

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 699 912**

51 Int. Cl.:

B01J 19/08 (2006.01)
C08B 1/00 (2006.01)
D21B 1/02 (2006.01)
C08H 8/00 (2010.01)
C12P 19/04 (2006.01)
C12P 7/40 (2006.01)
C12P 7/62 (2006.01)
C12P 7/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.02.2010** **E 16175232 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2018** **EP 3095512**

54 Título: **Procesamiento de biomasa mediante radiación ionizante**

30 Prioridad:

11.02.2009 US 151724 P

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

13.02.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MEDOFF, MARSHALL y
MASTERMAN, THOMAS

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 699 912 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procesamiento de biomasa mediante radiación ionizante

- 5 Esta solicitud reivindica la prioridad de la solicitud provisional de Estados Unidos con n.º de serie 61/151.724, depositada el 11 de febrero de 2009.

ANTECEDENTES

- 10 Diversos carbohidratos, tales como los materiales celulósicos y lignocelulósicos, p. ej. en forma fibrosa, se producen, procesan y usan en grandes cantidades en una serie de aplicaciones. Con frecuencia, tales materiales se usan una vez y, a continuación, se descartan como residuos, o simplemente se consideran materiales de desecho, p. ej., aguas residuales, bagazo, serrín y rastrojos.
- 15 Se han descrito diversos materiales celulósicos y lignocelulósicos, sus usos y aplicaciones en las patentes de Estados Unidos n.ºs 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, que incluyen "MATERIALES Y MATERIALES COMPUESTOS FIBROSOS," PCT/US2006/010648, depositada el 23 de marzo de 2006, (publicada como WO 2006/102543) y "MATERIALES Y MATERIALES COMPUESTOS FIBROSOS," solicitud de patente de Estados Unidos con n.º de publicación
- 20 2007/0045456.

RESUMEN

- Se desvelan procedimientos de reducir la recalcitrancia en material lignocelulósico y de obtener lignina o
- 25 lignosulfonatos a partir de un material lignocelulósico como se expone en las reivindicaciones independientes. En general, esta invención se refiere a procedimientos para fabricar un producto intermedio o un producto, p. ej., energía, un combustible tal como etanol, un alimento o un material, a partir de una pluralidad de diferentes materias primas que contienen carbono y/o a partir de una materia prima que tiene una composición variable. La materia prima que contiene carbono puede incluir, por ejemplo, materiales que contienen carbohidratos (p. ej., materiales
- 30 almidonados y/o materiales celulósicos y lignocelulósicos) y, en algunos casos, puede ser un material de desecho que tiene una composición impredecible o variable. Los procedimientos desvelados en el presente documento, solos o en combinación, cambian la estructura molecular y/o el nivel de recalcitrancia de la(s) materia(s) prima(s), lo que permite obtener un producto deseado a partir de la materia prima de una forma económicamente viable. Los inventores han encontrado que la cantidad de cambio de la
- 35 estructura y/o el nivel de recalcitrancia de la materia prima necesarios para producir un producto varía en función del contenido de lignina de la materia prima. Por ejemplo, el cambio necesario en la recalcitrancia puede ser directamente proporcional al contenido de lignina.
- Por consiguiente, los procedimientos desvelados en el presente documento implican ajustar el tipo de proceso o uno
- 40 o más parámetros de proceso usados para fabricar el producto para compensar los cambios en el contenido de lignina de la materia prima que se está usando, p. ej., aplicar una dosis o tasa de dosificación superior o inferior durante el procedimiento de pretratamiento usado. Muchos de los procedimientos descritos en el presente documento pueden proporcionar materiales celulósicos y/o
- 45 lignocelulósicos que tienen, por ejemplo, un nivel de recalcitrancia inferior, un peso molecular inferior, un nivel de funcionalización y/o cristalinidad diferente con respecto al material nativo. Muchos de los procedimientos proporcionan materiales que pueden ser utilizados 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 y materiales. Los ejemplos específicos de productos incluyen, pero no se limitan a, hidrógeno, alcoholes (p. ej., alcoholes monohídricos o alcoholes dihidricos, tales como etanol,
- 50 n-propanol o n-butanol), azúcares, biodiésel, ácidos orgánicos (p. ej., ácido acético y/o ácido láctico), hidrocarburos, coproductos (p. ej., proteínas, tales como proteínas celololíticas (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
- 55 como ácido acrílico y olefinas, tales como etileno. Otros alcoholes y derivados de alcoholes incluyen propanol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,3-propanodiol, ésteres metílicos o etílicos de cualquiera de estos alcoholes. Otros productos incluyen acrilato de metilo, metacrilato de metilo, ácido láctico, ácido propiónico, ácido butírico, ácido succínico, ácido 3-hidroxi propiónico, una sal de cualquiera de los ácidos y una mezcla de cualquiera de los ácidos y sus respectivas sales.
- 60 Otros productos y productos intermedios, que incluyen alimentos y productos farmacéuticos, se describen en la

solicitud provisional de Estados Unidos con n.º de serie 61/139,453 (véase la solicitud internacional publicada WO 2009/134791).

Muchos de los productos obtenidos mediante los procedimientos desvelados en el presente documento, tales como etanol o n-butanol, pueden utilizarse directamente como combustible o como una mezcla con otros componentes, tales como gasolina, para accionar automóviles, camiones, tractores, barcos o trenes, p. ej., como un combustible para combustión interna o como una materia prima para una celda de combustible. Otros productos descritos en el presente documento (p. ej., ácidos orgánicos, tales como ácido acético y/o ácido láctico) pueden convertirse en otros restos (p. ej., ésteres o anhídridos) que pueden ser convertidos y utilizados como combustible. Muchos de los productos obtenidos también pueden utilizarse para accionar aeronaves, tales como aviones, p. ej., que tengan motores a reacción, o helicópteros. Además, los productos descritos en el presente documento pueden utilizarse para la generación de energía eléctrica, p. ej., en una planta de generación de vapor convencional o en una planta de celdas de combustible.

El tratamiento físico se puede seleccionar, por ejemplo, del grupo que consiste en tratamiento mecánico, radiación, sonicación, pirólisis, oxidación, explosión de vapor, tratamiento químico y combinaciones de los mismos. El tratamiento químico puede incluir el uso de una única sustancia química o dos o más sustancias químicas. Los tratamientos mecánicos incluyen, por ejemplo, corte, molienda, prensado, trituración, cizallamiento y troceado. La molienda puede incluir, por ejemplo, molienda en molino de bolas, molienda en molino de martillos u otros tipos de molienda.

Algunas implementaciones incluyen una o más de las características siguientes. El tratamiento físico puede comprender uno cualquiera o más de los tratamientos enumerados anteriormente, aplicado solo o en cualquier combinación deseada y aplicado una vez o múltiples veces. De acuerdo con la invención, el tratamiento físico comprende irradiar con radiación ionizante, sola o acompañada de tratamiento mecánico antes y/o después de la irradiación. La irradiación puede realizarse, por ejemplo, con un haz de electrones.

La etapa de ajuste comprende ajustar la dosificación de radiación ionizante a suministrar al material de materia prima a una dosificación de radiación ionizante de 0,1 Mrad a 5,0 Mrad por 1 % en peso de lignina en la materia prima de biomasa, p. ej., de 0,25 Mrad a 4,0 Mrad o de 0,3 Mrad a 3,5 Mrad.

El producto intermedio o producto puede ser, por ejemplo, uno cualquiera o más de los productos enumerados en el presente documento. En algunos casos, el producto puede ser energía o un combustible, por ejemplo, biodiésel o un alcohol tal como etanol o metanol. El producto intermedio o producto también puede ser, p. ej., un ácido carboxílico, un éster de un ácido carboxílico, una sal de un ácido carboxílico o una mezcla de los mismos.

El procedimiento puede incluir además repetir las etapas de determinación, tratamiento y ajuste con una segunda materia prima.

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 de vapor, sacarificación y/o fermentación, o cualquiera de los otros equipos descritos en el presente documento, puede ser portátil, p. ej., del tipo del equipo de procesamiento móvil descrito en la solicitud internacional publicada n.º WO 2008/011598.

