furfurílico. Opcionalmente, el catalizador ácido puede seleccionarse por ejemplo de entre zeolitas acidificadas, sílice acidificada, sílices injertadas en superficie, arcillas ácidas, sílices mesoporosas funcionalizadas, poliácidos, polímeros funcionalizados con ácido, ácidos polisulfónicos, resina o membrana de ácido sulfónico perfluorado Nafion®, ácidos poliacéticos, ácidos polifosfónicos, ácidos poliestirenosulfónicos, tetraortosilicatos, 3-(mercaptopropil)trimetoxisilano, ácidos de Lewis, silicoluminofosfato microporoso, óxidos metálicos, ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , V_2O_5 , sales sulfato, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, haluros metálicos, MgCl_2 , LaCl_3 , FeCl_3 , carbonatos metálicos, CS_2CO_3 , líquidos iónicos, óxidos de wolframio, wolframato, ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico y combinaciones de los mismos.

9. En algunos casos, los procedimientos incluyen calentar la xilosa (p.ej. a al menos 50 °C, al menos 60 °C, al menos 70 °C, al menos 80 °C, al menos 90 °C, al menos 100 °C, al menos 120 °C, al menos 140 °C, al menos 160 °C, al menos 180 °C, al menos 200 °C, al menos 220 °C, al menos 240 °C, al menos 260 °C o al menos 280 °C o al menos 300 °C, p.ej. entre 200 y 320 °C, entre 250 y 300 °C, entre 260 y 290 °C) y/o someter la misma a una presión mayor que la atmosférica (p.ej., al menos 10 psi, al menos 100 psi, al menos 500 psi, al menos 1000 psi, al menos 5000 psi, al menos 12000 psi, p.ej. a entre 10 y 12000 psi). La presión puede derivar de la presión autógena generada por la temperatura, pero también por presión añadida por gases añadidos tales como nitrógeno.

10. En algunos aspectos, se transforma la xilosa, p.ej. químicamente, en un producto derivado de furfural. Por ejemplo, la transformación puede comprender una reacción química seleccionada de entre el grupo consistente en

una reacción de reducción, una reacción de descarbonilación, una reacción de desaromatización, una reacción de polimerización o combinaciones de las mismas. El producto derivado de furfural puede ser alcohol furfurílico, metiltetrahidrofurano, furano, tetrahidrofurano, furanocarboxaldehído, poli(alcohol furfurílico), un poliéter o combinaciones de estos. Los productos incluyen todos los estereoisómeros posibles incluyendo aquellos que pueden obtenerse mediante conversiones químicas de centros proquirales. Por ejemplo, la conversión de alcohol furfurílico en alcohol tetrahidrofurfurílico da como resultado un producto con un estereocentro en el carbono alfa. Por tanto, pueden elaborarse ambos estereoisómeros.

11. Los procesos divulgados en la presente memoria incluyen la sacarificación de la materia prima y el transporte de la materia prima desde una localización remota, p.ej. donde se produce o almacena la materia prima, a la instalación de fabricación. En algunos casos, la sacarificación puede tener lugar parcial o totalmente durante el transporte. En algunas implementaciones, el proceso incluye además reducir la recalcitrancia de la materia prima, antes o durante la sacarificación. El proceso puede incluir las etapas adicionales de medir el contenido de lignina de la materia prima y determinar si necesita pretratamiento y bajo qué condiciones basándose en el contenido de lignina medido.

12. Muchos de los procedimientos descritos en la presente memoria 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 respecto a un material nativo. Muchos de los procedimientos proporcionan materiales que pueden utilizarse más fácilmente por una variedad de microorganismos, tales como uno o más homoacetógenos o heteroacetógenos (con o sin ayuda de hidrólisis enzimática) para producir productos útiles, tales como energía, combustibles, alimentos, azúcares (p.ej. xilosa y glucosa), productos orgánicos (p.ej. derivados de azúcares) y materiales. Además del producto de furfural descrito anteriormente, los ejemplos de productos que pueden derivar de azúcares incluyen, pero sin limitación, poliéteres, hidrógeno, alcoholes (p.ej., alcoholes monohidroxílicos o dihidroxílicos tales como etanol, n-propanol, isopropanol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,3-propanodiol, ésteres metílico o etílico de cualquiera de estos alcoholes), biodiésel, ácidos orgánicos (p.ej., ácido acético y/o ácido láctico), hidrocarburos, coproductos (p.ej., proteínas tales como proteínas celulolíticas (enzimas) o proteínas unicelulares) y mezclas de cualquiera de estos. 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 (p.ej., ésteres metílico, etílico y n-propílico), cetonas, aldehídos, ácidos alfa,beta-insaturados tales como ácido acrílico y olefinas tales como etileno. Otros productos incluyen acrilato de metilo, metacrilato de metilo, 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 respectivos.

13. Se describen otros intermedios y productos, incluyendo alimentos y productos farmacéuticos, en la solicitud de EE.UU. nº de serie 12/417.723, presentada el 3 de abril de 2009 (y publicada como documento US 2009-0312537 A1).

14. Algunos de los productos obtenidos mediante los procedimientos divulgados en la presente memoria pueden usarse directamente o como intermedio químico en un disolvente (p.ej., para refinar aceites lubricantes), como fungicida, como herbicida, como combustibles de transporte, nailon, lubricantes, disolventes, adhesivos, medicinas, resina y plásticos. Muchos de los productos obtenidos mediante los procedimientos divulgados en la presente memoria, tales como etanol o n-butanol, pueden utilizarse directamente como combustible o en combinación con otros componentes tales como gasolina para impulsar coches, camiones, tractores, barcos o trenes, p.ej. como combustible de combustión interna o como materia prima de celdas de combustible. Otros productos (p.ej., ácidos orgánicos tales como ácido acético y/o ácido láctico) pueden convertirse en otros restos (p.ej., ésteres o anhídridos) que pueden convertirse y utilizarse como combustible. Muchos de los productos obtenidos pueden utilizarse también para impulsar embarcaciones y aeronaves tales como aviones, p.ej. que tienen motores a reacción, o helicópteros. Además, los productos descritos en la presente memoria pueden utilizarse para la generación de energía eléctrica, p.ej. en una planta generadora de vapor convencional o en una planta de células de combustible.

15. En un aspecto, la presente divulgación presenta un procedimiento que incluye proporcionar una materia prima que contiene celulosa, hemicelulosa y/o lignocelulosa (p.ej., una biomasa que incluye polisacáridos de glucosa, xilosa y otros sacáridos), mezclar la materia prima con un disolvente tal como agua y un agente tal como una enzima sacarificante o ácido y opcionalmente transportar la mezcla resultante. Los ácidos adecuados incluyen ácidos minerales, p.ej. ácido sulfúrico o ácido clorhídrico.

16. En un aspecto, la invención presenta un procedimiento para convertir xilosa en furfural y reducir entonces el furfural a alcohol furfurílico, obteniéndose la xilosa por tratamiento de biomasa con irradiación y, opcionalmente, una cualquiera o más de sonicación, pirólisis, oxidación y sacarificación. Por ejemplo, la biomasa puede irradiarse y entonces sacarificarse.

17. La invención puede presentar xilosa que deriva del material tratado mediante un proceso que incluye hidrólisis del material tratado. La hidrólisis incluye poner en contacto el material de biomasa tratado con una enzima. Por ejemplo, la xilosa puede derivarse poniendo en contacto el material tratado con al menos una xilanasas.

5

18. Los procedimientos pueden incluir la producción de glucosa. Opcionalmente, se separan glucosa y xilosa antes de convertir la xilosa en un producto. También opcionalmente, puede fermentarse la glucosa y convertirse entonces la xilosa en furfural y reducirse entonces el furfural a alcohol furfurílico.

10 19. La biomasa usada en los procedimientos descritos en la presente invención puede incluir hemicelulosa (p.ej., xilano, glucuronoxilano, arabinoxilano, glucomanano y xiloglucano). La biomasa puede seleccionarse de entre uno o más de papel, productos de papel, desechos de papel, madera, tablero de partículas, serrín, desechos agrícolas, aguas residuales, forraje, hierbas, paja de trigo, cáscaras de arroz, bagazo, algodón, yute, cáñamo, lino, bambú, sisal, abacá, paja, mazorcas de maíz, rastrojos de maíz, alfalfa, heno, pelo de coco, algas marinas, algas y mezclas
15 de los mismos.

20. En algunos aspectos, el procedimiento incluye irradiar la biomasa antes de la sacarificación con entre 10 y 200 Mrad. Opcionalmente, la irradiación puede ser de entre 10 y 75 Mrad, o 20 y 50 Mrad. Adicionalmente, la irradiación se proporciona por un rayo de electrones (p.ej., de un acelerador de electrones), por ejemplo con una potencia de rayo de electrones de entre 0,5 y 10 MeV (p.ej. 0,5-2 MeV). La potencia del dispositivo de irradiación por rayo de electrones típica puede ser de 50 kW a 500 kW, o de 75 kW a 250 kW.

21. El procedimiento puede incluir también reducir la recalcitrancia de la materia prima antes de mezclar la materia prima con el disolvente y la enzima, p.ej. tratando la materia prima con un tratamiento físico. El tratamiento físico
25 puede seleccionarse, por ejemplo, de entre el grupo consistente en tratamiento mecánico, radiación, sonicación, pirólisis, oxidación, explosión por vapor, tratamiento químico y combinaciones de los mismos. El tratamiento químico puede incluir el uso de un solo producto químico o dos o más productos químicos. Los tratamientos químicos pueden incluir, por ejemplo, cortado, molienda, compresión, molturación, cizallamiento y troceado. La molienda puede incluir, por ejemplo, molienda de bolas, molienda de martillos u otros tipos de molienda.

30

22. El tratamiento físico puede comprender uno cualquiera o más de los tratamientos divulgados en la presente memoria, aplicado solo o en cualquier combinación deseada, y aplicado una vez o múltiples veces. En algunos casos, el tratamiento físico puede comprender irradiar con radiación ionizante, sola o acompañada de tratamiento mecánico antes y/o después de la irradiación. La irradiación puede efectuarse, por ejemplo, con un rayo de
35 electrones.

23. En algunos casos, el procedimiento incluye el tratamiento mecánico de la materia prima para reducir la densidad aparente de la materia prima y/o para aumentar el área superficial de la materia prima, p.ej. efectuando un proceso de cizallamiento sobre la materia prima. En algunas realizaciones, después del tratamiento mecánico el material
40 tiene una densidad aparente de menos de $0,6 \text{ g/cm}^3$, $0,5 \text{ g/cm}^3$, $0,4 \text{ g/cm}^3$, $0,25 \text{ g/cm}^3$, p.ej., $0,20 \text{ g/cm}^3$, $0,15 \text{ g/cm}^3$, $0,10 \text{ g/cm}^3$, $0,05 \text{ g/cm}^3$ o menos, p.ej., $0,025 \text{ g/cm}^3$. Se determina la densidad aparente usando la norma ASTM D1895B. Se determina la densidad aparente usando la norma ASTM D1895B. Brevemente, el procedimiento implica rellenar un cilindro de medida de volumen conocido con una muestra y obtener el peso de la muestra. Se calcula la densidad aparente dividiendo el peso de la muestra en gramos entre el volumen conocido del cilindro en centímetros
45 cúbicos.

24. En aun otro aspecto, la divulgación presenta un concentrado de azúcar elaborado sacarificando una dispersión que incluye entre aproximadamente 10 % en peso y aproximadamente 90 % en peso de un material celulósico o lignocelulósico, y convirtiendo este en otro intermedio o producto (p.ej., furfural y productos derivados de furfural).

50

25. En algunas implementaciones, uno o más componentes del equipo de procesamiento, por ejemplo el equipo de tratamiento mecánico, equipo de tratamiento químico (p.ej., ácido o base), equipo de irradiación, equipo de sonicación, pirólisis, oxidación, explosión por vapor, sacarificación y/o fermentación, o cualquiera de los otros equipos descritos en la presente memoria, puede ser portátil, p.ej. de la manera del equipo procesador móvil
55 descrito en la solicitud de patente de EE.UU. de serie 12/374.549 y la solicitud internacional publicada nº WO 2008/011598.

26. Cambiar una estructura molecular de un material o moléculas (p.ej., moléculas que son parte del material), como se usa en la presente memoria, significa cambiar la disposición de enlaces químicos o conformación de la estructura.
60 Por ejemplo, el cambio en la estructura molecular puede incluir cambiar la estructura supramolecular del material, la

oxidación del material o molécula (p.ej., añadiendo oxígeno o retirando hidrógeno), la reducción del material o moléculas (p.ej., hidrogenación), la descarbonilación de un material o molécula, el cambio de un peso molecular medio, el cambio de una cristalinidad media, el cambio de un área superficial, el cambio de un grado de polimerización, el cambio de una porosidad, el cambio de un grado de ramificación, el injerto en otros materiales, el cambio de tamaño del dominio cristalino o el cambio de tamaño del dominio global. Puede efectuarse un cambio en la estructura molecular usando uno cualquiera o más de los tratamientos físicos descritos en la presente memoria, solo o en cualquier combinación, aplicado una vez o repetidamente.

DESCRIPCIÓN DEL DIBUJO

10

27. La FIG. 1 es un diagrama que ilustra la hidrólisis enzimática de celulosa y xilano hasta glucosa y xilosa respectivamente.

15 28. La FIG. 2 es un diagrama de flujo que ilustra la conversión de una materia prima en diversos productos.

29. La FIG. 3 es un esquema de reacción que muestra los posibles intermedios o productos orgánicos derivados de un azúcar.

20 DESCRIPCIÓN DETALLADA

30. Generalmente, esta divulgación se refiere a procesos para convertir una materia prima celulósica, de almidón o lignocelulósica en productos útiles, productos derivados de azúcares orgánicos (p.ej., furfural y productos derivados de furfural). La presente invención se refiere a un procedimiento para convertir un azúcar en alcohol furfúrico, como se define por las reivindicaciones adjuntas a esta descripción.