Cambiar una estructura molecular de un material, como se usa en el presente documento, significa cambiar la disposición de los enlaces químicos o la conformación de la estructura. Por ejemplo, el cambio en la estructura molecular puede incluir cambiar la estructura supramolecular del material, la oxidación del material, cambiar un peso molecular promedio, cambiar una cristalinidad promedio, cambiar una superficie, cambiar un grado de polimerización, cambiar una porosidad, cambiar un grado de ramificación, injertar en otros materiales, cambiar un tamaño del dominio cristalino, o cambiar un tamaño del dominio global. Un cambio en la estructura molecular puede efectuarse usando uno o más de los tratamientos físicos descritos en el presente documento, solo o en cualquier combinación, aplicado una vez o repetidamente.

DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La FIG. 1 es un diagrama de flujo que ilustra un procedimiento para fabricar un producto a partir de una materia prima que contiene carbono que tiene un contenido de lignina variable.

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

La FIG. 2 es un diagrama esquemático que ilustra un procedimiento para fabricar etanol.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

Las materias primas de biomasa (p. ej., biomasa vegetal, biomasa animal y biomasa de residuos urbanos) pueden procesarse a un nivel inferior de recalcitrancia (si es necesario) y convertirse en productos útiles tales como los

enumerados más adelante a modo de ejemplo en el presente documento. En el presente documento se describen sistemas y procesos que usan materiales que abundan con facilidad, pero con frecuencia difíciles de procesar, tales como materiales celulósicos o lignocelulósicos que, de lo contrario, serían residuos, p. ej., residuos agrícolas y residuos de papel.

5

Generalmente, una planta de fabricación que utilice los procesos descritos en el presente documento obtendrá una variedad de materias primas diferentes en el curso de su funcionamiento. Algunas materias primas pueden ser relativamente homogéneas en su composición, por ejemplo, un envío de mazorcas de maíz, mientras que otras materias primas pueden ser de composición variable, por ejemplo, los residuos urbanos, p. ej., diversas corrientes

10

de residuos de papel. Las materias primas pueden incluir, por ejemplo, papel, productos de papel, madera, materiales relacionados con la madera, aglomerado, forraje, cascarillas de arroz, bagazo, algodón, yute, cáñamo, lino, bambú, sisal, abacá, paja, mazorcas de maíz, pelo de coco, algas, algas marinas, celulosas transformadas, p. ej., acetato de celulosa, celulosa

15

regenerada y similares, o mezclas de cualquiera de estas. En algunos casos, la biomasa es un material microbiano. Las fuentes microbianas incluyen, pero no se limitan a, cualquier microorganismo u organismo presente de forma natural o genéticamente modificado que contiene, o es capaz de proporcionar, una fuente de carbohidratos (p. ej., celulosa), por ejemplo, protistas, p. ej., protistas del reino animal (p. ej., protozoos tales como flagelados, ameboides, ciliados y esporozoos) y protistas del reino vegetal (p. ej., algas tales como alveolados, cloracnifitos, criptomónedas, euglenoides, glaucófitos, haptófitos, algas rojas, estramenopilos y plantas verdes). Otros ejemplos incluyen algas marinas, plancton (p. ej., macroplancton, mesoplancton, microplancton, nanoplancton, picoplancton y fentoplancton), fitoplancton, bacterias (p. ej., bacterias gram positivas, bacterias gram negativas y extremófilas), levadura y/o mezclas de estos. En algunos casos, la

20

25

biomasa microbiana puede obtenerse 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 secos y húmedos a gran escala.

30

Para permitir que la planta de fabricación utilice estos tipos de materias primas diferentes para producir uno o más productos deseados, el procedimiento de fabricación es ajustable para compensar las variaciones entre y/o en las materias primas, p. ej., para compensar variaciones en el contenido de lignina de las diferentes materias primas. Muchos de los procesos descritos en el presente documento pueden reducir de forma efectiva el nivel de recalcitrancia de la materia prima, lo que la hace más fácil de procesar, tal como mediante bioprocesamiento (p. ej.,

35

40

con cualquier microorganismo descrito en el presente documento, tal como un homoacetógeno o un heteroacetógeno y/o cualquier enzima descrita en el presente documento), procesamiento térmico (p. ej., gasificación o pirólisis) o procedimientos químicos (p. ej., hidrólisis ácida u oxidación). La materia prima de biomasa puede tratarse o procesarse usando uno o más de cualquiera de los procedimientos descritos en el presente documento, tales como tratamiento mecánico, tratamiento químico, radiación, sonicación, oxidación, pirólisis o explosión de vapor. Los diversos sistemas de tratamiento y procedimientos pueden usarse en combinaciones de dos, tres, o incluso cuatro o más de estas tecnologías u otras descritas en el presente y otros documentos. Como se muestra en la FIG. 1, en algunas implementaciones se determina el contenido de lignina de la materia prima entrante (etapa 100) y, a continuación, en función del contenido de lignina, se determina el tipo de

45

50

tratamiento(s) físico(s) (p. ej., tratamiento mecánico, radiación, sonicación, etc.) y/o una o más condiciones de procesamiento necesarias para obtener el producto deseado (etapa 102). Si la materia prima tiene un nivel de variabilidad relativamente alto, p. ej., residuos urbanos, se puede tomar una serie de muestras y calcular el contenido de lignina promedio. En algunos casos, la materia prima puede pretratarse para homogeneizarla antes de la medición del contenido de lignina, por ejemplo, moliéndola o pulverizándola, p. ej., moliéndola criogénicamente (p. ej., como se desvela en la solicitud provisional de Estados Unidos n.º 61/081.709, depositada el 17 de julio de 2008, publicada como US 2010/012756). En algunos casos, p. ej., como se muestra en la FIG. 1A, pueden mezclarse dos o más materias primas entrantes para formar una materia prima combinada y se puede medir el contenido de lignina de la materia prima combinada.

55

Los procedimientos para preparar muestras y determinar el contenido de lignina se desvelan en los procedimientos de ensayo del Departamento de Energía (DOE) NREL/TP-510-42618 (revisado en abril de 2008), NREL/TP-510-42619 (revisado en enero de 2008) y NREL/TP-510-42620 (revisado en enero de 2008).

60

Una vez que se ha determinado el contenido de lignina, este puede usarse, p. ej., en base a relaciones entre contenido de lignina y recalcitrancia determinadas empíricamente, para determinar las condiciones de

procesamiento que, a continuación, se introducen en el equipo de procesamiento (etapa 104). Por ejemplo, como se muestra en la FIG. 1A, los parámetros pueden ser los usados en una o más etapas del procedimiento de reducción de la recalcitrancia que cambiará la estructura y/o reducirá la recalcitrancia de la materia prima, como se describirá con más detalle más adelante.

5

Si se desea, se puede monitorizar el resultado del procedimiento (etapa 106, FIG. 1) y ajustar los parámetros de proceso en función de estas mediciones (etapa 108, FIG. 1). Por ejemplo, puede medirse el volumen, la pureza u otras características del producto resultante. El producto resultante puede ser el producto final, o puede ser un producto intermedio, tal como un material lignocelulósico o celulósico que tenga una recalcitrancia reducida.

10

Con respecto ahora a la FIG. 2, en un ejemplo puede integrarse la metodología comentada anteriormente en un proceso para fabricar un producto, p. ej., energía, combustible, alimento o material, por ejemplo, un alcohol tal como etanol. Tal proceso puede incluir, por ejemplo, tratar mecánicamente la materia prima (etapa 110), antes y/o después de este tratamiento, tratar la materia prima con otro tratamiento físico, por ejemplo, irradiación, para reducir más su recalcitrancia (etapa 112) y, a continuación, procesar la materia prima tratada para producir un producto deseado (etapa 114) que se obtiene, p. ej., mediante destilación (etapa 116). Las etapas individuales de este proceso se describirán detalladamente más adelante. Las etapas de medición del contenido de lignina (etapa 118) y configuración o ajuste de los parámetros de proceso (etapa 120) se pueden realizar en diversas fases del proceso, por ejemplo, justo antes de la(s) etapa(s) del proceso usadas para cambiar la estructura de la materia prima, como se ha mostrado.

20

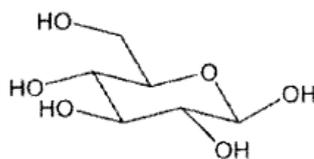
MATERIALES DE BIOMASA

La biomasa puede ser, p. ej., un material celulósico o lignocelulósico. Tales materiales incluyen papel y productos de papel (p. ej., papel polirrevestido y papel Kraft), madera, materiales relacionados con la madera, p. ej., aglomerado, forraje, cascarillas de arroz, bagazo, yute, cáñamo, lino, bambú, sisal, abacá, paja, mazorcas de maíz, pelo de coco y materiales con alto contenido en α -celulosa, p. ej., algodón. Las materias primas se pueden obtener a partir de restos de materiales textiles vírgenes, por ejemplo, remanentes, residuos posconsumo, p. ej., trapos. Cuando se usan productos de papel, pueden ser materiales vírgenes, p. ej., restos de materiales vírgenes, o pueden ser residuos posconsumo. Además de materias primas vírgenes, también se pueden usar residuos posconsumo industriales (p. ej., desperdicios) y de procesamiento (p. ej., efluente procedente del procesamiento del papel) como fuentes de fibra. Las materias primas de biomasa también se pueden obtener, o pueden proceder, de residuos humanos (p. ej., aguas residuales), animales o vegetales. Se han descrito materiales celulósicos y lignocelulósicos adicionales en las patentes de Estados Unidos n.^{os} 6.448.307, 6.258.876, 6.207.729, 5.973.035 y 5.952.105.

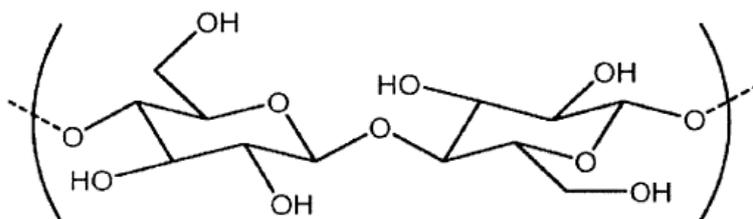
30

En algunas formas de realización, el material de biomasa incluye un carbohidrato que es, o incluye, un material que tiene una o más uniones β -1,4 y tiene un peso molecular promedio en número de entre 3000 y 50 000. Tal carbohidrato es, o incluye, celulosa (I), que procede de la (β -glucosa 1) por condensación de enlaces β (1,4)-glicosídicos. Esta unión contrasta por sí misma con la de los enlaces α (1,4)-glicosídicos presentes en el almidón y otros carbohidratos.

40



1



I

Los materiales almidonados incluyen el propio almidón, p. ej., almidón de maíz, almidón de trigo, almidón de patata o almidón de arroz, un derivado del almidón, o un material que incluye almidón, tal como un producto alimenticio comestible o un cultivo. Por ejemplo, el material almidonado puede ser arracacha, alforfón, plátano, cebada, tapioca, kudzu, oca, sagú, sorgo, patatas domésticas normales, boniato, taro, ñame, o una o más vainas, tales como habas, lentejas o guisantes. Las mezclas de cualesquiera dos o más materiales almidonados también son materiales almidonados. En formas de realización concretas, el material almidonado procede del maíz. Diversos almidones de maíz y derivados se describen en "Corn Starch," Corn Refiners Association (11ª edición, 2006).

10

En algunos casos, la biomasa es un material microbiano. Las fuentes microbianas incluyen, pero no se limitan a, cualquier microorganismo u organismo presente de forma natural o genéticamente modificado que contiene, o es capaz de proporcionar, una fuente de carbohidratos (p. ej., celulosa), por ejemplo, protistas, p. ej., protistas del reino animal (p. ej., protozoos tales como flagelados, ameboides, ciliados y esporozoos) y protistas del reino vegetal (p. ej., algas tales como alveolados, clorarcniofitos, criptomónedas, euglenoides, glaucófitos, haptófitos, algas rojas, estramenopilos y plantas verdes). Otros ejemplos incluyen algas marinas, plancton (p. ej., macroplancton, mesoplancton, microplancton, nanoplancton, picoplancton y fentoplancton), fitoplancton, bacterias (p. ej., bacterias gram positivas, bacterias gram negativas y extremófilas), levadura y/o mezclas de estos. En algunos casos, la biomasa microbiana puede obtenerse 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 secos y húmedos a gran escala.

20

EJEMPLOS DE OTRAS MEZCLAS

También se pueden utilizar mezclas de la materia prima de biomasa con otros materiales, p. ej., materiales que contienen carbono tales como precarbón o carbón, p. ej., turba, lignita, carbón subbituminoso, bituminoso y antracita, arena petrolífera, esquisto bituminoso. Además, se pueden utilizar mezclas de cualquier material de biomasa descrito en el presente documento con otro material que contiene carbono para fabricar cualquiera de los productos descritos en el presente documento, tales como etanol, ácido acético o acetato de etilo.

30

TRATAMIENTO FÍSICO

Los procesos de tratamiento físico pueden incluir además uno o más de cualquiera de los descritos en el presente documento, tales como tratamiento mecánico, tratamiento químico, sonicación, oxidación, pirólisis o explosión de vapor. Los procedimientos de tratamiento se pueden usar 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. También se pueden usar otros procesos que cambian una estructura molecular de una materia prima de biomasa, por sí solos o en combinación con los procesos desvelados en el presente documento.

35

Se pueden incluir uno o más de los procesos de tratamiento descritos más adelante en la unidad operativa de reducción de la recalcitrancia comentada anteriormente. Como alternativa, o además, se pueden incluir otros procesos para reducir la recalcitrancia.

5

Tratamientos mecánicos

En algunos casos, los procedimientos pueden incluir tratar mecánicamente la materia prima de biomasa. Los tratamientos mecánicos incluyen, por ejemplo, corte, molienda, prensado, trituración, cizallamiento y troceado. La molienda puede incluir, por ejemplo, molienda en molino de bolas, molienda en molino de martillos, molienda seca/húmeda en rotor/estator, u otros tipos de molienda. Otros tratamientos mecánicos incluyen, p. ej., trituración con piedras, craqueo, rasgado o desgarrado mecánico, trituración en molino de pines o molienda por abrasión por aire.

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

En algunos casos, el tratamiento mecánico puede incluir una preparación inicial de la materia prima tal y como se recibe, p. ej., reducción del tamaño de los materiales, tal como mediante corte, trituración, cizallamiento, pulverización o troceado. Por ejemplo, en algunos casos, la materia prima dispersa (p. ej., papel reciclado, materiales almidonados o pasto varilla) se prepara mediante cizallamiento o desgranado.

Además, el material de la materia prima se trata físicamente mediante radiación ionizante y, a continuación, se trata mecánicamente. Esta secuencia puede ser ventajosa, ya que los materiales tratados mediante uno o más de los otros tratamientos, p. ej., irradiación o pirólisis, tienden a ser más frágiles y, por lo tanto, puede resultar más fácil cambiar adicionalmente la estructura molecular del material mediante tratamiento mecánico.

En algunas formas de realización, el material de la materia prima está en forma de un material fibroso y el tratamiento mecánico incluye el cizallamiento para exponer las fibras del material fibroso. El cizallamiento se puede realizar, por ejemplo, usando un cortador de tipo cuchillo rotativo. Otros procedimientos de tratamiento mecánico de la materia prima incluyen, por ejemplo, la molienda o trituración. La molienda se puede realizar usando, por ejemplo, un molino de martillos, un molino de bolas, un molino coloidal, un molino cónico o en forma de cono, un molino de discos, un molino de muelas verticales, un molino Wiley o un molino harinero. La trituración se puede realizar usando, por ejemplo, una trituradora de piedras, una trituradora de pines, un molinillo de café o un molinillo de placas. La trituración la puede realizar, por ejemplo, un pin recíprocante u otro elemento, tal y como sucede en un molino de pines. Otros procedimientos de tratamiento mecánico incluyen el rasgado o desgarrado mecánico, otros procedimientos que aplican presión a las fibras y la molienda mediante abrasión por aire. Los tratamientos mecánicos adecuados incluyen además cualquier otra técnica que cambie la estructura molecular de la materia prima.