31. Los materiales celulósicos, hemicelulósicos y lignocelulósicos, tales como biomasa (p.ej., biomasa vegetal, biomasa animal, papel y biomasa de desechos municipales) puede procesarse hasta un nivel menor de recalcitrancia (si es necesario) y convertirse en productos útiles tales como aquellos enumerados a modo de ejemplo en la presente memoria. Se describen en la presente memoria sistemas y procesos que usan materiales celulósicos o lignocelulósicos fácilmente abundantes pero a menudo difíciles de procesar, p.ej., corrientes de desecho municipales y corrientes de desecho de papel, tales como corrientes que incluyen periódicos, papel Kraft, papel corrugado o mezclas de estos. Generalmente, si se requiere, los materiales pueden tratarse físicamente o procesarse usando uno o más de cualquiera de los procedimientos descritos en la presente memoria, tales como tratamiento mecánico, tratamiento químico, radiación, sonicación, oxidación, pirólisis y explosión por vapor.

32. En algunos casos, una planta de fabricación que utilice los procesos descritos en la presente memoria obtendrá una variedad de diferentes materias primas en el curso de su funcionamiento. Algunas materias pueden ser relativamente homogéneas de composición, por ejemplo un cargamento de mazorcas de maíz, mientras que otras materias primas pueden ser de composición variable, por ejemplo desechos municipales.

33. Las materias primas pueden incluir, por ejemplo, papel, productos de papel, madera, materiales relacionados con la madera, tablero de partículas, hierbas, cáscaras de arroz, bagazo, algodón, yute, cáñamo, lino, bambú, paja de trigo, sisal, abacá, paja, mazorcas de maíz, pelo de coco, algas, algas marinas, celulosas alteradas, p.ej. acetato de celulosa, celulosa regenerada y similares, o mezclas de cualquiera de estos.

34. En algunos casos, la biomasa es un material microbiano. Las fuentes microbianas incluyen, pero sin limitación, cualquier microorganismo u organismo de origen natural o modificado genéticamente que contenga o sea capaz de proporcionar una fuente de carbohidratos (p.ej. celulosa), por ejemplo protistas, p.ej. protistas animales (p.ej., protozoos tales como flagelados, ameboides, ciliados y esporozoos) y protistas vegetales (p.ej., algas tales como alveolados, cloracnófitos, criptomónadas, euglenidos, glaucófitos, haptófitos, algas rojas, estramenópilos y viridiplantas). Otros ejemplos incluyen algas marinas, plácton (p.ej., macroplácton, mesoplácton, microplácton, nanoplácton, picoplácton y femtoplácton), fitoplácton, bacterias (p.ej., bacterias grampositivas, bacterias gramnegativas y extremófilas), levadura y/o mezclas de estas. En algunos aspectos, puede obtenerse biomasa microbiana a partir de fuentes naturales, p.ej., el océano, lagos, masas de agua, p.ej., agua salada o agua dulce o en tierra. Como alternativa o además, la biomasa microbiana puede obtenerse a partir de sistemas de cultivo, p.ej. sistemas de cultivo húmedos y secos a gran escala.

35. Para procesar la materia prima en un forma que pueda convertirse fácilmente, se hidroliza la celulosa en la materia prima hasta carbohidratos de bajo peso molecular, tales como azúcares, por un agente sacarificante, p.ej.

por una enzima, un proceso al que se hace referencia como sacarificación. En algunas implementaciones, el agente sacarificante comprende un ácido, p.ej. un ácido mineral. Cuando se usa un ácido, pueden generarse coproductos que son tóxicos para microorganismos, en cuyo caso el proceso puede incluir además retirar tales coproductos. La retirada puede efectuarse usando un carbono activado, p.ej. carbón activado, u otras técnicas adecuadas.

5

36. Los materiales que incluyen celulosa se tratan con la enzima, p.ej. combinando el material y la enzima en un disolvente, p.ej. en una solución acuosa.

37. Las enzimas y organismos destructores de biomasa que descomponen la biomasa, tal como las porciones de celulosa, hemicelulosa y/o lignina de la biomasa, contienen o fabrican diversas enzimas celulolíticas (celulasas), ligninasas, xilanasas, hemicelulasas o diversos metabolitos destructores de biomasa de molécula pequeña. Estas enzimas pueden ser un complejo de enzimas que actúan sinérgicamente para degradar la celulosa cristalina, xilano o las porciones de lignina de la biomasa. Los ejemplos de enzimas celulolíticas incluyen: endoglucanasas, celobiohidrolasas y celobiasas (β -glucosidasas). Haciendo referencia a la FIG. 1, se hidroliza inicialmente un sustrato celulósico mediante endoglucanasas en localizaciones aleatorias, produciendo intermedios oligoméricos. Estos intermedios son entonces sustratos para glucanasas de exoesquisión tales como celobiohidrolasa, produciendo celobiosa de los extremos del polímero de celulosa. La celobiosa es un dímero 1,4-ligado hidrosoluble de la glucosa. Finalmente, la celobiasa escinde la celobiosa procurando glucosa. En el caso de la hemicelulosa, la xilanasas (p.ej. hemicelulasa) actúa sobre este biopolímero y libera xilosa como uno de los productos posibles. La hemicelulosa es una clase de polisacáridos complejos, a menudo componentes de paredes celulares vegetales, que incluye unidades de xilosa e incluye xilano, glucuronoxilano, arabinoxilano, glucomanano y xiloglucano. Las xilanasas son una clase de enzimas que degradan la hemicelulosa, p.ej. degradan los enlaces 1,4-xilano, a xilosa, descomponiendo por tanto la hemicelulosa.

38. La celulasa y/o xilanasas son capaces de degradar la biomasa y pueden ser de origen fúngico o bacteriano. Las enzimas adecuadas incluyen celulasas y xilanasas (hemicelulasas) de los géneros *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Humicola*, *Fusarium*, *Thielavia*, *Acremonium*, *Chrysosporium* y *Trichoderma*, e incluyen especies de *Humicola*, *Coprinus*, *Thielavia*, *Fusarium*, *Myceliophthora*, *Acremonium*, *Cephalosporium*, *Scytalidium*, *Penicillium* o *Aspergillus* (véase, p.ej., el documento EP 458162), especialmente aquellas producidas por una cepa seleccionada de entre las especies *Humicola insolens* (reclasificada como *Scytalidium thermophilum*, véase p.ej. la patente de EE.UU. nº 4.435.307), *Coprinus cinereus*, *Fusarium oxysporum*, *Myceliophthora thermophila*, *Meripilus giganteus*, *Thielavia terrestris*, *Acremonium* sp., *Acremonium persicinum*, *Acremonium acremonium*, *Acremonium brachypenium*, *Acremonium dichromosporum*, *Acremonium obclavatum*, *Acremonium pinkertoniae*, *Acremonium roseogriseum*, *Acremonium incoloratum* y *Acremonium furatum*; preferiblemente de las especies *Humicola insolens* DSM 1800, *Fusarium oxysporum* DSM 2672, *Myceliophthora thermophila* CBS 117.65, *Cephalosporium* sp. RYM-202, *Acremonium* sp. CBS 478.94, *Acremonium* sp. CBS 265.95, *Acremonium persicinum* CBS 169.65, *Acremonium acremonium* AHU 9519, *Cephalosporium* sp. CBS 535.71, *Acremonium brachypenium* CBS 866.73, *Acremonium dichromosporum* CBS 683.73, *Acremonium obclavatum* CBS 311.74, *Acremonium pinkertoniae* CBS 157.70, *Acremonium roseogriseum* CBS 134.56, *Acremonium incoloratum* CBS 146.62 y *Acremonium furatum* CBS 299.70H. Las enzimas celulolíticas pueden obtenerse también de *Chrysosporium*, preferiblemente una cepa de *Chrysosporium lucknowense*. Adicionalmente, pueden usarse *Trichoderma* (particularmente *Trichoderma viride*, *Trichoderma reesei* y *Trichoderma koningii*), bacilos alcalófilos (véanse, por ejemplo, la patente de EE.UU. nº 3.844.890 y el documento EP 458162), y *Streptomyces* (véase, p.ej., el documento EP 458162).

39. El proceso de sacarificación puede efectuarse parcial o completamente en un tanque (p.ej., un tanque que tenga un volumen de al menos 4.000, 40.000 o 400.000 l) en una planta de fabricación y/o puede efectuarse parcial o completamente en tránsito, p.ej. en un vagón, camión cisterna o en un superpetrolero o la bodega de un barco. El tiempo requerido para completar la sacarificación dependerá de las condiciones de proceso y de la materia prima y enzima usadas. Si se efectúa la sacarificación en una planta de fabricación bajo condiciones controladas, la celulosa y hemicelulosa pueden convertirse de forma sustancialmente completa en glucosa y xilosa en aproximadamente 12-96 horas. Si se efectúa la sacarificación parcial o completamente en tránsito, la sacarificación puede llevar más tiempo.

40. Se prefiere generalmente mezclar los contenidos del tanque durante la sacarificación, p.ej. usando mezclado a chorro como se describe en la solicitud de EE.UU. nº 12/782.694, presentada el 18 de mayo de 2010 (y publicada como US 2010-0297705 A1).

41. La adición de tensioactivos puede mejorar la tasa de sacarificación. Los ejemplos de tensioactivos incluyen tensioactivos no iónicos tales como los tensioactivos de polietilenglicol Tween™ 20 o Tween™ 80, tensioactivos iónicos o tensioactivos anfotéricos.

42. Se prefiere generalmente que la concentración de la solución de azúcar resultante (p.ej., glucosa y xilosa) sea relativamente alta, p.ej. mayor del 40 % o mayor del 50, 60, 70, 80, 90 o incluso mayor del 95 % en peso. Esto reduce el volumen para expedir, e inhibe también el crecimiento microbiano en la solución. Sin embargo, pueden usarse concentraciones menores, en cuyo caso puede ser deseable añadir un aditivo antimicrobiano, p.ej. un antibiótico de amplio espectro, a una baja concentración, p.ej. de 50 a 150 ppm. Otros antibióticos adecuados incluyen anfotericina B, ampicilina, cloranfenicol, ciprofloxacina, gentamicina, higromicina B, kanamicina, neomicina, penicilina, puromicina, estreptomycin y virginiamicina. Los antibióticos inhibirán el crecimiento de microorganismos durante el transporte y almacenamiento, y pueden usarse a concentraciones apropiadas, p.ej. entre 15 y 1000 ppm en peso, p.ej. entre 25 y 500 ppm, o entre 50 y 150 ppm. Si se desea, el antibiótico puede incluirse incluso si la concentración de azúcar es relativamente alta.

43. Puede obtenerse una concentración relativamente alta limitando la cantidad de agua añadida a la materia prima con la enzima. La concentración puede controlarse, p.ej., controlando cuánta sacarificación tiene lugar. Por ejemplo, la concentración puede aumentarse añadiendo más materia prima a la solución. Para mantener en solución el azúcar que se está produciendo, puede añadirse un tensioactivo, p.ej. uno de los discutidos anteriormente. La solubilidad puede aumentarse también aumentando la temperatura de la solución. Por ejemplo, la solución puede mantenerse a una temperatura de 40-50 °C, 60-80 °C o incluso mayor.

44. En algunas realizaciones, se procesa la materia prima para convertirla en un material sólido conveniente y concentrado, p.ej. en forma de polvo, gránulos o partículas. El material concentrado puede estar en forma purificada o bruta cruda. La forma concentrada puede tener, por ejemplo, una concentración de azúcar total de entre aproximadamente 90 % en peso y aproximadamente 100 % en peso, p.ej. de 92, 94, 96 o 98 % en peso de azúcar. Tal forma puede ser particularmente económica de expedir, p.ej. a una instalación de bioprocesamiento, tal como una planta de fabricación de biocombustible. Tal forma puede ser ventajosa de almacenar y manejar, más fácil de fabricar y proporcionar una opción a la biorrefinería en cuanto a qué productos fabricar.

45. En algunos aspectos, el material en polvo, gránulos o partículas puede incluir también uno o más de los materiales, p.ej. aditivos o productos químicos, descritos en la presente memoria, tales como un nutriente, una fuente de nitrógeno, p.ej. urea o una peptona, un tensioactivo, una enzima o cualquier microorganismo descrito en la presente memoria. En algunos aspectos, se combinan todos los materiales necesarios para un bioproceso en el material en polvo, gránulos o partículas. Tal forma puede ser una forma particularmente conveniente para transportar a una instalación de bioprocesamiento remota, tal como una instalación de fabricación de biocombustibles remota. Tal forma puede ser también ventajosa de almacenar y manejar.

46. En algunos aspectos, el material en polvo, gránulos o partículas (con o sin materiales añadidos tales como aditivos y productos químicos) puede tratarse mediante cualquiera de los tratamientos físicos descritos en la presente memoria. Por ejemplo, irradiar el material en polvo, gránulos o partículas puede aumentar su solubilidad y puede esterilizar el material de modo que una instalación de bioprocesamiento pueda integrar el material en su proceso directamente según pueda requerirse.

47. En ciertos aspectos, el material en polvo, gránulos o partículas (con o sin materiales añadidos tales como aditivos y productos químicos) puede estar portado en una estructura o vehículo por facilidad de transporte, almacenamiento o manejo. Por ejemplo, la estructura o vehículo puede incluir o incorporar una bolsa o revestimiento, tal como una bolsa o revestimiento degradable. Tal forma puede ser particularmente útil para añadir directamente a un sistema de bioprocesamiento.

48. Haciendo referencia a la FIG. 2, un proceso para fabricar productos a partir de una materia prima de biomasa. Por ejemplo, se convierte la biomasa mediante sacarificación, bioprocesamiento y un proceso químico, p.ej. sacarificación, en xilosa y glucosa, fermentación de la glucosa hasta un alcohol (p.ej. etanol) y conversión de la xilosa no fermentada en un producto mediante una reacción química. El proceso puede incluir, por ejemplo opcionalmente, tratar mecánicamente la materia prima (etapa 210), antes y/o después de este tratamiento, tratar opcionalmente la materia prima con otro tratamiento físico, por ejemplo irradiación, para reducir adicionalmente su recalcitrancia (etapa 212), sacarificar la materia prima para formar una solución de azúcar (p.ej., glucosa y xilosa) (etapa 214), transportar, p.ej. por tubería, tren, camión o barcaza, la solución (o la materia prima, enzima y agua, si se efectúa la sacarificación en ruta) a una planta de fabricación (etapa 216) y entonces bioprocesar la materia prima tratada para producir un producto deseado tal como un alcohol (etapa 218) y procesar adicionalmente la xilosa no fermentada a partir de la solución fermentada hasta intermedios y productos mediante reacciones químicas, p.ej. mediante etapas que incluyen hidrogenación, deshidratación, polimerización y/u oxidación (etapa 220). Las etapas individuales de este proceso se describirán con detalle a continuación. Si se desea, las etapas de medir el contenido

de lignina (etapa 222) y establecer o ajustar los parámetros de proceso (etapa 224) pueden efectuarse en diversos pasos 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. Si se incluyen estas etapas, se ajustan los parámetros de proceso para compensar la variabilidad del contenido de lignina de la materia prima, como se describe en la patente de EE.UU. 8.415.122.

5

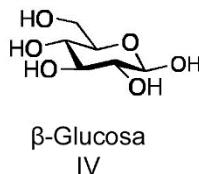
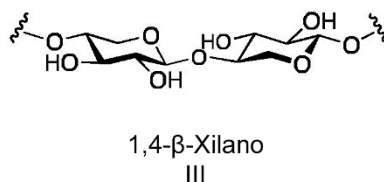
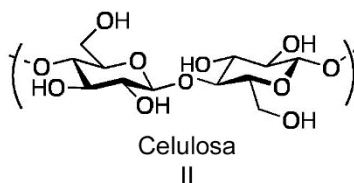
49. La planta de fabricación puede ser, por ejemplo, una planta de etanol basada en almidón o basada en azúcar existente o una que se ha acondicionado retirando o desmantelando el equipo aguas arriba del sistema de bioprocesamiento (que en una planta de etanol típica incluye generalmente equipo de recepción de grano, molino de martillos, mezclador de suspensión, equipo de cocción y equipo de licuefacción). Por tanto, la materia prima recibida por la planta entra directamente en el equipo de fermentación.

10

MATERIALES DE BIOMASA

50. La biomasa puede ser, p.ej., un material celulósico, hemicelulósico o lignocelulósico. Tales materiales incluyen 15 papel y productos del papel (p.ej., papel polirrevestido y papel Kraft), madera, materiales relacionados con la madera, p.ej., tablero de partículas, hierbas, cáscaras de arroz, bagazo, yute, cáñamo, lino, bambú, sisal, abacá, paja, mazorcas de maíz, trigo, paja de trigo, pelo de coco y materiales de alto contenido en α -celulosa, p.ej. algodón. Las materias primas pueden obtenerse a partir de materiales textiles de recortes vírgenes, p.ej. retales o desechos posconsumo, p.ej. trapos. Cuando se usan productos de papel, pueden ser materiales vírgenes, por ejemplo, 20 materiales vírgenes de recorte, o pueden ser desechos posconsumo. Aparte de materias primas vírgenes, pueden usarse también desechos posconsumo industriales (por ejemplo, desperdicios) y de procesamiento (por ejemplo, efluente de procesamiento de papel) como fuentes de fibra. Las materias primas de biomasa pueden obtenerse o derivarse también de desechos humanos (p.ej., aguas residuales), animales o vegetales. Se han descrito materiales celulósicos y lignocelulósicos adicionales en las patentes de EE.UU. n° 6.448.307, 6.258.876, 6.207.729, 5.973.035 25 y 5.952.105.

51. En algunas realizaciones, el material de biomasa incluye un carbohidrato que es o incluye un material que tiene uno o más ligamientos β -1,4 y que tiene un peso molecular medio numérico de entre aproximadamente 3.000 y 50.000. Tal carbohidrato es o incluye celulosa (II) y xilano (III) y los que derivan de β -glucosa (IV) y xilosa, 30 respectivamente, mediante condensación de enlaces β (1,4)-glicosídicos o mediante condensación de unidades de β -D-xilosa. Este ligamiento contrasta con el de los enlaces α (1,4)-glicosídicos presentes en almidón y otros carbohidratos.



35

52. Los materiales de almidón incluyen almidón mismo, p.ej. almidón de maíz, almidón de trigo, almidón de patata o

almidón de arroz, un derivado de almidón o un material que incluya almidón, tal como un producto alimenticio comestible o una cosecha. Por ejemplo, el material de almidón puede ser arracacha, trigo sarraceno, plátano, cebada, tapioca, kudzu, oca, sagú, sorgo, patatas domésticas ordinarias, batata, taro, ñames o una o más judías tales como habas, lentejas o guisantes. Son también materiales de almidón combinaciones de dos cualesquiera o más materiales de almidón.

53. En algunos casos, la biomasa es un material microbiano. Las fuentes microbianas incluyen, pero sin limitación, cualquier microorganismo u organismo de origen natural o modificado genéticamente que contenga o sea capaz de proporcionar una fuente de carbohidratos (p.ej. celulosa), por ejemplo protistas, p.ej. protistas animales (p.ej., protozoos tales como flagelados, ameboides, ciliados y esporozoos) y protistas vegetales (p.ej., algas tales como alveolados, clorarcinofitos, criptomónadas, euglenidos, glaucositos, haptófitos, algas rojas, estramenópilos y viridiplantas). Otros ejemplos incluyen algas marinas, plácton (p.ej., macroplácton, mesoplácton, microplácton, nanoplácton, picoplácton y femtoplácton), fitoplácton, bacterias (p.ej., bacterias grampositivas, bacterias gramnegativas y extremófilas), levadura y/o mezclas de estas. En algunos aspectos, puede obtenerse biomasa microbiana a partir de fuentes naturales, p.ej., el océano, lagos, masas de agua, p.ej., agua salada o agua dulce o en tierra. Como alternativa o además, la biomasa microbiana puede obtenerse a partir de sistemas de cultivo, p.ej. sistemas de cultivo húmedos y secos a gran escala.

TRATAMIENTO FÍSICO

54. Los procesos de tratamiento físico pueden incluir uno o más de cualquiera de los descritos en la presente memoria, tales como tratamiento mecánico, tratamiento químico, irradiación, sonicación, oxidación, pirólisis o explosión por vapor. Los procedimientos de tratamiento pueden usarse en combinaciones de dos, tres, cuatro o incluso todas estas tecnologías (en cualquier orden). Cuando se usa más de un procedimiento de tratamiento, los procedimientos pueden aplicarse al mismo tiempo o en momentos diferentes. Pueden usarse también otros procesos que cambian la estructura molecular de una materia prima de biomasa, solos o en combinación con los procesos divulgados en la presente memoria.

55. Uno o más de los procesos de tratamiento descritos a continuación pueden incluirse en el sistema operativo de reducción de la recalcitrancia discutido anteriormente. Como alternativa, o además, pueden incluirse otros procesos para reducir la recalcitrancia.

Tratamientos mecánicos

56. En algunos casos, los procedimientos pueden incluir tratar mecánicamente la materia prima de biomasa. Los tratamientos químicos pueden incluir, por ejemplo, cortado, molienda, compresión, molturación, cizallamiento y troceado. La molienda puede incluir, por ejemplo, molienda de bolas, molienda de martillos, molienda en seco o húmedo con rotor/estator u otros tipos de molienda. Otros tratamientos mecánicos incluyen, p.ej., molturación con piedra, agrietamiento, arranque o desgarro mecánicos, molturación por púas o molienda por fricción.

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

58. En algunos casos, el tratamiento mecánico puede incluir una preparación inicial de la materia prima según se recibe, p.ej. reducción de tamaño de los materiales, tal como por cortado, molturación, cizallamiento, pulverización o troceado. Por ejemplo, en algunos casos, se prepara materia prima suelta (p.ej., papel reciclado, materiales de almidón o hierba aguja) por cizallamiento o trituración.

59. Como alternativa, o además, puede tratarse físicamente en primer lugar el material de materia prima mediante uno o más de los otros procedimientos de tratamiento físico, p.ej., tratamiento químico, radiación, sonicación, oxidación, pirólisis o explosión por vapor, y tratarse entonces mecánicamente. Esta secuencia puede ser ventajosa, puesto que los materiales tratados mediante uno o más de los otros tratamientos, p.ej. irradiación o pirólisis, tienden a ser más quebradizos y, por lo tanto, puede ser más fácil cambiar adicionalmente la estructura molecular del material por tratamiento mecánico.

60. En algunas realizaciones, el material de materia prima está en forma de un material fibroso, y el tratamiento mecánico incluye cizallamiento para exponer las fibras del material fibroso. El cizallamiento puede efectuarse, por ejemplo, usando un cortador de cuchilla giratoria. Otros procedimientos de tratamiento mecánico de materia prima

- incluyen, por ejemplo, molienda o molturación. La molienda puede efectuarse usando, por ejemplo, un molino de martillos, molino de bolas, molino coloidal, molino cónico o de cono, molino de disco, molino de muelas verticales, molino Wiley o molino de grano. La molturación puede efectuarse usando, por ejemplo, un molino de piedra, molino de púas, molino de café o molino de rodillos. La molturación puede proporcionarse, por ejemplo, por una púa
- 5 alternante u otro elemento, como es el caso en un molino de púas. Otros procedimientos de tratamiento mecánico incluyen arranque o desgarrado mecánicos, otros procedimientos que aplican presión a las fibras y molienda por fricción. Los tratamientos mecánicos adecuados incluyen además cualquier otra técnica que cambie la estructura molecular de la materia prima.
- 10 **61.** Si se desea, el material tratado mecánicamente puede pasarse a través de un tamiz, p.ej., que tiene un tamaño medio de abertura de 1,59 mm o menos (1/16 pulgadas, 0,0625 pulgadas). En algunas realizaciones, el cizallamiento u otro tratamiento mecánico y el tamizado se efectúan simultáneamente. Por ejemplo, puede usarse un cortador de cuchilla giratoria para cizallar y tamizar simultáneamente la materia prima. La materia prima se cizalla entre hojas estacionarias y hojas giratorias para proporcionar un material cizallado que pasa a través de un tamiz y
- 15 se captura en una cuba. La cuba puede tener una presión menor a la presión atmosférica nominal, p.ej. al menos un 10 % menor que la presión atmosférica nominal, p.ej. al menos un 25 % menor que la presión atmosférica nominal, al menos un 50 % menor que la presión atmosférica nominal o al menos un 75 % menor que la presión atmosférica nominal. En algunas realizaciones, se utiliza una fuente de vacío para mantener la cuba a una presión menor que la presión atmosférica nominal.
- 20 **62.** El material celulósico o lignocelulósico puede tratarse mecánicamente en estado seco (p.ej., que tiene poca o ninguna agua libre sobre su superficie), estado hidratado (p.ej., que tiene hasta un 10 % en peso de agua absorbida) o en estado húmedo, p.ej. que tiene entre aproximadamente un 10 % y aproximadamente un 75 % en peso de agua. La fuente de fibra puede incluso tratarse mecánicamente mientras se sumerge parcial o completamente bajo un
- 25 líquido, tal como agua, etanol o isopropanol.
- 63.** El material celulósico o lignocelulósico puede tratarse mecánicamente también bajo un gas (tal como una corriente o atmósfera de gas distinto del aire), p.ej. oxígeno o nitrógeno, o vapor.
- 30 **64.** Si se desea, la lignina puede retirarse de cualquiera de los materiales fibrosos que incluyen lignina. También, para ayudar a la descomposición de los materiales que incluyen celulosa, puede tratarse el material antes o durante el tratamiento mecánico o irradiación con calor, un producto químico (p.ej., ácido mineral, base o un oxidante fuerte tal como hipoclorito de sodio) y/o una enzima. Por ejemplo, la molturación puede efectuarse en presencia de un
- 35 **65.** Los sistemas de tratamiento mecánico pueden configurarse para producir corrientes con características específicas tales como, por ejemplo, tamaños máximos específicos, longitud a anchura específica o relaciones de área superficial específicas. El tratamiento mecánico puede aumentar la tasa de reacciones o reducir el tiempo de procesamiento requerido para abrir los materiales y hacerlos más accesibles a procesos y/o reactivos, tales como
- 40 reactivos en una solución. Puede controlarse también la densidad aparente de las materias primas usando tratamiento mecánico. Por ejemplo, en algunas realizaciones, después del tratamiento mecánico el material tiene una densidad aparente de menos de 0,25 g/cm³, p.ej. 0,20 g/cm³, 0,15 g/cm³, 0,10 g/cm³, 0,05 g/cm³ o menos, p.ej., 0,025 g/cm³. Se determina la densidad aparente usando la norma ASTM D1895B. Brevemente, el procedimiento implica rellenar un cilindro de medida de volumen conocido con una muestra y obtener el peso de la muestra. Se
- 45 calcula la densidad aparente dividiendo el peso de la muestra en gramos entre el volumen conocido del cilindro en centímetros cúbicos.
- 66.** Si la materia prima es un material fibroso, las fibras del material tratado mecánicamente pueden tener una relación media de longitud a diámetro relativamente grande (p.ej., mayor de 20 a 1), incluso si se han cizallado más
- 50 de una vez. Además, las fibras de los materiales fibrosos descritos en la presente memoria pueden tener una distribución de longitud y/o relación de longitud a diámetro relativamente estrecha.
- 67.** Como se usa en la presente memoria, las anchuras medias de fibra (p.ej., diámetros) son aquellas determinadas ópticamente por selección aleatoria de aproximadamente 5.000 fibras. Las longitudes medias de fibra son longitudes
- 55 ponderadas por longitud corregidas. Las áreas superficiales de BET (Brunauer, Emmet y Teller) son áreas de superficie multipuntual, y las porosidades son aquellas determinadas por porosimetría de mercurio.
- 68.** Si la materia prima es un material fibroso, la relación media de longitud a diámetro de las fibras del material tratado mecánicamente puede ser, p.ej., mayor de 8/1, p.ej. mayor de 10/1, mayor de 15/1, mayor de 20/1, mayor de
- 60 25/1 o mayor de 50/1. La longitud media de fibra del material tratado mecánicamente puede ser, p.ej., de entre

aproximadamente 0,5 mm y 2,5 mm, p.ej. de entre aproximadamente 0,75 mm y 1,0 mm y la anchura media (p.ej., diámetro) del segundo material fibroso 14 puede ser, p.ej., de entre aproximadamente 5 μm y 50 μm , p.ej., de entre aproximadamente 10 μm y 30 μm .