40

Si se desea, el material tratado mecánicamente se puede hacer pasar a través de un tamiz, p. ej., que tenga un tamaño de apertura promedio de 1,59 mm o menos (1/16 pulgadas, 0,0625 pulgadas). En algunas formas de realización, el cizallamiento, u otro tratamiento mecánico, y el tamizado se realizan simultáneamente. Por ejemplo, se puede usar un cortador de tipo cuchillo rotativo para cizallar y tamizar simultáneamente la materia prima. La materia prima se cizalla entre cuchillas estacionarias y cuchillas rotativas para obtener un material cizallado que pasa a través de un tamiz y se captura en un silo. El silo puede tener una presión inferior a la presión atmosférica nominal, p. ej., al menos un 10 por ciento inferior a la presión atmosférica nominal, p. ej., al menos un 25 por ciento inferior a la presión atmosférica nominal, al menos un 50 por ciento inferior a la presión atmosférica nominal, o al menos un 75 por ciento inferior a la presión atmosférica nominal. En algunas formas de realización, se utiliza una fuente de vacío para mantener el silo a una presión inferior a la presión atmosférica nominal.

45

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 diez por ciento en peso de agua absorbida) o en estado húmedo, p. ej., que tiene entre aproximadamente un 10 por ciento y aproximadamente un 75 por ciento en peso de agua. La fuente de fibra se puede tratar mecánicamente incluso mientras está parcialmente o totalmente sumergida en un líquido, tal como agua, etanol o isopropanol.

55

El material celulósico o lignocelulósico también puede tratarse mecánicamente bajo un gas (tal como una corriente o atmósfera de gas distinto del aire), p. ej. oxígeno o nitrógeno, o vapor.

60

Si se desea, se puede eliminar la lignina de cualquiera de los materiales fibrosos que incluyen lignina. También, para ayudar a la descomposición de los materiales que incluyen celulosa, se puede tratar el material, antes o durante el tratamiento mecánico o la irradiación, con calor, una sustancia química (p. ej., un ácido mineral, una base o un oxidante fuerte tal como el hipoclorito sódico) y/o una enzima. Por ejemplo, la trituración se puede realizar en presencia de un ácido.

Los sistemas de tratamiento mecánico se pueden configurar para que produzcan flujos con características específicas tales como, por ejemplo, tamaños máximos específicos, relaciones de longitud a anchura específicas, o relaciones superficiales específicas. El tratamiento mecánico puede aumentar la velocidad de las reacciones o reducir el tiempo de procesamiento necesario abriendo los materiales y haciéndolos más accesibles a los procedimientos y/o reactivos, tales como los reactivos presentes en una solución. La densidad aparente de las materias primas también se puede controlar usando tratamiento mecánico. Por ejemplo, en algunas formas de realización, después del tratamiento mecánico el material tiene una densidad aparente inferior a $0,25 \text{ g/cm}^3$, 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 inferior, p. ej., $0,025 \text{ g/cm}^3$. La densidad aparente se determina usando la norma ASTM D1895B. En resumen, el procedimiento implica rellenar un cilindro de medición de volumen conocido con una muestra y obtener un peso de la muestra. La densidad aparente se calcula dividiendo el peso de la muestra en gramos por el volumen conocido del cilindro en centímetros cúbicos.

Si la materia prima es un material fibroso, las fibras del material tratado mecánicamente pueden tener una relación promedio de longitud a diámetro relativamente grande (p. ej., superior a 20 a 1), incluso si se han cizallado más de una vez. Además, las fibras de los materiales fibrosos descritos en el presente documento pueden tener una longitud y una distribución de la relación de longitud a diámetro relativamente limitadas.

Como se usan en el presente documento, las anchuras promedio de fibra (p. ej., los diámetros) son las determinadas ópticamente seleccionando aleatoriamente aproximadamente 5000 fibras. Las longitudes promedio de fibra son longitudes ponderadas en longitud corregidas. Las superficies BET (Brunauer, Emmet y Teller) son superficies multipunto y las porosidades son las determinadas mediante porosímetro de mercurio.

Si la materia prima es un material fibroso, la relación promedio de longitud a diámetro de las fibras del material tratado mecánicamente puede ser, p. ej., superior a 8/1, p. ej., superior a 10/1, superior a 15/1, superior a 20/1, superior a 25/1, o superior a 50/1. Una longitud promedio de fibra del material tratado mecánicamente puede ser, p. ej., de entre aproximadamente 0,5 m y 2,5 mm, p. ej., de entre aproximadamente 0,75 mm y 1,0 mm y una anchura promedio (p. ej., un diámetro) del segundo material fibroso (14) puede ser, p. ej., de entre aproximadamente $5 \mu\text{m}$ y $50 \mu\text{m}$, p. ej., de entre aproximadamente $10 \mu\text{m}$ y $30 \mu\text{m}$.

En algunas formas de realización, si la materia prima es un material fibroso, la desviación estándar de la longitud de fibra del material tratado mecánicamente puede ser inferior al 60 por ciento de una longitud de fibra promedio del material tratado mecánicamente, p. ej., inferior al 50 por ciento de la longitud promedio, inferior al 40 por ciento de la longitud promedio, inferior al 25 por ciento de la longitud promedio, inferior al 10 por ciento de la longitud promedio, inferior al 5 por ciento de la longitud promedio, o incluso inferior al 1 por ciento de la longitud promedio.

En algunas formas de realización, una superficie BET del material tratado mecánicamente es superior a $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$, p. ej., superior a $0,25 \text{ m}^2/\text{g}$, superior a $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$, superior a $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$, superior a $1,5 \text{ m}^2/\text{g}$, superior a $1,75 \text{ m}^2/\text{g}$, superior a $5,0 \text{ m}^2/\text{g}$, superior a $10 \text{ m}^2/\text{g}$, superior a $25 \text{ m}^2/\text{g}$, superior a $35 \text{ m}^2/\text{g}$, superior a $50 \text{ m}^2/\text{g}$, superior a $60 \text{ m}^2/\text{g}$, superior a $75 \text{ m}^2/\text{g}$, superior a $100 \text{ m}^2/\text{g}$, superior a $150 \text{ m}^2/\text{g}$, superior a $200 \text{ m}^2/\text{g}$, o incluso superior a $250 \text{ m}^2/\text{g}$.

Una porosidad del material tratado mecánicamente puede ser, p. ej., superior al 20 por ciento, superior al 25 por ciento superior al 35 por ciento, superior al 50 por ciento, superior al 60 por ciento, superior al 70 por ciento, superior al 80 por ciento, superior al 85 por ciento, superior al 90 por ciento, superior al 92 por ciento, superior al 94 por ciento, superior al 95 por ciento, superior al 97,5 por ciento, superior al 99 por ciento, o incluso superior al 99,5 por ciento.

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 lugar) y, a continuación, revertir el material a un estado de menor densidad aparente. Los materiales densificados se pueden procesar mediante cualquiera de los procedimientos descritos en el presente documento, o cualquier material procesado mediante cualquiera de los procedimientos descritos en el presente documento se puede densificar posteriormente, p. ej., como se desvela en WO 2008/073186.

60 Tratamiento de radiación

Se usan una o más secuencias de procesamiento por radiación para procesar la materia prima y para proporcionar un material modificado estructuralmente que sirva como material de entrada para etapas y/o secuencias de procesamiento adicionales. La irradiación puede, por ejemplo, reducir el peso molecular y/o la cristalinidad de la materia prima. En algunas formas de realización, se usa la energía depositada en un material que libera un electrón de su órbita atómica para irradiar los materiales. La radiación puede ser proporcionada por (1) partículas muy cargadas, tales como partículas alfa o protones, (2) electrones, producidos, por ejemplo, en aceleradores de desintegración beta o haces de electrones, o (3) radiación electromagnética, por ejemplo, rayos gamma, rayos X, o rayos ultravioleta. En una estrategia, se puede usar radiación producida por sustancias radioactivas para irradiar la materia prima. En algunas formas de realización, se puede utilizar cualquier combinación, en cualquier orden o simultáneamente, de (1) a (3). En otra estrategia, se puede usar radiación electromagnética (p. ej., producida usando emisores de haz de electrones) para irradiar la materia prima. Las dosis aplicadas dependen del efecto deseado y de la materia prima concreta. Por ejemplo, las dosis de radiación altas pueden romper los enlaces químicos internos de los componentes de la materia prima. En algunos casos, cuando es deseable la escisión de cadena y/o es deseable la funcionalización de la cadena polimérica, pueden utilizarse partículas más pesadas que los 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. Cuando se desea la escisión de cadena por apertura de anillo, se pueden utilizar partículas cargadas positivamente, gracias sus propiedades de ácido de Lewis, para mejorar la escisión de cadena por apertura de anillo. Por ejemplo, cuando se desea la máxima oxidación, se pueden utilizar iones de oxígeno, y cuando se desea la máxima nitración, se pueden utilizar iones de nitrógeno.