- 5 **69.** En algunas realizaciones, si la materia prima es un material fibroso, la desviación estándar de la longitud de la fibra del material tratado mecánicamente puede ser menor del 60 % de la longitud media de fibra del material tratado mecánicamente, p.ej. menor del 50 % de la longitud media, menor del 40 % de la longitud media, menor del 25 % de la longitud media, menor del 10 % de la longitud media, menor del 5 % de la longitud media o incluso menor del 1 % de la longitud media.
- 10 **70.** En algunas realizaciones, el área superficial de BET del material tratado mecánicamente es mayor de 0,1 m²/g, p.ej. mayor de 0,25 m²/g, mayor de 0,5 m²/g, mayor de 1,0 m²/g, mayor de 1,5 m²/g, mayor de 1,75 m²/g, mayor de 5,0 m²/g, mayor de 10 m²/g, mayor de 25 m²/g, mayor de 35 m²/g, mayor de 50 m²/g, mayor de 60 m²/g, mayor de 75 m²/g, mayor de 100 m²/g, mayor de 150 m²/g, mayor de 200 m²/g o incluso mayor de 250 m²/g.
- 15 **71.** La porosidad del material tratado mecánicamente puede ser, p.ej., mayor de un 20 %, mayor de un 25 %, mayor de un 35 %, mayor de un 50 %, mayor de un 60 %, mayor de un 70 %, mayor de un 80 %, mayor de un 85 %, mayor de un 90 %, mayor de un 92 %, mayor de un 94 %, mayor de un 95 %, mayor de un 97,5 %, mayor de un 99 % o incluso mayor de un 99,5 %.
- 20 **72.** En algunas situaciones, puede ser deseable preparar un material de baja densidad aparente, densificar el material (p.ej., para hacerlo más fácil y menos costoso de transportar a otro sitio) y revertir entonces el material a un estado de menor densidad aparente. Los materiales densificados pueden procesarse mediante cualquiera de los procedimientos descritos en la presente memoria, o cualquier material procesado mediante cualquiera de los
- 25 procedimientos descritos en la presente memoria puede densificarse posteriormente, p.ej. como se divulga en el documento WO 2008/073186.

Tratamiento de radiación

- 30 **73.** Pueden usarse una o más secuencias de procesamiento por radiación para procesar la materia prima y proporcionar material modificado estructuralmente que funciona como entrada para etapas y/o secuencias de procesamiento adicionales. La irradiación, por ejemplo, puede reducir el peso molecular y/o la cristalinidad de la materia prima. En algunas realizaciones, se usa la energía depositada en un material que libera un electrón de su orbital atómico para irradiar los materiales. La radiación puede proporcionarse por (1) partículas pesadas cargadas,
- 35 tales como partículas alfa o protones, (2) electrones producidos, por ejemplo, en desintegración beta o aceleradores de rayos de electrones o (3) radiación electromagnética, por ejemplo rayos gamma, rayos X o rayos ultravioleta. En un enfoque, puede usarse la radiación producida por sustancias radiactivas para irradiar la materia prima. En algunas realizaciones, puede utilizarse cualquier combinación en cualquier orden o simultáneamente de (1) a (3). En otro enfoque, puede usarse radiación electromagnética (p.ej., producida usando emisores de rayo de electrones)
- 40 para irradiar la materia prima. Las dosis aplicadas dependen del efecto deseado y de la materia prima particular. Por ejemplos, dosis altas de radiación pueden romper enlaces químicos en los componentes de la materia prima. En algunos aspectos, cuando es deseable la escisión de cadena y/o es deseable la funcionalización de la cadena polimérica, pueden utilizarse partículas más pesadas que electrones, tales como protones, núcleos de helio, iones de argón, iones de silicio, iones de neón, iones de carbono, iones de fósforo, iones de oxígeno o iones de nitrógeno.
- 45 Cuando se desea la escisión de cadena con apertura de anillo, pueden utilizarse partículas cargadas positivamente por sus propiedades de ácido de Lewis para una escisión de cadena con apertura de anillo mejorada. Por ejemplo, cuando se desea una oxidación máxima, pueden utilizarse iones de oxígeno, y cuando se desea una nitración máxima pueden utilizarse iones de nitrógeno.
- 50 **74.** En un procedimiento, se irradia un primer material que es o incluye celulosa que tiene un primer peso molecular medio numérico (primer M_N), p.ej., mediante tratamiento con radiación ionizante (p.ej., en forma de radiación gamma, radiación de rayos X, luz ultravioleta (UV) de 100 nm a 280 nm, un rayo de electrones u otras partículas cargadas), proporcionando un segundo material que incluye celulosa que tiene un segundo peso molecular medio numérico (segundo M_N) menor que el primer peso molecular medio numérico. El segundo material (o el primer y el
- 55 segundo material) pueden combinarse con un microorganismo (con o sin tratamiento enzimático) que puede utilizar el segundo y/o primer material o sus azúcares o lignina constituyentes para producir un combustible u otro producto útil que es o incluye hidrógeno, un alcohol (p.ej. etanol o terc-butanol), un ácido orgánico, un hidrocarburo o mezclas de cualquiera de estos.
- 60 **75.** Puesto que el segundo material tiene celulosa que tiene un peso molecular reducido 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 al ataque químico, enzimático y/o biológico respecto al primer material, lo que puede mejorar en gran medida la tasa de producción y/o el nivel de producción de un producto deseado, p.ej. etanol.

5 La radiación puede esterilizar también los materiales, o cualquier medio necesario para bioprocasar el material.

76. En algunas realizaciones, el segundo peso molecular medio numérico (segundo M_N) es menor que el primer peso molecular medio numérico (primer M_N) en más de aproximadamente un 10 %, p.ej. un 15, 20, 25, 30, 35, 50, 50, 60 % o incluso más de aproximadamente un 75 %.

10

77. En algunos aspectos, el segundo material tiene celulosa que tiene una cristalinidad (C2) que es menor que la cristalinidad (C1) de la celulosa del primer material. Por ejemplo, (C2) puede ser menor de (C1) en más de aproximadamente un 10 %, p.ej. un 15, 20, 25, 30, 35, 40 o incluso más de aproximadamente un 50 %.

15 78. En algunas realizaciones, el índice de cristalinidad de partida (antes de la irradiación) es de aproximadamente 40 a aproximadamente 87,5 %, p.ej. de aproximadamente 50 a aproximadamente 75 % o de aproximadamente 60 a aproximadamente 70 %, y el índice de cristalinidad después de irradiación es de aproximadamente 10 a aproximadamente 50 %, p.ej. de aproximadamente 15 a aproximadamente 45 % o de aproximadamente 20 a aproximadamente 40 %. Sin embargo, en algunas realizaciones, p.ej. después de irradiación extensa, es posible

20 tener un índice de cristalinidad menor de un 5 %. En algunas realizaciones, el material después de la irradiación es sustancialmente amorfo.

79. En algunas realizaciones, el peso molecular medio numérico de partida (antes de la irradiación) es de aproximadamente 200.000 a aproximadamente 3.200.000, p.ej. de aproximadamente 250.000 a aproximadamente 1.000.000 o de aproximadamente 250.000 a aproximadamente 700.000, y el peso molecular medio numérico después de la irradiación es de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 200.000, p.ej. de aproximadamente 60.000 a aproximadamente 150.000 o de aproximadamente 70.000 a aproximadamente 125.000. Sin embargo, en algunas realizaciones, p.ej. después de una irradiación extensa, es posible tener un peso molecular medio numérico de menos de aproximadamente 10.000 o incluso de menos de aproximadamente 5.000.

30

80. En algunas realizaciones, el segundo material puede tener un nivel de oxidación (O2) que es mayor que el nivel de oxidación (O1) del primer material. Un mayor nivel de oxidación del material puede ayudar a su dispersabilidad, hinchabilidad y/o solubilidad, mejorando además la susceptibilidad del material al ataque químico, enzimático o biológico. En algunas realizaciones, para aumentar el nivel de oxidación del segundo material respecto al primer

35 material, se efectúa la irradiación bajo un entorno oxidante, p.ej. bajo una lámina 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, lo que puede aumentar su hidrofilia.

40 Radiación ionizante

81. Cada forma de radiación ioniza el material que contiene carbono mediante interacciones particulares, como se determina por la energía de la radiación. Las partículas cargadas pesadas ionizan principalmente a través de dispersión de Coulomb; además, estas interacciones producen electrones energéticos que pueden ionizar

45 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 radiactivos, tales como isótopos de bismuto, polonio, ástato, radón, francio, radio, varios actínidos tales como actinio, torio, uranio, neptunio, curio, californio, americio y plutonio.

82. Cuando se utilizan partículas, pueden ser neutras (no cargadas), cargadas positivamente o cargadas negativamente. Cuando están cargadas, las partículas cargadas pueden portar una carga positiva o negativa simple o múltiples cargas, p.ej. una, dos, tres o incluso cuatro o más cargas. En aspectos en que se desea la escisión de cadena, pueden ser deseable partículas cargadas positivamente, en parte debido a su naturaleza ácida. Cuando se utilizan partículas, las partículas pueden tener la masa de un electrón en reposo o mayor, p.ej. 500, 1000, 1500, 2000, 10.000 o incluso 100.000 veces la masa de un electrón en reposo. Por ejemplo, las partículas pueden tener

50 una masa de aproximadamente 1 unidad atómica a aproximadamente 150 unidades atómicas, p.ej. de aproximadamente 1 unidad atómica a aproximadamente 50 unidades atómicas, o de aproximadamente 1 a aproximadamente 25, p.ej. 1, 2, 3, 4, 5, 10, 12 o 15 uma. Los aceleradores usados para acelerar las partículas pueden ser de CC electrostática, CC electrodinámica, lineal de RF, lineal de inducción magnética o de onda continua. Por ejemplo, los aceleradores de tipo ciclotrón están disponibles en IBA, Bélgica, tales como el sistema

Rhodotron® E-beam Accelerator □, mientras que los aceleradores de tipo CC están disponibles en RDI, ahora IBA Industrial, tales como Dynamitron®. Se discuten iones y aceleradores de iones en Introductory Nuclear Physics, Kenneth S. Krane, John Wiley & Sons, Inc. (1988), Krsto Prelec, 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.

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

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

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

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

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

88. En algunas realizaciones, se usa un rayo de electrones como fuente de radiación. Un rayo de electrones tiene las ventajas de tasas de dosis altas (p.ej., 1, 5 o incluso 10 Mrad por segundo), alto rendimiento, menos contención y menos equipo de confinamiento. Los electrones pueden ser también más eficientes para causar la 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. Opcionalmente, pueden usarse electrones que tienen energías de 0,8 a 2 MeV.

89. Los rayos de electrones pueden generarse, p.ej., por generadores electrostáticos, generadores en cascada, generadores transformadores, aceleradores de baja energía con un sistema de barrido, aceleradores de baja energía con un cátodo lineal, aceleradores lineales y aceleradores por pulsos. Los electrones como fuente de radiación ionizante pueden ser útiles, p.ej., para pilas relativamente finas de materiales, p.ej. de menos de 1,27 cm (0,5 pulgadas), p.ej. menos de 1,016 cm (0,4 pulgadas), 0,762 cm (0,3 pulgadas), 0,508 cm (0,2 pulgadas) o menos de 0,254 cm (0,1 pulgadas). En algunas realizaciones, la energía de cada electrón en el rayo de electrones es de aproximadamente 0,3 MeV a aproximadamente 2,0 MeV (millones de electronvoltios), p.ej. de aproximadamente 0,5 MeV a aproximadamente 1,5 MeV, o de aproximadamente 0,7 MeV a aproximadamente 1,25 MeV.

90. Los dispositivos de irradiación de rayo de electrones pueden adquirirse comercialmente en Ion Beam Applications, Louvain-la-Neuve, Bélgica o the Titan Corporation, San Diego, CA. Las energías de electrón típicas pueden ser de 1 MeV, 2 MeV, 4,5 MeV, 7,5 MeV o 10 MeV. La potencia del dispositivo de irradiación de rayo de electrones típica puede ser de 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 electrónica usada y de la dosis aplicada, mientras que el tiempo de exposición depende de la potencia y la dosis. Las dosis típicas pueden tomar valores de 1 kGy, 5 kGy, 10 kGy, 20 kGy, 50 kGy, 100 kGy o 200 kGy.

Rayos de partículas iónicas

91. Pueden utilizarse partículas más pesadas que los electrones para irradiar materiales tales como carbohidratos o materiales que incluyen carbohidratos, p.ej. materiales celulósicos, materiales lignocelulósicos, materiales de almidón o mezclas de cualquiera de estos y otros descritos en la presente memoria. Por ejemplo, pueden utilizarse protones, núcleos de helio, iones de argón, iones de silicio, iones de neón, iones de carbón, iones de fósforo, iones de oxígeno o iones de nitrógeno. En algunas realizaciones, las partículas más pesadas que electrones pueden inducir mayores cantidades de escisión de cadena (respecto a partículas más ligeras). En algunos aspectos, las partículas cargadas positivamente pueden inducir mayores cantidades de escisión de cadena que las partículas cargadas negativamente debido a su acidez.

92. Pueden generarse rayos de partículas más pesadas, p.ej., usando aceleradores lineales o ciclotrones. En algunas realizaciones, la energía de cada partícula del rayo es de aproximadamente 1,0 MeV/unidad atómica a

aproximadamente 6.000 MeV/unidad atómica, p.ej. 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.

- 5 **93.** En ciertas realizaciones, los rayos iónicos usados para irradiar materiales que contienen carbono, p.ej. materiales de biomasa, pueden incluir más de un tipo de ión. Por ejemplo, los rayos iónicos pueden incluir mezclas de dos o más (p.ej., tres, cuatro o más) tipos diferentes de iones. Las mezclas ejemplares pueden incluir iones de carbono y protones, iones de carbono e iones de oxígeno, iones de nitrógeno y protones, e iones de hierro y protones. Más generalmente, pueden usarse mezclas de cualquiera de los iones discutidos en la presente memoria
10 (o cualquier otro ión) para formar los rayos iónicos irradiantes. En particular, pueden usarse en un solo rayo iónico mezclas de iones relativamente ligeros y relativamente más pesados.

- 94.** En algunas realizaciones, los rayos iónicos para irradiar materiales incluyen iones cargados positivamente. Los iones cargados positivamente pueden incluir, por ejemplo, iones de hidrógeno cargados positivamente (p.ej.
15 protones), iones de gas noble (p.ej., helio, neón, argón), iones de carbono, iones de nitrógeno, iones de oxígeno, átomos de silicio, iones de fósforo e iones metálicos tales como iones de sodio, iones de calcio y/o iones de hierro. Sin desear ligarse 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 manteniendo reacciones de escisión de cadena con apertura de anillo catiónico en un entorno oxidativo.

- 20 **95.** En ciertas realizaciones, los rayos iónicos para irradiar materiales incluyen iones cargados negativamente. Los iones cargados negativamente pueden incluir, por ejemplo, iones de hidrógeno cargados negativamente (p.ej., iones hidruro) e iones cargados negativamente de diversos núcleos relativamente electronegativos (p.ej., iones de oxígeno, iones de nitrógeno, iones de carbono, iones de silicio e iones de fósforo). Sin desear ligarse a teoría
25 alguna, se cree que tales iones cargados negativamente se comportan químicamente como restos de base de Lewis cuando se exponen a materiales, causando reacciones de escisión de cadena con apertura de anillo aniónico en un entorno reductor.

- 96.** En algunas realizaciones, los rayos de materiales irradiantes pueden incluir átomos neutros. Por ejemplo,
30 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 rayos que se usan para la irradiación de materiales de biomasa. En general, pueden estar presentes en los rayos mezclas de dos cualesquiera o más de los tipos anteriores de átomos (p.ej., tres o más, cuatro o más o incluso más).

- 35 **97.** En ciertas realizaciones, los rayos iónicos usados para irradiar materiales incluyen iones monocargados tales 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 rayos iónicos pueden incluir iones de carga múltiple tales como uno o más de C^{2+} , C^{3+} , C^{4+} , N^{3+} , N^{5+} , N^{3-} , O^{2+} , O^{2-} , O^{22-} , Si^{2+} , Si^{4+} , Si^{2-} y Si^{4-} . En general, los rayos iónicos puede incluir también iones
40 polinucleares más complejos que portan cargas positivas o negativas múltiples. En ciertas realizaciones, en virtud de la estructura del ión polinuclear, pueden distribuirse efectivamente las cargas positivas o negativas sustancialmente sobre toda la estructura de los iones. En algunas realizaciones, las cargas positivas o negativas pueden estar algo localizadas sobre porciones de la estructura de los iones.

45 **Radiación electromagnética**

- 98.** En realizaciones en que se efectúa la irradiación con radiación electromagnética, la radiación electromagnética puede tener, p.ej., una energía por fotón (en electronvoltios) mayor de 10^2 eV, p.ej. 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
50 entre 10^4 y 10^7 , p.ej. entre 10^5 y 10^6 eV. La radiación electromagnética puede tener una frecuencia, p.ej., 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, p.ej. entre 10^{19} y 10^{21} Hz.

- 99.** En algunas realizaciones, se efectúa la irradiación (con cualquier fuente de radiación o una combinación de
55 fuentes) hasta que el material recibe una dosis de al menos 0,25 Mrad, p.ej. al menos 1,0 Mrad, al menos 2,5 Mrad, al menos 5,0 Mrad o al menos 10,0 Mrad. En algunas realizaciones, se efectúa la irradiación hasta que el material recibe una dosis de entre 1,0 Mrad y 6,0 Mrad, p.ej. entre 1,5 Mrad y 4,0 Mrad.

- 100.** En algunas realizaciones, se efectúa la irradiación a una tasa de dosis de entre 5,0 y 1500,0 kilorad/hora, p.ej.
60 entre 10,0 y 750,0 kilorad/h o entre 50,0 y 350,0 kilorad/h.

- 101.** 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 rayo de electrones seguido de radiación gamma y luz UV que tiene longitudes de onda de aproximadamente 100 nm a aproximadamente 280 nm.
- 5 **En algunas realizaciones, las muestras se tratan con tres fuentes de radiación ionizante, tales como un rayo de electrones, radiación gamma y luz UV energética.**

Sonicación

- 10 **102.** Pueden usarse una o más secuencias de procesamiento por sonicación para procesar materiales de una amplia variedad de fuentes diferentes para extraer sustancias útiles de los materiales, y para proporcionar material orgánico parcialmente degradado (cuando se emplean materiales orgánicos) que funciona como entrada de etapas y/o secuencias de procesamiento adicionales. La sonicación puede reducir el peso molecular y/o la cristalinidad de los materiales, tales como uno o más de cualquiera de los materiales descritos en la presente memoria, p.ej. una o
- 15 **más fuentes de carbohidrato tales como materiales celulósicos o lignocelulósicos, o materiales de almidón.**

- 103.** En un procedimiento, se dispersa un primer material que incluye celulosa que tiene un primer peso molecular medio numérico (M_{n1}) en un medio, tal como agua, y se sonica y/o se cavita de otro modo, proporcionando un segundo material que incluye celulosa que tiene un segundo peso molecular medio numérico (M_{n2}) menor que el
- 20 **primer peso molecular medio numérico. El segundo material (o el primer y segundo materiales en ciertas realizaciones) puede 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 estos.**

- 25 **104.** Puesto que el segundo material tiene celulosa que tiene un peso molecular reducido respecto al primer material, y en algunos aspectos una cristalinidad reducida también, el segundo material es generalmente más dispersable, hinchable y/o soluble en una solución que contiene el microorganismo, p.ej. a una concentración mayor de 10⁶ microorganismos/ml. Estas propiedades hacen al segundo material susceptible al ataque químico, enzimático y/o biológico respecto al primer material, lo que puede mejorar en gran medida la tasa de producción y/o el nivel de
- 30 **producción de un producto deseado, p.ej. etanol. La sonicación puede esterilizar también los materiales, pero no debería usarse mientras los microorganismos se supone que están vivos.**

- 105.** En algunos aspectos, el segundo peso molecular medio numérico (segundo M_n) es menor que el primer peso molecular medio numérico (primer M_n) en más de aproximadamente un 10 %, p.ej. un 15, 20, 25, 30, 35, 50, 50, 60
- 35 **% o incluso más de aproximadamente un 75 %.**

- 106.** En algunos aspectos, 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 de (C_1) en más de aproximadamente un 10 %, p.ej. un 15, 20, 25, 30, 35, 40 o incluso más de aproximadamente un 50 %.
- 40

- 107.** En algunos aspectos, el índice de cristalinidad de partida (antes de la sonicación) es de aproximadamente 40 a aproximadamente 87,5 %, p.ej. de aproximadamente 50 a aproximadamente 75 % o de aproximadamente 60 a aproximadamente 70 %, y el índice de cristalinidad después de sonicación es de aproximadamente 10 a aproximadamente 50 %, p.ej. de aproximadamente 15 a aproximadamente 45 % o de aproximadamente 20 a
- 45 **aproximadamente 40 %. Sin embargo, en algunos aspectos, p.ej. después de sonicación extensa, es posible tener un índice de cristalinidad menor de un 5 %. En algunos aspectos, el material después de la sonicación es sustancialmente amorfo.**

- 108.** En algunos aspectos, el peso molecular medio numérico de partida (antes de la sonicación) es de
- 50 **aproximadamente 200.000 a aproximadamente 3.200.000, p.ej. de aproximadamente 250.000 a aproximadamente 1.000.000 o de aproximadamente 250.000 a aproximadamente 700.000, y el peso molecular medio numérico después de la sonicación es de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 200.000, p.ej. de aproximadamente 60.000 a aproximadamente 150.000 o de aproximadamente 70.000 a aproximadamente 125.000. Sin embargo, en algunos aspectos, p.ej. después de una sonicación extensa, es posible tener un peso molecular medio numérico de**
- 55 **menos de aproximadamente 10.000 o incluso de menos de aproximadamente 5.000.**

- 109.** En algunos aspectos, 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 ayudar a su dispersabilidad, hinchabilidad y/o solubilidad, mejorando además la susceptibilidad del material al ataque químico, enzimático o
- 60 **biológico. En algunos aspectos, para aumentar el nivel de oxidación del segundo material respecto al primer**

material, se efectúa la sonicación en un medio oxidante, produciendo un segundo material que está más oxidado que el primer material. Por ejemplo, el segundo material puede tener más grupos hidroxilo, grupos aldehído, grupos cetona, grupos éster o grupos ácido carboxílico, lo que puede aumentar su hidrofilia.

- 5 **110.** En algunos aspectos, el medio de sonicación es un medio acuoso. Si se desea, el medio puede incluir un oxidante tal como un peróxido (p.ej., peróxido de hidrógeno), un agente dispersante y/o un tampón. Los ejemplos de agentes dispersantes incluyen agentes dispersantes iónicos, p.ej. laurilsulfato de sodio, y agentes dispersantes no iónicos, p.ej. polietilenglicol.
- 10 **111.** En otros aspectos, el medio de sonicación es no acuoso. Por ejemplo, la sonicación puede efectuarse en un hidrocarburo, p.ej. tolueno o heptano, un éter, p.ej. dietiléter o tetrahidrofurano, o incluso en un gas licuado tal como argón, xenón o nitrógeno.

Pirólisis de los materiales de materia prima

- 15 **112.** Pueden usarse una o más secuencias de procesamiento por pirólisis para procesar materiales que contienen carbono de una amplia variedad de fuentes diferentes para extraer sustancias útiles de los materiales, y para proporcionar materiales parcialmente degradados que funcionan como entrada de etapas y/o secuencias de procesamiento adicionales.

- 20 **113.** En un ejemplo, se piroliza un primer material que incluye celulosa que tiene un primer peso molecular medio numérico (NM1), p.ej. calentando el primer material en un horno de tubo (en presencia o ausencia de oxígeno), proporcionando un segundo material que incluye celulosa que tiene un segundo peso molecular medio numérico (NM2) menor que el primer peso molecular medio numérico. El segundo material (o el primer y el segundo material
- 25 en ciertos aspectos) se combina o combinan con un microorganismo (con o sin hidrólisis ácida o enzimática) que puede utilizar el segundo y/o primer material para producir un combustible que es o incluye hidrógeno, un alcohol (p.ej. etanol o terc-butanol), un ácido orgánico, un hidrocarburo o mezclas de cualquiera de estos.

- 30 **114.** Puesto que el segundo material tiene celulosa que tiene un peso molecular reducido respecto al primer material, y en algunos aspectos una cristalinidad reducida también, el segundo material es generalmente más dispersable, hinchable y/o soluble en una solución que contiene el microorganismo, p.ej. a una concentración mayor de 106 microorganismos/ml. Estas propiedades hacen al segundo material susceptible al ataque químico, enzimático y/o biológico respecto al primer material, lo que puede mejorar en gran medida la tasa de producción y/o el nivel de producción de un producto deseado, p.ej. etanol. La pirólisis puede esterilizar también el primer y segundo
- 35 materiales.

- 115.** En algunos aspectos, el segundo peso molecular medio numérico (segundo M_n) es menor que el primer peso molecular medio numérico (primer M_n) en más de aproximadamente un 10 %, p.ej. un 15, 20, 25, 30, 35, 50, 50, 60 % o incluso más de aproximadamente un 75 %.

- 40 **116.** En algunos aspectos, el segundo material tiene celulosa que tiene una cristalinidad (C2) que es menor que la cristalinidad (C1) de la celulosa del primer material. Por ejemplo, (C2) puede ser menor de (C1) en más de aproximadamente un 10 %, p.ej. un 15, 20, 25, 30, 35, 40 o incluso más de aproximadamente un 50 %.

- 45 **117.** En algunos aspectos, el índice de cristalinidad de partida (antes de la pirólisis) es de aproximadamente 40 a aproximadamente 87,5 %, p.ej. de aproximadamente 50 a aproximadamente 75 % o de aproximadamente 60 a aproximadamente 70 %, y el índice de cristalinidad después de pirólisis es de aproximadamente 10 a aproximadamente 50 %, p.ej. de aproximadamente 15 a aproximadamente 45 % o de aproximadamente 20 a aproximadamente 40 %. Sin embargo, en ciertos aspectos, p.ej. después de pirólisis extensa, es posible tener un
- 50 índice de cristalinidad menor de un 5 %. En algunos aspectos, el material después de la pirólisis es sustancialmente amorfo.