En un procedimiento, se irradia un primer material que es, o incluye, celulosa y tiene un peso molecular promedio en número (M_{N1}), 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 haz de electrones u otras partículas cargadas) para proporcionar un segundo material que incluye celulosa y tiene un segundo peso molecular promedio en número (M_{N2}) inferior al primer peso molecular promedio en número. El segundo material (o el primer y segundo materiales) se pueden combinar con un microorganismo (con o sin tratamiento enzimático) que puede utilizar el segundo y/o el 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 butanol, tal como n-, sec- o t-butanol), un ácido orgánico, un hidrocarburo o mezclas de cualquiera de estos.

Puesto que el segundo material tiene celulosa que tiene un peso molecular reducido en comparación con el primer material y, en algunos casos, también una cristalinidad reducida, 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 que el segundo material sea más susceptible al ataque químico, enzimático y/o biológico que el primer material, lo que mejora enormemente la velocidad de producción y/o el nivel de producción de un producto deseado, p. ej., etanol. La radiación también puede esterilizar los materiales o cualquier medio necesario para bioprocasar el material.

En algunas formas de realización, el segundo peso molecular promedio en número (M_{N2}) es inferior al primer peso molecular promedio en número (M_{N1}) en más de aproximadamente un 10 por ciento, p. ej. un 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50 por ciento, 60 por ciento, o incluso más de aproximadamente un 75 por ciento.

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

En algunas formas de realización, el índice de cristalinidad de partida (antes de la irradiación) es de aproximadamente el 40 a aproximadamente el 87,5 por ciento, p. ej., de aproximadamente el 50 a aproximadamente el 75 por ciento o de aproximadamente el 60 a aproximadamente 70 por ciento, y el índice de cristalinidad tras la irradiación es de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 50 por ciento, p. ej., de aproximadamente el 15 a aproximadamente el 45 por ciento o de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 40 por ciento. Sin embargo, en algunas formas de realización, p. ej., tras irradiación extensa, es posible tener un índice de cristalinidad inferior al 5 por ciento. En algunas formas de realización, el material es sustancialmente amorfo tras la irradiación.

En algunas formas de realización, el peso molecular promedio en número 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 promedio en número tras 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

formas de realización, p. ej. tras irradiación extensa, es posible tener un peso molecular promedio en número inferior a aproximadamente 10 000 o incluso inferior a aproximadamente 5000.

5 En algunas formas de realización, el segundo material puede tener un nivel de oxidación (O_2) que es superior al nivel de oxidación (O_1) del primer material. Un nivel de oxidación superior del material puede ayudar a su dispersabilidad, hinchabilidad y/o solubilidad, lo que mejora aún más la susceptibilidad del material a un ataque químico, enzimático o biológico. En algunas formas de realización, para aumentar el nivel de oxidación del segundo material con respecto al primer material, la irradiación se realiza en un ambiente oxidante, p. ej., bajo una manta de aire u oxígeno, lo que produce un segundo material que está más oxidado que el primer material. Por ejemplo, el
10 segundo material puede tener más grupos hidroxilo, grupos aldehído, grupos cetona, grupos éster o grupos ácido carboxílico, lo que puede aumentar su hidrofiliidad.

Radiación ionizante

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

Cuando se utilizan partículas, estas pueden ser neutras (sin carga), cargadas positivamente o cargadas negativamente. Cuando están cargadas, las partículas cargadas pueden soportar una sola carga positiva o negativa, o múltiples cargas, p. ej., una, dos, tres o incluso cuatro o más cargas. En los casos en los que se desee escisión de
25 cadena, puede ser deseable usar partículas cargadas positivamente, en parte debido a su naturaleza ácida. Cuando se utilizan partículas, las partículas pueden tener la masa de un electrón en reposo o superior, p. ej., de 500, 1000, 1500, 2000, 10 000 o incluso 100 000 veces la masa de un electrón en reposo. Por ejemplo, las partículas pueden tener una masa de aproximadamente 1 unidad atómica a aproximadamente 150 unidades atómicas, p. ej., de aproximadamente 1 unidad atómica a aproximadamente 50 unidades atómicas, o de aproximadamente 1 a
30 aproximadamente 25, p. ej., 1, 2, 3, 4, 5, 10, 12 o 15 uma. Los aceleradores usados para acelerar las partículas pueden ser electrostáticos de CC, electrodinámicos de CC, lineales de RF, lineales de inducción magnética o de onda continua. Por ejemplo, los aceleradores de tipo ciclotrón los comercializa IBA, Bélgica, tales como el sistema Rhodotron®, mientras que los aceleradores de tipo CC los comercializa RDI, actualmente IBA Industrial, tales como el Dynamitron®. Los iones y aceleradores de iones se comentan en Introductory Nuclear Physics, Kenneth S. Krane,
35 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, reunión de ICRU-IAEA, 18-20 de marzo de 2006, Iwata, Y. y col., "Alternating-Phase-Focused IH-DTL for Heavy-Ion Medical Accelerators" Actas de la EPAC 2006, Edimburgo, Escocia y Leaner, CM. y col., "Status of the Superconducting ECR Ion Source Venus" Actas de la EPAC 2000, Viena, Austria.

40 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.

Las fuentes de rayos X incluyen la colisión de haces de electrones con dianas metálicas tales como wolframio o
45 molibdeno o aleaciones, o fuentes de luz compactas, tales como las comercializadas por Lyncean.

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

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

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

En algunas formas de realización, se usa un haz de electrones como fuente de radiación. Un haz de electrones tiene las ventajas de velocidades de dosificación altas (p. ej., 1, 5, o incluso 10 Mrad por segundo), alto rendimiento,
55 menos contención y menos equipo de aislamiento. Los electrones también pueden ser más eficientes a la hora de provocar 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.

Los haces de electrones se pueden generar, p. ej., mediante generadores electrostáticos, generadores en cascada,
60 generadores transformadores, aceleradores de baja energía con un sistema de barrido, aceleradores de baja

energía con un cátodo lineal, aceleradores lineales y aceleradores pulsados. Los electrones como fuente de radiación ionizante pueden ser útiles, p. ej., para secciones relativamente finas de materiales, p. ej., inferiores a 12,7 mm (0,5 pulgadas), p. ej., inferiores a 10,2 mm (0,4 pulgadas), 7,6 mm (0,3 pulgadas), 5,1 mm (0,2 pulgadas), o inferiores a 2,5 mm (0,1 pulgadas). En algunas formas de realización, la energía de cada electrón del haz 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.

Los dispositivos de irradiación de haces de electrones pueden adquirirse en Ion Beam Applications, Louvain-la-Neuve, Bélgica o en Titan Corporation, San Diego, CA. Energías de electrón típicas pueden ser 1 MeV, 2 MeV, 4,5 MeV, 7,5 MeV, o 10 MeV. Potencias del dispositivo de irradiación de haz de electrones típicas pueden ser 1 kW, 5 kW, 10 kW, 20 kW, 50 kW, 100 kW, 250 kW, o 500 kW. El nivel de despolimerización de la materia prima depende de la energía de electrón 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.

15

Rayos de partículas iónicas

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 almidonados, o mezclas de cualquiera de estos y otros descritos en el presente documento. Por ejemplo, pueden utilizarse 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. En algunas formas de realización, las partículas más pesadas que los electrones pueden inducir mayores cantidades de escisión de cadena (con respecto a las partículas más ligeras). En algunos casos, las partículas cargadas positivamente pueden inducir mayores cantidades de escisión de cadena que las partículas cargadas negativamente debido a su acidez.

Pueden generarse haces de partículas más pesadas, p. ej., usando aceleradores lineales o ciclotrones. En algunas formas de realización, la energía de cada partícula del haz es de aproximadamente 1,0 MeV/unidad atómica a aproximadamente 6000 MeV/unidad atómica, p. ej., de aproximadamente 3 MeV/unidad atómica a aproximadamente 4800 MeV/unidad atómica, o de aproximadamente 10 MeV/unidad atómica a aproximadamente 1000 MeV/unidad atómica.