- 118.** En algunos aspectos, el peso molecular medio numérico de partida (antes de la pirólisis) es de aproximadamente 200.000 a aproximadamente 3.200.000, p.ej. de aproximadamente 250.000 a aproximadamente
- 55 1.000.000 o de aproximadamente 250.000 a aproximadamente 700.000, y el peso molecular medio numérico después de la pirólisis es de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 200.000, p.ej. de aproximadamente 60.000 a aproximadamente 150.000 o de aproximadamente 70.000 a aproximadamente 125.000. Sin embargo, en algunos aspectos, p.ej. después de una pirólisis extensa, es posible tener un peso molecular medio numérico de menos de aproximadamente 10.000 o incluso de menos de aproximadamente 5.000.

60

119. En algunos aspectos, el segundo material puede tener un nivel de oxidación (O2) que es mayor que el nivel de oxidación (O1) del primer material. Un mayor nivel de oxidación del material puede ayudar a su dispersabilidad, hinchabilidad y/o solubilidad, mejorando además la susceptibilidad del material al ataque químico, enzimático o biológico. En algunos aspectos, para aumentar el nivel de oxidación del segundo material respecto al primer material, se efectúa la pirólisis en un entorno oxidante, produciendo un segundo material que está más oxidado que el primer material. Por ejemplo, el segundo material puede tener más grupos hidroxilo, grupos aldehído, grupos cetona, grupos éster o grupos ácido carboxílico, lo que puede aumentar su hidrofilia.

120. En algunos aspectos, la pirólisis de los materiales es continua. En otros aspectos, se piroliza el material durante un tiempo predeterminado y se permite enfriar entonces durante un segundo tiempo predeterminado antes de pirolizar de nuevo.

Oxidación de los materiales de materia prima

121. Pueden usarse una o más secuencias de procesamiento oxidativo para procesar materiales que contienen carbono de una amplia variedad de fuentes diferentes para extraer sustancias útiles de los materiales, y para proporcionar materiales parcialmente degradados y/o alterados que funcionan como entrada de etapas y/o secuencias de procesamiento adicionales.

122. En un procedimiento, se oxida un primer material que incluye celulosa que tiene un primer peso molecular medio numérico (primer M_n) y que tiene un primer contenido de oxígeno (O1), p.ej., calentando el primer material en una corriente de aire o aire enriquecido en oxígeno, proporcionando un segundo material que incluye celulosa que tiene un segundo peso molecular medio numérico (segundo M_n) y que tiene un segundo contenido de oxígeno (O2) mayor que el primer contenido de oxígeno (O1).

123. Tales materiales pueden combinarse también con un sólido y/o un líquido. El líquido y/o el sólido pueden incluir un microorganismo, p.ej. una bacteria, y/o una enzima. Por ejemplo, la bacteria y/o enzima pueden funcionar sobre el material celulósico o lignocelulósico produciendo un combustible, tal como etanol, o un coproducto tal como una proteína. Se describen combustibles y coproductos en FIBROUS MATERIALS AND COMPOSITES," solicitud de EE.UU. n° 11/453.951, presentada el 15 de junio de 2006(y publicada como US 2007-0045456 A1).

124. En algunos aspectos, el segundo peso molecular medio numérico no es más de un 97 % menor que el primer peso molecular medio numérico, p.ej. no más de un 95 %, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 30, 20, 12,5, 10,0, 7,5, 5,0, 4,0, 3,0, 2,5, 2,0 o no más de un 1,0 % menor que el primer peso molecular medio numérico. La cantidad de reducción del peso molecular dependerá de la aplicación. Por ejemplo, en algunos aspectos preferidos que proporcionan productos compuestos, el segundo peso molecular medio numérico es sustancialmente el mismo que el primer peso molecular medio numérico. En otras aplicaciones, tales como la elaboración de etanol u otro combustible o coproducto, se prefiere generalmente una mayor cantidad de reducción del peso molecular.

125. En algunos aspectos en que se usan los materiales para elaborar un combustible o un producto, el peso molecular medio numérico de partida (antes de la oxidación) es de aproximadamente 200.000 a aproximadamente 3.200.000, p.ej. de aproximadamente 250.000 a aproximadamente 1.000.000 o de aproximadamente 250.000 a aproximadamente 700.000, y el peso molecular medio numérico después de oxidación es de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 200.000, p.ej. de aproximadamente 60.000 a aproximadamente 150.000 o de aproximadamente 70.000 a aproximadamente 125.000. Sin embargo, en algunos aspectos, p.ej. después de una oxidación extensa, es posible tener un peso molecular medio numérico de menos de aproximadamente 10.000 o incluso de menos de aproximadamente 5.000.

126. En algunos aspectos, el segundo contenido de oxígeno es al menos aproximadamente un 5 % mayor que el primer contenido de oxígeno, p.ej. un 7,5 % mayor, un 10,0 % mayor, un 12,5 % mayor, un 15,0 % mayor o un 17,5 % mayor. En algunos aspectos preferidos, el segundo contenido de oxígeno es al menos aproximadamente un 20,0 % mayor que el primer contenido de oxígeno del primer material. Se mide el contenido de oxígeno por análisis elemental pirolizando una muestra en un horno que funciona a 1300 °C o más. Es un analizador elemental adecuado el analizador LECO CHNS-932 con un horno de pirólisis a alta temperatura VTF-900.

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

128. Algunos procedimientos oxidativos de reducción de la recalcitrancia emplean la química de Fenton o de tipo Fenton. Se divulgan tales procedimientos, por ejemplo, en la solicitud de EE.UU. nº 12/639.289, presentada el 16 de diciembre de 2009(y publicada como US 2010-0159569 A1).

- 5 **129.** Los oxidantes ejemplares incluyen peróxidos tales como peróxido de hidrógeno y peróxido de benzoílo, persulfatos tales como persulfato de amonio, formas activadas de oxígeno tales como ozono, permanganatos tales como permanganato de potasio, percloratos tales como perclorato de sodio e hipocloritos tales como hipoclorito de sodio (lejía doméstica).
- 10 **130.** En algunas situaciones, el pH se mantiene a o por debajo de aproximadamente 5,5 durante el contacto, tal como entre 1 y 5, entre 2 y 5, entre 2,5 y 5 o entre aproximadamente 3 y 5. Las condiciones pueden incluir también un periodo de contacto de entre 2 y 12 horas, p.ej. entre 4 y 10 horas o entre 5 y 8 horas. En algunos aspectos, las condiciones incluyen no superar los 300 °C, p.ej. no superar los 250, 200, 150, 100 o 50 °C. En aspectos deseables especiales, la temperatura permanece sustancialmente ambiental, p.ej. a o aproximadamente a 20-25 °C. En
- 15 algunos aspectos deseables, se aplican el uno o más oxidantes a un primer material celulósico o lignocelulósico y el uno o más compuestos en forma de gas, tal como generando ozono in situ por irradiación del primer material celulósico o lignocelulósico y el uno o más compuestos mediante aire con un rayo de partículas, tales como electrones.
- 20 **131.** En aspectos deseables particulares, se dispersa en primer lugar un primer material celulósico o lignocelulósico en agua o un medio acuoso que incluye el uno o más compuestos dispersados y/o disueltos en el mismo, se retira el agua después de un tiempo de remojo (p.ej., se retira el agua suelta y libre por filtración) y se aplican entonces el uno o más oxidantes a la combinación en forma de gas, tal como generando ozono in situ irradiando el primer material celulósico o lignocelulósico y el uno o más compuestos mediante aire con un rayo de partículas, tales como
- 25 electrones (p.ej., estando acelerada cada una por una diferencia de potencial de entre 3 MeV y 10 MeV). El remojo puede abrir porciones interiores a la oxidación.
- 132.** En algunos aspectos, la mezcla incluye uno o más compuestos y uno o más oxidantes, y una relación molar del uno o más compuestos al uno o más oxidantes es de aproximadamente 1:1000 a aproximadamente 1:25, tal como
- 30 de aproximadamente 1:500 a aproximadamente 1:25 o de aproximadamente 1:100 a aproximadamente 1:25.
- 133.** En algunos aspectos deseables, la mezcla incluye además una o más hidroquinonas tales como 2,5-dimetoxihidroquinona (DMHQ) y/o una o más benzoquinonas tales como 2,5-dimetoxi-1,4-benzoquinona (DMBQ), que pueden ayudar a las reacciones de transferencia de electrones.
- 35 **134.** En algunos aspectos deseables, el uno o más oxidantes se generan electroquímicamente in situ. Por ejemplo, pueden producirse electroquímicamente peróxido de hidrógeno y/u ozono en un recipiente de contacto o reacción.

Otros procesos para solubilizar, reducir la recalcitrancia o funcionalizar

- 40 **135.** Cualquiera de los procesos de este párrafo puede usarse solo, sin ninguno de los procesos descritos en la presente memoria, o en combinación con cualquiera de los procesos descritos en la presente memoria (en cualquier orden): explosión por vapor, tratamiento ácido (incluyendo tratamiento con ácido concentrado y diluido con ácidos minerales, tales como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácidos orgánicos tales como ácido trifluoroacético),
- 45 tratamiento básico (p.ej., tratamiento con cal o hidróxido de sodio), tratamiento UV, tratamiento de extrusión por husillo (véase, p.ej. la solicitud de patente de EE.UU. nº 12/417.723, presentada el 18 de noviembre de 2008, tratamiento con disolvente (p.ej., tratamiento con líquidos iónicos) y criomolienda (véase, p.ej. la patente de EE.UU. nº 7.900.857).

50 Producción de combustibles y/u otros productos por bioprocesamiento

- 136.** Después de efectuar una o más de las etapas de procesamiento discutidas anteriormente en la biomasa, los carbohidratos complejos contenidos en las fracciones de celulosa y hemicelulosa pueden procesarse hasta azúcares usando un proceso de sacarificación, como se discute anteriormente.
- 55 **137.** La solución de azúcar resultante puede convertirse en una variedad de productos mediante fermentación tales como alcoholes, p.ej. etanol, o ácidos orgánicos. El producto obtenido depende del microorganismo utilizado y de las condiciones en las que ocurra el bioprocesamiento. Estas etapas pueden efectuarse, por ejemplo, utilizando el equipo existente y la instalación de fabricación de etanol basada en maíz.

60

- 138.** Generalmente, la fermentación utiliza diversos microorganismos. La solución de azúcar producida por sacarificación de materiales lignocelulósicos contendrá generalmente xilosa así como glucosa. Puede ser deseable retirar la xilosa, p.ej. por cromatografía, ya que algunos microorganismos usados comúnmente (p.ej. levaduras) no actúan sobre la xilosa. La xilosa puede recogerse y utilizarse en la fabricación de otros productos, p.ej. el edulcorante xilitol. La xilosa puede retirarse antes o después del suministro de la solución de azúcar a la instalación de fabricación donde se efectuará la fermentación.
- 139.** El microorganismo puede ser un microorganismo natural o un microorganismo genomanipulado. Por ejemplo, el microorganismo puede ser una bacteria, p.ej. una bacteria celulolítica, un hongo, p.ej. una levadura, una planta o un protista, p.ej. un alga, un protozoo o un protista similar a hongo, p.ej. un moho mucilaginoso. Cuando los organismos son compatibles, pueden utilizarse mezclas de organismos. El microorganismo puede ser aeróbico o anaeróbico. El microorganismo puede ser un microorganismo homofermentativo (produce un producto final único o sustancialmente único). El microorganismo puede ser un microorganismo homoacetogénico, 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 de *Clostridium*, *Lactobacillus*, *Moorella*, *Thermoanaerobacter*, *Propionibacterium*, *Propionispora*, *Anaerobiospirillum* y *Bacteriodes*. En aspectos específicos, el microorganismo puede ser *Clostridium formicoaceticum*, *Clostridium butyricum*, *Moorella thermoacetica*, *Thermoanaerobacter kivui*, *Lactobacillus delbrukii*, *Propionibacterium acidipropionici*, *Propionispora arboris*, *Anaerobiospirillum succiniciproducens*, *Bacteriodes amylophilus* o *Bacteriodes ruminicola*. Por ejemplo, el microorganismo puede ser un microorganismo recombinante genomanipulado que se usa para producir un producto deseado, tal como una *Escherichia coli* recombinante transformada con uno o más genes capaces de codificar proteínas que dirigen la producción del producto deseado (véase, p.ej., la patente de EE.UU. nº. 6.852.517, publicada el 8 de febrero de 2005).
- 140.** Los grupos ácido carboxílico generalmente rebajan el pH de la solución de fermentación, tendiendo a inhibir la fermentación con algunos microorganismos, tales como *Pichia stipitis*. Por consiguiente, en algunos casos es deseable añadir base y/o un tampón, antes o durante la fermentación, para subir el pH de la solución. Por ejemplo, pueden añadirse hidróxido de sodio o cal al medio de fermentación para elevar el pH del medio a un intervalo que sea óptimo para el microorganismo utilizado.
- 141.** La fermentación se realiza generalmente en un medio de crecimiento acuoso que puede contener una fuente de nitrógeno u otra fuente de nutriente, p.ej. urea, junto con vitaminas y oligominerales y metales. Es generalmente preferible que el medio de crecimiento sea estéril, o al menos que tenga una baja carga microbiana, p.ej. recuento bacteriano. La esterilización del medio de crecimiento puede lograrse de cualquier manera deseada. Sin embargo, en implementaciones preferidas, se logra la esterilización irradiando el medio de crecimiento o los componentes individuales del medio de crecimiento antes del mezclado. La dosificación de radiación es generalmente lo más baja posible mientras siga obteniendo resultados adecuados, para minimizar el consumo de energía y el coste resultante. Por ejemplo, en muchos aspectos, puede tratarse el medio de crecimiento mismo o componentes del medio de crecimiento con una dosis de radiación de menos de 5 Mrad, tal como menos de 4, 3, 2 o 1 Mrad. En aspectos específicos, se trata el medio de crecimiento con una dosis de entre aproximadamente 1 y 3 Mrad.

Productos por reacciones químicas

- 142.** La Figura 3 muestra diversas transformaciones de xilosa (3a) en su forma aldehído de cadena abierta en productos. Las transformaciones químicas que usan, por ejemplo, catalizadores son útiles para convertir azúcares (p.ej. xilosa) derivados de material de biomasa como se describe en la presente memoria en productos orgánicos útiles. Los productos pueden convertirse directamente en un producto (p.ej. furfural 3b) o pueden convertirse mediante diversos intermedios como se representa en la Figura 3. Antes de la conversión, el azúcar (p.ej. xilosa) puede aislarse, concentrarse y/o purificarse de la biomasa sacarificada usando diversos procedimientos tales como destilación, cristalización, precipitación, cromatografía (p.ej., cromatografía de lecho móvil simulado o cromatografía de lecho móvil simulado mejorada), centrifugación, decantación, sedimentación, flotación, fermentación (p.ej., fermentación de otros azúcares tales como glucosa en un mayor grado que la xilosa) o combinaciones de estos y/u otros procedimientos.
- 143.** Las conversiones químicas pueden efectuarse en el mismo tanque que la sacarificación (p.ej., in situ justo después de la sacarificación) o transferirse (opcionalmente con una etapa de purificación) a un segundo tanque para reacción química. Por ejemplo, el tanque para la reacción química puede equiparse con unidades de control de temperatura y unidades de mezclado, puede estar constituido para soportar disolventes corrosivos o disolventes y constituido para soportar una presión mayor que la atmosférica. Estas conversiones químicas pueden realizarse también en forma continua (p.ej., usando un reactor de tubo, reactor continuo de tanque agitado) o de forma

semicontinua.

144. Se muestran en la Fig. 3 los ejemplos de conversión química de xilosa en furfural y productos posteriores. Aunque varios de los productos no tienen ningún átomo de carbono que tenga estereoquímica, los productos 3d y 3f tienen estereocentros. Las químicas previstas aquí pueden conducir a estereoisómeros puros o mezclas D,L que podrían resolverse.

145. Puede realizarse la conversión química de xilosa (3a) en metiltetrahidrofurano (3f) en varias etapas. En una primera etapa, se deshidrata xilosa (3a) y se cicla hasta furfural (3b), llamado como alternativa furanocarboxaldehído, que es un aldehído heterocíclico oleoso incoloro. Varios sistemas catalizadores pueden transformar xilosa en furfural exitosamente. Son algunos posibles sistemas ácidos: Zeolita acidificada con $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$; sílice injertada en superficie con ácido sulfónico; 1-metilimidazol, $i\text{-BuC(=O)Me}$; KI, KCl; líquidos iónicos de 1-alkil-3-metilimidazolio; NaCl, HCl, SiO_2 , zeolita Beta, sílice mesoporosa funcionalizada con ácido sulfónico MCM-41; resinas de ácido sulfónico perfluoradas (Nafion®), arcillas ácidas, FeCl_3 , NaCl; sílice mesoporosa soportada; ácido sulfónico soportado en SBA-15, SiO_2 , H_2SO_4 ; ortosilicato de tetraetilo, 3-(mercaptopropil)trimetoxisilano, LaCl_3 ; silicoaluminofosfato microporoso; ZrO_2 , wolframato; resina LSC; Al_2O_3 , wolframato; TiO_2 sulfonado; V_2O_5 , H_3PO_4 ; ZrO_2 , Al_2O_3 , $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$; SiO_2 , MgCl_2 ; HCl, irradiación por microondas; Amberlyst 15; Cs_2CO_3 , SiO_2 . Estas reacciones pueden efectuarse a altas temperaturas y/o alta presión.

146. Se usa furfural como disolvente para refinar aceites lubricantes, como fungicida y herbicida. El furfural es también un intermedio químico en la producción de metiltetrahidrofurano (3f), que es un disolvente industrial importante. Además, el furfural (3b) puede servir como componente esencial para otros combustibles de transporte potenciales. El furfural es una materia prima química renovable no basada en el petróleo importante. Está altamente considerada por sus propiedades termoendurecedoras, resistencia física y resistencia a la corrosión. Se consume por la industria química como producto intermedio en la síntesis de productos químicos tales como nailon, lubricantes, disolventes, adhesivos, medicinas y plásticos.

147. El furfural es también un intermedio químico para el alcohol furfurílico, puesto que la reducción del grupo aldehído del furfural proporciona alcohol furfurílico (3c). El alcohol furfurílico es también un intermedio químico útil y puede desaromatizarse hasta alcohol tetrahidrofurfurílico (3d). Se enumeran a continuación algunos de los procesos industriales:

148. En un proceso de dos etapas, se mezcla biomasa (p.ej. materiales vegetales) que contiene xilosa con un ácido (p.ej., ácido sulfúrico diluido) o una enzima sacarificante, produciendo azúcares que incluyen xilosa. Se ciclohidrata la xilosa perdiendo 3 moles de agua hasta furfural en la segunda etapa, p.ej. con un ácido (p.ej., ácido sulfúrico diluido opcionalmente de la primera etapa). El producto puede recuperarse mediante destilación con vapor de una mezcla de ácido y biomasa no digerida.

149. El furfural (3b) es un intermedio químico versátil y puede usarse para elaborar otros productos químicos de furano, tales como ácido furoico, mediante oxidación, y furano (3g) mismo mediante descarbonilación en fase de vapor catalizada por paladio. El alcohol furfurílico (3c) puede fabricarse mediante reducción catalítica de furfural. La reducción del grupo aldehído del furfural (3b) puede procurar alcohol furfurílico. Por ejemplo, el aldehído puede reducirse usando NaBH_4 en MeOH durante 1 hora (p.ej., procurando más de un 10 % de producto, p.ej. más de un 20 %, más de un 30 %, más de un 40 %, más de un 50 %, más de un 60 %, más de un 70 %, más de un 80 %). Otros reactivos que pueden usarse para esta transformación incluyen FeCl_3 , ZnCl_2 ; NiCl_2 , Al_2O_3 ; Pt, TiO_2 , SiO_2 ; $(\text{NH}_4)_2\text{HCO}_3$, Ni; $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$; CuO , Cr_2O_3 , SiO_2 .

150. El alcohol furfurílico (3c), también llamado 2-furilmetanol o 2-furanocarbinol (3c) es un compuesto orgánico que contiene un grupo hidroximetilo sustituido en furano. Es un líquido incoloro transparente cuando es puro, pero se vuelve de color ámbar tras reposo prolongado. Posee un débil olor a quemado y un sabor amargo. Es miscible con agua pero inestable. Es soluble en disolventes orgánicos comunes. Tras tratamiento con ácidos, calor y/o catalizadores, puede hacerse que polimerice el alcohol furfurílico en una resina, poli(alcohol furfurílico). Puede usarse también como disolvente y como ingrediente en la fabricación de diversos productos químicos tales como resinas de fundición, adhesivos y agentes humectantes.

151. El alcohol furfurílico (3c) se ha usado en cohetería como combustible, que se inflama con el oxidante ácido nítrico fumante blanco o ácido nítrico fumante rojo. Debido a su bajo peso molecular, el alcohol furfurílico (3c) puede impregnar las células de madera, donde puede polimerizarse y unirse a la madera por calor, radiación y/o catalizadores o reactantes adicionales (p.ej., mediante los procedimientos divulgados en la patente de EE.UU. 7.846.295). La madera tratada tiene una estabilidad a la humedad, estabilidad dimensional, dureza, resistencia a la

degradación microbiana y resistencia a insectos mejoradas; los catalizadores pueden incluir cloruro de cinc, ácido cítrico o fórmico o boratos.

152. La desaromatización del alcohol furfurílico (3c) hasta alcohol tetrahidrofurfurílico (3d) puede efectuarse usando
5 varios catalizadores metálicos a altas presiones (p.ej., entre 10 y 8000 psi) y temperaturas (p.ej., de 50 a 400 °C). Por ejemplo, los catalizadores pueden seleccionarse de: Nanopartículas de Ru soportadas en hectorita; boruro de níquel/SiO₂; Ni Skeleton; complejo de L-serina, ácido algínico y platino; Na₂O, ZnO, NiO, Al₂O₃; Ni, Al, Mo, Si, Ca; complejo de Rh-PPh₃; RuO₂; Ru; Ru/TiO₂; aleación de Al/Ni; boruro de níquel, boruro de níquel/cobalto; NiO, entre
10 otros. Las reacciones de hidrogenación llevan de minutos (u horas) a un día (o varios días). El alcohol tetrahidrofurfurílico es un líquido incoloro higroscópico miscible con agua usado como disolvente para resinas, en tintes de cuero y en nailon. El alcohol tetrahidrofurfurílico puede usarse como disolvente no peligroso en formulaciones agrícolas y como adyuvante para ayudar a herbicidas a penetrar en la estructura de la hoja. El dihidropirano puede prepararse mediante la deshidratación de alcohol tetrahidrofurfurílico sobre alúmina a 300-400 °C.

153. El 2-metiltetrahidrofurano (3f) es un compuesto orgánico con la fórmula molecular CH₃C₄H₇O. Es un líquido móvil altamente inflamable. Se usa principalmente como reemplazo del THF en aplicaciones especializadas por su mejor rendimiento en esas aplicaciones, p.ej. para obtener mayores temperaturas de reacción o separaciones más fáciles debido a la solubilidad, acidez cambiada y propiedades donantes cambiadas del oxígeno de anillo del 2-
20 metiltetrahidrofurano. Se usa también en la formulación de electrolitos para electrodos de litio secundarios y como componente en combustibles alternativos. Es un disolvente valioso para reacciones a baja temperatura. El 2-metiltetrahidrofurano forma un vidrio, que no cristaliza, y se usa frecuentemente como disolvente para estudios espectroscópicos a -196°C. El metiltetrahidrofurano tiene un estereocentro alfa del oxígeno. El metiltetrahidrofurano producido por estas químicas puede ser una mezcla 50:50 de estereoisómeros o enriquecido en cualquier
25 enantiómero.

154. Son otros usos comunes del 2-metiltetrahidrofurano como disolvente para reactivos de Grignard usados en organometálicos y procesos químicos bifásicos, debido a la capacidad del átomo de oxígeno de coordinarse con el componente ión de magnesio del reactivo de Grignard, o con productos azeotrópicamente secos. El uso de 2-
30 metiltetrahidrofurano proporciona separaciones de fase orgánica-acuosa muy limpias. Es un sustituto popular, pero más costoso, del tetrahidrofurano.

155. El 2-metiltetrahidrofurano se ha aprobado por el Departamento de Energía de los Estados Unidos como aditivo para gasolina. El furfural y otros compuestos de furilo parcialmente hidrogenados/reducidos entre él y el 2-
35 metiltetrahidrofurano (alcohol furfurílico, metilfurano, alcohol tetrahidrofurfurílico) tienen la tendencia a polimerizar y son bastante volátiles. El 2-metiltetrahidrofurano mismo, sin embargo, es más estable y menos volátil, y por tanto es adecuado para uso como combustible de motor.

156. El 2-metiltetrahidrofurano tiene un estereocentro, de modo que existe en dos formas enantioméricas. En
40 algunos procesos que implican hidrogenación, se forma una mezcla racémica de los dos enantiómeros. Puede conseguirse la síntesis asimétrica de (S)-(+)-2-metiltetrahidrofurano usando hidrogenación catalítica quiral, p.ej. usando catalizadores soportados tales como complejo de madera-rodio.

157. La conversión de 3c en 3e implica hidrogenólisis. 3e puede convertirse en 3f mediante hidrogenación en fase
45 de vapor usando Ni Raney a 200 °C. El furfural (3b) puede convertirse catalíticamente en furano (3g) mediante complejos metálicos. Para ejemplos, las reacciones pueden hacerse proceder mediante metal-hidruros de acilo. El complejo de lecho fijo de Cu/Mo puede catalizar esta conversión a altas presiones y temperaturas (p.ej., entre 10 y 20000 psi y 50 a 400 °C) con flujo continuo de hidrógeno. Se han usado también complejos catalizadores de Pd y Ni, pero se ha probado que son menos selectivos (conduciendo a la abertura de anillo y a compuestos C4). Puede
50 efectuarse la hidrogenación de furano (3g) hasta tetrahidrofurano (3h) a alta presión y temperatura bajo hidrógeno usando catalizadores basados en metal tales como Ni Raney, Ru y Pt.

158. Los productos derivados de furfural son extensos e incluyen, pero sin limitación, alcohol furfurílico, ácido levulínico, alcohol tetrahidrofurfurílico, dihidropirano, ácido furoico, metilfurano, metiltetrahidrofurano, furano,
55 tetrahidrofurano, pirrol, tiofurano, 1,4-butanodiol, anhídrido maleico, furfurilamina, ácido furanacrílico, furanacrilonitrilo, furfurilidenacroleína, alquifurfurilidencetona, producto de Diels-Alder con ciclopentadieno y otros dienos y dienófilos y alcohol polifurfurílico.

159. Los productos derivados de furfural pueden ser el producto de un esquema de reacción de múltiples etapas.
60 Los intermedios a lo largo del esquema de reacción pueden aislarse antes de reacciones posteriores. Por ejemplo, el

furfural puede aislarse y purificarse antes de conversión en alcohol furfurílico.

EJEMPLOS

- 5 **160.** A menos que se señale otra cosa, los productos químicos se obtuvieron de Alfa Chemical, Kings Point, Nueva York; Sigma Aldrich Chemical, St Louis, Missouri.