En ciertas formas de realización, los haces de iones usados para irradiar materiales que contienen carbono, p. ej., materiales de biomasa, pueden incluir más de un tipo de ion. Por ejemplo, los haces de iones 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. De forma más general, pueden usarse mezclas de cualquiera de los iones comentados anteriormente (o cualquier otro ion) para formar los haces de iones irradiantes. En concreto, pueden usarse mezclas de iones relativamente ligeros y relativamente más pesados en un único haz de iones.

40

En algunas formas de realización, los haces de iones para irradiar materiales incluyen iones cargados positivamente. Los iones cargados positivamente pueden incluir, por ejemplo, iones de hidrógeno cargados positivamente (p. ej., 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 querer ceñirnos a ninguna teoría, se cree que tales iones cargados positivamente se comportan químicamente como restos de ácido de Lewis cuando se exponen a los materiales, iniciando y manteniendo reacciones de escisión de cadena por apertura de anillo catiónicas en un ambiente oxidativo.

En ciertas formas de realización, los haces de iones 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 querer ceñirnos a ninguna teoría, se cree que tales iones cargados negativamente se comportan químicamente como restos de base de Lewis cuando se exponen a los materiales, provocando reacciones de escisión de cadena por apertura de anillo aniónicas en un ambiente reductor.

En algunas formas de realización, los haces para irradiar materiales pueden incluir átomos neutros. Por ejemplo, pueden incluirse uno cualquiera o más de átomos de hidrógeno, átomos de helio, átomos de carbono, átomos de nitrógeno, átomos de oxígeno, átomos de neón, átomos de silicio, átomos de fósforo, átomos de argón y átomos de hierro en haces que se usan para irradiación de materiales de biomasa. En general, pueden estar presentes en los

60

haces mezclas de dos cualesquiera o más de los tipos de átomos anteriores (p. ej., tres o más, cuatro o más, o incluso más).

- En ciertas formas de realización, los haces de iones usados para irradiar materiales incluyen iones de carga única 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 formas de realización, los haces de iones 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_2^{2-} , Si^{2+} , Si^{4+} , Si^{2-} y Si^{4-} . En general, los haces de iones también pueden incluir iones polinucleares más complejos que soportan múltiples cargas positivas o negativas. En ciertas formas de realización, en virtud de la estructura del ion polinuclear, las cargas positivas o negativas pueden distribuirse de forma efectiva sobre sustancialmente toda la estructura de los iones. En algunas formas de realización, las cargas positivas o negativas pueden estar algo localizadas sobre partes de la estructura de los iones.

Radiación electromagnética

- En las formas de realización en las que la irradiación se realiza con radiación electromagnética, la radiación electromagnética puede tener, p. ej., una energía por fotón (en electronvoltios) superior a 10^2 eV, p. ej., superior a 10^3 , 10^4 , 10^5 , 10^6 , o incluso superior a 10^7 eV. En algunas formas de realización, la radiación electromagnética tiene una energía por fotón de entre 10^4 y 10^7 , p. ej., de entre 10^5 y 10^6 eV. La radiación electromagnética puede tener una frecuencia, p. ej., superior a 10^{16} Hz, superior a 10^{17} Hz, 10^{18} , 10^{19} , 10^{20} , o incluso superior a 10^{21} Hz. En algunas formas de realización, la radiación electromagnética tiene una frecuencia de entre 10^{18} y 10^{22} Hz, p. ej., de entre 10^{19} y 10^{21} Hz.

Dosis

- La dosis de radiación dependerá del contenido de lignina de la materia prima. Se suministran de 0,1 Mrad a 5,0 Mrad por 1 % en peso de lignina en la materia prima de biomasa, p. ej., de 0,25 Mrad a 4,0 Mrad o de 0,3 Mrad a 3,5 Mrad por 1 %.

- En algunas formas de realización, se efectúa la irradiación (con cualquier fuente de radiación o una combinación de 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 formas de realización, 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.

- En algunas formas de realización, se efectúa la irradiación a una velocidad de dosificación de entre 5,0 y 1500,0 kilorad/hora, p. ej. entre 10,0 y 750,0 kilorad/h o entre 50,0 y 350,0 kilorad/h.

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

Sonicación

- 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 sirva como material de entrada para 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 el presente documento, p. ej., una o más fuentes de carbohidrato, tales como materiales celulósicos o lignocelulósicos, o materiales almidonados. Como se ha comentado anteriormente con respecto a la radiación, los parámetros de proceso usados para la sonicación variarán en función del contenido de lignina de la materia prima. Por ejemplo, las materias primas con niveles de lignina superiores generalmente necesitan un tiempo de residencia y/o un nivel de energía superiores, lo que genera una energía total superior suministrada a la materia prima.

- En un procedimiento de referencia, se dispersa un primer material que incluye celulosa que tiene un primer peso molecular promedio en número (M_{N1}) en un medio, tal como agua, y se sonica y/o cavita de otro modo, para proporcionar un segundo material que incluye celulosa que tiene un segundo peso molecular promedio en número (M_{N2}) inferior al primer peso molecular promedio en número. El segundo material (o el primer y segundo materiales en ciertas formas de realización) puede combinarse con un microorganismo (con o sin tratamiento enzimático) que puede utilizar el segundo y/o el primer material para producir un combustible que es, o incluye, hidrógeno, un

alcohol, un ácido orgánico, un hidrocarburo o mezclas de cualquiera de estos.

5 Puesto que el segundo material tiene celulosa que tiene un peso molecular reducido en comparación con el primer material y, en algunos casos, también una cristalinidad reducida, el segundo material es generalmente más dispersable, hinchable y/o soluble en una solución que contiene el microorganismo p. ej., en una concentración superior a 10^6 microorganismos/mL. Estas propiedades hacen que el segundo material sea más susceptible al ataque químico, enzimático y/o microbiano que el primer material, lo que mejora enormemente la velocidad de producción y/o el nivel de producción de un producto deseado, p. ej., etanol. La sonicación también puede esterilizar los materiales, pero no se debe usar mientras se supone que los microorganismos están vivos.

10

En algunas formas de realización, el segundo peso molecular promedio en número (M_{N2}) es inferior al primer peso molecular promedio en número (M_{N1}) en más de aproximadamente un 10 por ciento, p. ej., un 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50 por ciento, 60 por ciento, o incluso más de aproximadamente un 75 por ciento.

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

20 En algunas formas de realización, el índice de cristalinidad de partida (antes de la sonicación) es de aproximadamente el 40 a aproximadamente el 87,5 por ciento, p. ej., de aproximadamente el 50 a aproximadamente el 75 por ciento o de aproximadamente el 60 a aproximadamente el 70 por ciento, y el índice de cristalinidad tras la sonicación es de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 50 por ciento, p. ej., de aproximadamente el 15 a aproximadamente el 45 por ciento o de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 40 por ciento. Sin embargo, en ciertas formas de realización, p. ej., tras sonicación extensa, es posible tener un índice de cristalinidad inferior al 5
25 por ciento. En algunas formas de realización, el material es sustancialmente amorfo tras la sonicación.

30 En algunas formas de realización, el peso molecular promedio en número de partida (antes de la sonicación) 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 promedio en número tras 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 algunas formas de realización, p. ej., después de sonicación extensa, es posible tener un peso molecular promedio en número inferior a aproximadamente 10 000 o incluso inferior a aproximadamente 5000.

35 En algunas formas de realización, el segundo material puede tener un nivel de oxidación (O_2) que es superior al nivel de oxidación (O_1) del primer material. Un nivel de oxidación del material superior puede ayudar a su dispersabilidad, hinchabilidad y/o solubilidad, lo que mejora además la susceptibilidad del material al ataque químico, enzimático o microbiano. En algunas formas de realización, para aumentar el nivel de oxidación del segundo material con respecto al primer material, la sonicación se realiza en un medio oxidante, lo que produce un segundo
40 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 hidrofiliidad.

45 En algunas formas de realización, 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., poli(etilenglicol).

50 En otras formas de realización, el medio de sonicación es no acuoso. Por ejemplo, la sonicación puede realizarse en un hidrocarburo, p. ej., tolueno o heptano, un éter, p. ej., éter dietílico o tetrahidrofurano, o incluso en un gas licuado tal como argón, xenón o nitrógeno.