Ejemplo 1: Conversión de xilosa en furfural con ácido acético

- 10 **161.** Se añadieron a un recipiente a presión de 1 l equipado con un condensador de purga (reactor de acero inoxidable Parr, Parr Instrument Company, Moline, Illinois) 20 gramos de xilosa, 0,2 ml de ácido acético glacial y 400 ml de agua. Se calentó el recipiente a 185 °C y se destilaron los líquidos del reactor. El tiempo de calentamiento total era de 2 horas. Se recuperó la mayoría de furfural del destilado. Se determinó que el rendimiento de furfural por cromatografía de gases era del 39 %.

15 Ejemplo 2: Conversión de xilosa en furfural

- 162.** Se añadieron a un recipiente a presión de 1 l equipado con un condensador de purga (reactor de acero inoxidable Parr, Parr Instrument Company, Moline, Illinois) 50 gramos de xilosa y 500 ml de agua. Se calentó el reactor de 185 °C, se agitó a 350 rpm y la presión era de 145 psig. El rendimiento de furfural era del 45 %.

Ejemplo 3: Conversión de xilosa en furfural con adición de cloruro de calcio

- 25 **163.** Se añadieron a un recipiente a presión de 1 l equipado (reactor de acero inoxidable Parr, Parr Instrument Company, Moline, Illinois) 30 gramos de xilosa (de Cascade Analytical Reagents and Biochemicals, Corvallis, Oregón), 300 ml de metiltetrahidrofurano, 30 g de cloruro de calcio y 150 ml de agua. Se calentó el reactor a 200 °C durante 4 horas. El rendimiento de furfural era del 55 %.

Ejemplo 4: Conversión de xilosa en furfural; procesamiento continuo

- 30 **164.** Se disolvió xilosa en agua a 0,66 mol/l. Se bombeó esta solución a través de un reactor tubular calentado. A 180 °C, el rendimiento de furfural era menor del 5 %. A 200 °C, el rendimiento era del 13 % a un tiempo de residencia de 10 minutos. A 220 °C, a 10 min de tiempo de residencia, alcanzó el 40 %.

- 35 **165.** Aparte de en los ejemplos de la presente memoria, o a menos que se especifique expresamente otra cosa, todos los intervalos numéricos, cantidades, valores y porcentajes, tales como aquellos para cantidades de materiales, contenidos elementales, tiempos y temperaturas de reacción, relaciones de cantidades y otros, en la siguiente porción de la memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, pueden leerse como si se precedieran por la palabra "aproximadamente" aunque el término "aproximadamente" puede no aparecer expresamente con el valor, cantidad o intervalo. Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos expuestos en la siguiente memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se pretenda obtener por la presente invención. Como mínimo, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de los equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debería al menos ser interpretado a la luz del número de dígitos significativos indicados y aplicando técnicas de redondeo ordinarias.

- 166.** A pesar de que los intervalos numéricos y parámetros que exponen el alcance amplio de la invención son aproximaciones, los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se reseñan lo más precisamente posible. Sin embargo, cualquier valor numérico contiene inherentemente errores necesariamente resultantes de la desviación estándar encontrada en sus medidas de prueba respectivas subyacentes. Además, cuando se exponen intervalos numéricos en la presente memoria, estos intervalos son inclusivos de los puntos terminales de intervalo enumerados (p.ej., pueden usarse los puntos terminales). Cuando se usan en la presente memoria porcentajes en peso, los valores numéricos reseñados son respecto al peso total.

- 55 **167.** También debería entenderse que cualquier intervalo numérico enumerado en la presente memoria se pretende que incluya todos los subintervalos englobados en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" pretende incluir todos los subintervalos intermedios (e incluyendo) el valor mínimo enumerado de 1 y el valor máximo enumerado de 10, es decir, tiene un valor mínimo mayor o igual a 1 y un valor máximo menor o igual a 10. Los términos "uno", "un" o "una" como se usan en la presente memoria pretenden incluir "al menos uno" o "uno o más", a menos que se indique otra cosa.

168. Aunque esta invención se ha mostrado y descrito particularmente con referencias a realizaciones preferidas de la misma, se entenderá por los especialistas en la materia que pueden realizarse diversos cambios en la forma y detalles de la misma sin apartarse del alcance de la invención abarcado por las reivindicaciones adjuntas.

5

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para convertir un azúcar en alcohol furfurílico, comprendiendo el procedimiento:
 - 5 convertir químicamente xilosa en furfural y reducir entonces el furfural a alcohol furfurílico, obteniéndose la xilosa tratando biomasa con irradiación para reducir la recalcitrancia de la biomasa y sacarificación de la biomasa con una o más enzimas, produciendo azúcares que incluyen xilosa y glucosa, habiéndose sometido los azúcares a fermentación para fermentar azúcares distintos de xilosa en un mayor grado que la xilosa y donde la xilosa se ha aislado de la glucosa por cromatografía en lecho móvil simulado.
- 10 2. El procedimiento de la reivindicación 1, donde la conversión química comprende además convertir la xilosa sobre un catalizador ácido;
donde opcionalmente el catalizador ácido se selecciona de entre el grupo consistente en zeolitas acidificadas, sílice acidificada, sílices injertadas en superficie, sílices mesoporosas funcionalizadas, poliácidos, polímeros funcionalizados con ácido, ácido polisulfónicos, ácidos poliacéticos, ácidos polifosfónicos, ácidos polietirenosulfónicos, tetraortosilicatos, 3-(mercaptopropil)trimetilsilano, ácidos de Lewis, silicoaluminofosfato microporoso, óxidos metálicos, ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , V_2O_5 , sales sulfato, $(NH_4)_2SO_4$, haluros metálicos, $MgCl_2$, $LaCl_3$, $FeCl_3$, carbonatos metálicos, CS_2CO_3 , líquidos iónicos, óxidos de wolframio, wolfrato, ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, resina perfluorada-ácido sulfónico y combinaciones de los mismos.
- 25 3. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, donde convertir comprende aplicar una presión mayor que la atmosférica a la xilosa; o
donde convertir comprende calentar la xilosa a una temperatura mayor de 50 °C hasta 320 °C.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además aislar el alcohol furfurílico o el furfural.
- 30 5. El procedimiento de la reivindicación 1, donde la una o más enzimas es un complejo enzimático que incluye xilanasas.
6. El procedimiento de la reivindicación 1, donde biomasa comprende hemicelulosa que comprende además xilano, glucuronoxilano, arabinoxilano, glucomanano y/o xiloglucano.
- 35 7. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la irradiación comprende una dosificación de radiación de entre 10 y 200 Mrad.
8. El procedimiento de la reivindicación 1, donde la irradiación se proporciona por un rayo de electrones; donde opcionalmente el rayo de electrones tiene una potencia de entre 0,5 y 10 MeV.
- 40 9. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la biomasa se selecciona del grupo consistente en papel, productos de papel, desechos de papel, madera, tablero de partículas, serrín, desechos agrícolas, aguas residuales, forraje, hierbas, paja de trigo, cáscaras de arroz, bagazo, algodón, yute, cáñamo, lino, bambú, sisal, abacá, paja, mazorcas de maíz, rastrojo de maíz, alfalfa, heno, pelo de coco, algas marinas, algas y mezclas de los mismos.

FIG. 1

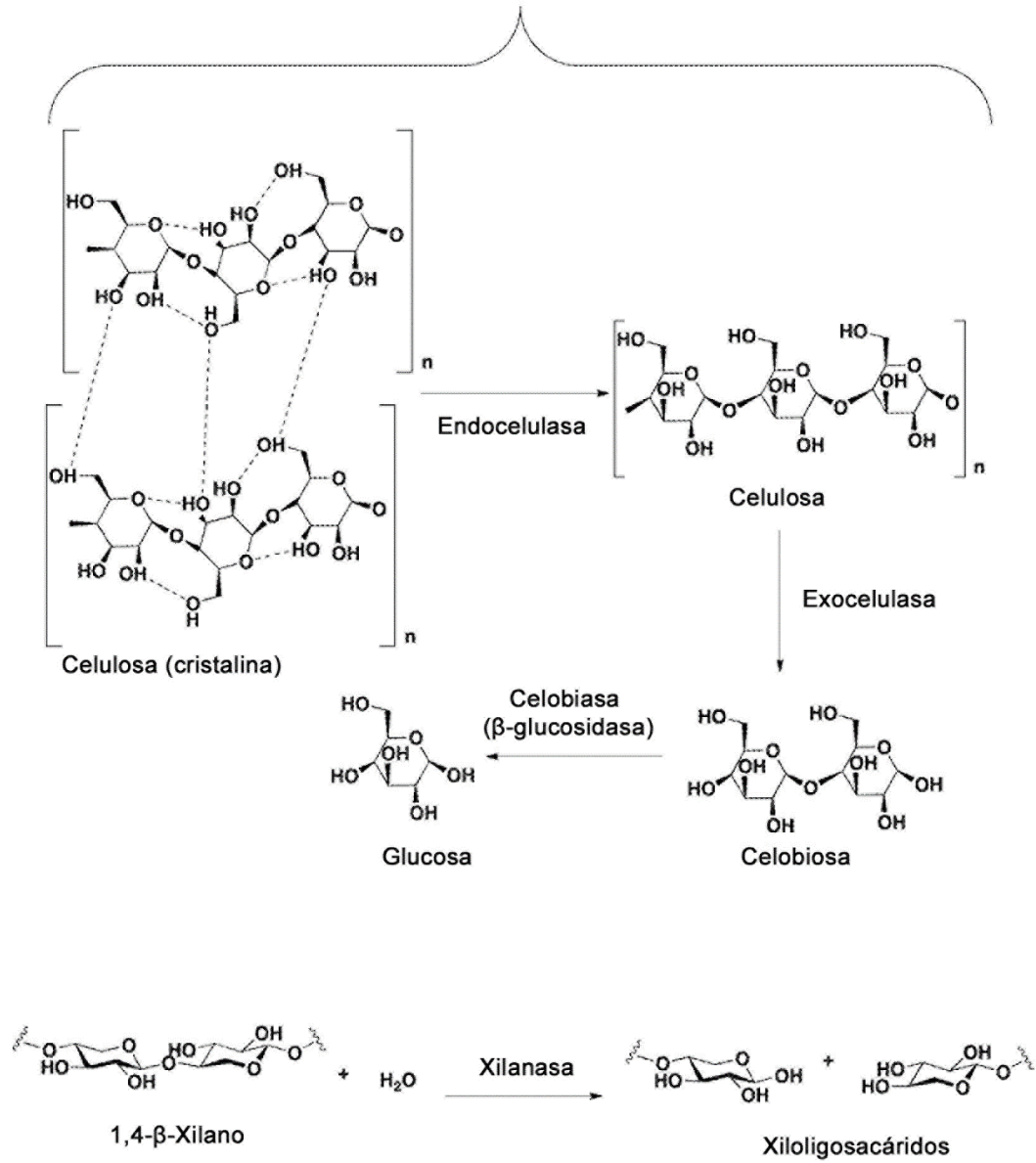


FIG. 2

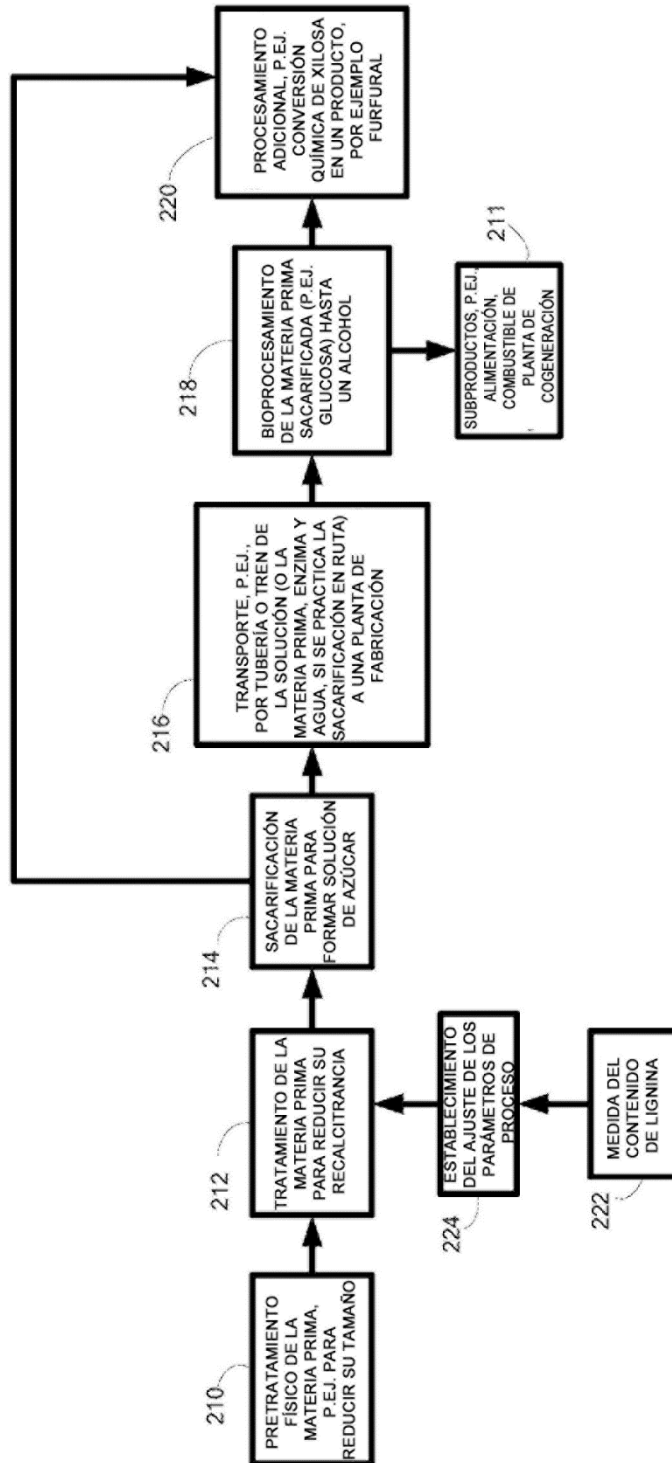


FIG. 3