Pirólisis

55 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 sirvan como material entrada para etapas y/o secuencias de procesamiento adicionales. Las materias primas con niveles de lignina superiores generalmente necesitan una temperatura superior, un tiempo de residencia más largo y/o introducción de niveles de oxígeno superiores durante
60 la pirólisis.

En un ejemplo de referencia, se piroliza un primer material que incluye celulosa que tiene un primer peso molecular promedio en número (M_{N1}), p. ej., calentando el primer material en un horno de tubo (en presencia o ausencia de oxígeno), para proporcionar un segundo material que incluye celulosa que tiene un segundo peso molecular promedio en número (M_{N2}) inferior al primer peso molecular promedio en número. El segundo material (o el primer y segundo materiales en ciertas formas de realización) se puede/n combinar con un microorganismo (con o sin hidrólisis ácida o enzimática) que puede utilizar el segundo y/o el primer material para producir un combustible que es, o incluye, hidrógeno, un alcohol (p. ej., etanol o butanol, tal como n-, sec- o t-butanol), un ácido orgánico, un hidrocarburo o mezclas de cualquiera de estos.

10 Puesto que el segundo material tiene celulosa que tiene un peso molecular reducido en comparación con el primer material y, en algunos casos, también una cristalinidad reducida, el segundo material es generalmente más dispersable, hinchable y/o soluble en una solución que contiene el microorganismo p. ej., en una concentración superior a 10^6 microorganismos/mL. Estas propiedades hacen que el segundo material sea más susceptible al
15 ataque químico, enzimático y/o microbiano que el primer material, lo que mejora enormemente la velocidad de producción y/o el nivel de producción de un producto deseado, p. ej., etanol. La pirólisis también puede esterilizar el primer y segundo materiales.

En algunas formas de realización, el segundo peso molecular promedio en número (M_{N2}) es inferior al primer peso molecular promedio en número (M_{N1}) en más de aproximadamente un 10 por ciento, p. ej., un 15, 20, 25, 30, 35, 40, 20 50 por ciento, 60 por ciento, o incluso más de aproximadamente un 75 por ciento.

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

En algunas formas de realización, el índice de cristalinidad de partida (antes de la pirólisis) es de aproximadamente el 40 a aproximadamente el 87,5 por ciento, p. ej. de aproximadamente el 50 a aproximadamente el 75 por ciento o de aproximadamente el 60 a aproximadamente 70 por ciento, y el índice de cristalinidad tras la pirólisis es de
30 aproximadamente el 10 a aproximadamente el 50 por ciento, de aproximadamente el 15 a aproximadamente el 45 por ciento o de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 40 por ciento. Sin embargo, en ciertas formas de realización, p. ej., tras pirólisis extensa, es posible tener un índice de cristalinidad inferior al 5 por ciento. En algunas formas de realización, el material es sustancialmente amorfo tras la pirólisis.

35 En algunas formas de realización, el peso molecular promedio en número de partida (antes de la pirólisis) 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 promedio en número tras la pirólisis es de aproximadamente 50 000 a aproximadamente 200 000, p. ej., de aproximadamente 60 000 a
40 aproximadamente 150 000 o de aproximadamente 70 000 a aproximadamente 125 000. Sin embargo, en algunas formas de realización, p. ej. tras pirólisis extensa, es posible tener un peso molecular promedio en número inferior a aproximadamente 10 000 o incluso inferior a aproximadamente 5000.

En algunas formas de realización, el segundo material puede tener un nivel de oxidación (O_2) que es superior al nivel de oxidación (O_1) del primer material. Un nivel de oxidación del material superior puede ayudar a su
45 dispersabilidad, hinchabilidad y/o solubilidad, lo que mejora adicionalmente la susceptibilidad del material al ataque químico, enzimático o microbiano. En algunas formas de realización, para aumentar el nivel de oxidación del segundo material con respecto al primer material, la pirólisis se realiza en un ambiente oxidante, lo que produce 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
50 hidrofiliidad.

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

55 Oxidación

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
60 material parcialmente degradado y/o alterado que sirva como material de entrada para etapas y/o secuencias de

procesamiento adicionales. Las condiciones de oxidación variarán en función del contenido de lignina de la materia prima, siendo deseable generalmente un grado de oxidación superior para materias primas con un contenido de lignina superior.

5 En un procedimiento, se oxida un primer material que incluye celulosa que tiene un primer peso molecular promedio en número (M_{N1}) y que tiene un primer contenido de oxígeno (O_1), p. ej., calentando el primer material en una corriente de aire o aire enriquecido en oxígeno, para proporcionar un segundo material que incluye celulosa que tiene un segundo peso molecular promedio en número (M_{N2}) y que tiene un segundo contenido de oxígeno (O_2) superior al primer contenido de oxígeno (O_1).

10 Tales materiales también se pueden combinar 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 la enzima pueden trabajar sobre el material celulósico o lignocelulósico para producir un combustible, tal como etanol, o un coproducto, tal como una proteína. Los combustibles y coproductos se describen en "FIBROUS MATERIALS AND COMPOSITES," USSN
15 11/453.951, depositada el 15 de junio de 2006 (publicada como US 2007/045456).

En algunas formas de realización, el segundo peso molecular promedio en número no es más del 97 por ciento inferior al primer peso molecular promedio en número, p. ej., no más del 95 por ciento; 90; 85; 80; 75; 70; 65; 60; 55; 50; 45; 40; 30; 20; 12,5; 10,0; 7,5; 5,0; 4,0; 3,0; 2,5; 2,0 o no más del 1,0 por ciento inferior al primer peso molecular promedio en número. La cantidad de reducción del peso molecular dependerá de la aplicación. Por ejemplo, en
20 algunas formas de realización preferidas que proporcionan materiales compuestos, el segundo peso molecular promedio en número es sustancialmente el mismo que el primer peso molecular promedio en número. En otras aplicaciones, tales como la fabricación de etanol u otro combustible o coproducto, generalmente se prefiere una cantidad superior de reducción del peso molecular.

25 En algunas formas de realización en las que se usan los materiales para fabricar un combustible o un coproducto, el peso molecular promedio en número 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 promedio en número tras la oxidación
30 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 formas de realización, p. ej., tras oxidación extensa, es posible tener un peso molecular promedio en número inferior a aproximadamente 10 000 o incluso inferior a aproximadamente 5000. En algunas formas de realización, el segundo contenido de oxígeno es al menos aproximadamente un cinco por ciento superior al primer contenido de
35 oxígeno, p. ej., un 7,5 por ciento superior, 10,0 por ciento superior, 12,5 por ciento superior, 15,0 por ciento superior o 17,5 por ciento superior. En algunas formas de realización preferidas, el segundo contenido de oxígeno es al menos aproximadamente un 20,0 por ciento superior al primer contenido de oxígeno del primer material. El contenido de oxígeno se mide mediante análisis elemental pirolizando una muestra en un horno que funciona a 1300 °C o más. Un analizador elemental adecuado es el analizador LECO CHNS-932 con un horno de pirólisis a alta
40 temperatura VTF-900.

Generalmente, la oxidación de un material se produce en un ambiente oxidante. Por ejemplo, la oxidación se puede efectuar o ayudar por pirólisis en un ambiente 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
45 de, o durante, la oxidación. Por ejemplo, puede añadirse un peróxido (p. ej., peróxido de benzoílo) antes de la oxidación.

Algunos procedimientos oxidativos de reducción de la recalcitrancia en una materia prima de biomasa emplean química de Fenton o de tipo Fenton.

50 Los oxidantes ejemplares incluyen peróxidos, tales como peróxido de hidrógeno y peróxido de benzoílo, persulfatos, tales como persulfato de amonio, formas activadas del 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).

55 En algunas situaciones, el pH se mantiene en, 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 también pueden incluir 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 casos, las condiciones incluyen no superar los 300 °C, p. ej., no superar los 250, 200, 150, 100 o 50 °C. En algunos casos
60 deseables especiales, la temperatura permanece sustancialmente a la ambiental, p. ej., a, o aproximadamente a, 20-25 °C.

En algunas formas de realización deseables, el uno o más oxidantes se aplican a un primer material celulósico o lignocelulósico y el uno o más compuestos en forma de un gas, tal como generando ozono in situ irradiando el primer material celulósico o lignocelulósico y el uno o más compuestos a través del aire con un haz de partículas, tales como electrones.

En formas de realización deseables concretas, primero se dispersa 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 elimina el agua tras un tiempo de remojo (p. ej., se elimina el agua dispersa o libre mediante filtración) y, a continuación, se aplican el uno o más oxidantes a la combinación en forma de un gas, tal como generando ozono in situ irradiando el primer material celulósico o lignocelulósico y el uno o más compuestos a través del aire con un haz de partículas, tales como electrones (p. ej., acelerando cada una mediante una diferencia de potencial de entre 3 MeV y 10 MeV). El remojo puede facilitar que las partes interiores se abran a la oxidación.

En algunas formas de realización, 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 de aproximadamente 1:500 a aproximadamente 1:25 o de aproximadamente 1:100 a aproximadamente 1:25.

En algunas formas de realización 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 en las reacciones de transferencia de electrones.

En algunas formas de realización deseables, el uno o más oxidantes se generan electroquímicamente in situ. Por ejemplo, puede producirse electroquímicamente peróxido de hidrógeno y/u ozono dentro de un vaso de contacto o reacción.

Otros procesos para solubilizar, reducir la recalcitrancia o funcionalizar

Cualquiera de los procesos de este párrafo pueden usarse por sí solos, sin ninguno de los procesos descritos en el presente documento, o en combinación con cualquiera de los procesos descritos en el presente documento (en cualquier orden): explosión de vapor, tratamiento ácido (que incluye tratamiento con ácido concentrado o diluido con ácidos minerales, tales como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácidos orgánicos, tales como ácido trifluoroacético), tratamiento básico (p. ej., tratamiento con cal o hidróxido sódico), tratamiento UV, tratamiento de extrusión con husillo, tratamiento con disolvente (p. ej., tratamiento con líquidos iónicos) y molienda criogénica.

CONVERSIÓN TERMOQUÍMICA

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

La gasificación convierte los materiales que contienen carbono en un gas de síntesis (gas sintético), que puede incluir metanol, monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrógeno. Muchos microorganismos, tales como los acetógenos u homoacetógenos, son capaces de utilizar un gas sintético procedente de la conversión termoquímica de biomasa para generar un producto que incluye un alcohol, un ácido carboxílico, una sal de un ácido carboxílico, un éster de ácido carboxílico o una mezcla de cualquiera de estos. La gasificación de biomasa (p. ej., materiales celulósicos o lignocelulósicos) puede lograrse mediante una variedad de técnicas. Por ejemplo, la gasificación puede lograrse utilizando reformado con vapor por etapas con un reactor de lecho fluidizado en el que, primero se piroliza el material carbonoso en ausencia de oxígeno y, a continuación, se reforman los vapores de la pirólisis a gas sintético con vapor suministrando hidrógeno y oxígeno añadidos. En tal técnica, el calor de proceso viene de la combustión del material carbonoso. Otra técnica utiliza un reactor de tornillo sin fin en el que la humedad (y el oxígeno) se introducen en la etapa de pirólisis y el calor de proceso se genera de la combustión de algo del gas producido en esta última etapa. Otra técnica utiliza reformado del flujo arrastrado en el que tanto el vapor externo como el aire se introducen en un reactor de gasificación monoetapa. En la gasificación por oxidación parcial se utiliza oxígeno puro sin vapor.

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

Un recurso de biomasa típico contiene celulosa, hemicelulosa y lignina más cantidades menores de proteínas, extraíbles y minerales. Después de que se hayan realizado la una o más etapas de procesamiento comentadas anteriormente sobre la biomasa, los carbohidratos complejos contenidos en las fracciones de celulosa y hemicelulosa se pueden procesar para convertirlos en azúcares fermentables, opcionalmente, junto con hidrólisis 5 ácida o enzimática. Los azúcares liberados pueden convertirse en una variedad de productos, tales como alcoholes o ácidos orgánicos. El producto obtenido depende del microorganismo utilizado y de las condiciones en las que se ha producido el bioprocesamiento.

Por tanto, un material de biomasa se puede tratar para reducir su recalcitrancia usando uno cualquiera o más de los 10 procedimientos de tratamiento descritos en el presente documento, tal como con uno o más de radiación, sonicación, pirólisis, oxidación y explosión de vapor y, a continuación, al menos una parte de la biomasa así tratada se puede convertir utilizando un microorganismo para generar un producto que incluya uno o más de un alcohol, un ácido carboxílico, una sal de un ácido carboxílico, un éster de ácido carboxílico o una mezcla de cualquiera de estos. A continuación, este producto se puede acidificar, esterificar y/o hidrogenar para formar un producto final, p. ej., 15 etanol. En algunos casos, los acetógenos u homoacetógenos, que son capaces de utilizar un gas sintético procedente de un procedimiento de conversión termoquímica, se pueden utilizar para mejorar la eficiencia de la conversión.

Los grupos ácido carboxílico de estos productos generalmente reducen el pH de la solución de fermentación, lo que 20 tiende 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 elevar el pH de la solución. Por ejemplo, se puede añadir hidróxido sódico o cal al medio de fermentación para elevar el pH del medio a un intervalo que sea óptimo para el microorganismo utilizado.

25 Los procedimientos de bioprocesamiento adecuados se desvelan en otros documentos.

Generalmente, diversos microorganismos pueden producir una serie de productos útiles, tales como combustible, p. ej., fermentando los materiales que contienen carbono tratados.

30 El microorganismo puede ser un microorganismo natural o un microorganismo modificado. Por ejemplo, el microorganismo puede ser una bacteria, p. ej., una bacteria celulolítica, un hongo, p. ej., una levadura, una planta o una protista, p. ej., un alga, un protozoo o una protista similar a un hongo, p. ej., un moho mucilaginoso. Cuando los organismos son compatibles, se pueden utilizar mezclas de organismos. El microorganismo puede ser aerobio o anaerobio. El microorganismo puede ser un microorganismo homofermentador (produce un único o sustancialmente 35 único producto final). El microorganismo puede ser un microorganismo homoacetógeno, un microorganismo homoláctico, una bacteria del ácido propiónico, una bacteria del ácido butírico, una bacteria del ácido succínico o una bacteria del ácido 3-hidroxi propiónico. El microorganismo puede ser de un género seleccionado del grupo que consiste en *Clostridium*, *Lactobacillus*, *Moorella*, *Thermoanaerobacter*, *Propionibacterium*, *Propionispora*, *Anaerobiospirillum* y *Bacteriodes*. En casos específicos, el microorganismo puede ser *Clostridium formicoaceticum*, 40 *Clostridium butyricum*, *Moorella thennoacetica*, *Thermoanaerobacter kivui*, *Lactobacillus delbrukii*, *Propionibacterium acidipropionici*, *Propionispora arboris*, *Anaerobiospirillum succinicoproductens*, *Bacteriodes amylophilus* o *Bacteriodes ruminicola*. Por ejemplo, el microorganismo puede ser un microorganismo recombinante modificado para que produzca un producto deseado, tal como una *Escherichia coli* transformada con uno o más genes capaces de codificar proteínas que dirigen la producción del producto deseado (véase, p. ej., la patente US 6.852.517, 45 concedida el 8 de febrero de 2005).

Las bacterias que pueden fermentar biomasa para convertirla en etanol y otros productos incluyen, p. ej., *Zymomonas mobilis* y *Clostridium thermocellum* (Philippidis, 1996, citado anteriormente). Leschine y col. {*International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology* 2002, 52, 1155-1160} aislaron una bacteria 50 anaerobia, mesofílica y celulolítica a partir de suelo forestal, *Clostridium phytofermentans* sp. nov., que convierte celulosa en etanol.

La fermentación de biomasa para convertirla en etanol y otros productos se puede llevar a cabo usando ciertos tipos de microorganismos termófilos o modificados genéticamente, tales como especies *Thermoanaerobacter*, que 55 incluyen *T. mathranii*, y especies de levadura tales como las especies *Pichia*. Un ejemplo de una cepa de *T. mathranii* se describe como A3M4 en Sonne-Hansen y col. (*Applied Microbiology and Biotechnology* 1993, 38, 537-541) o Ahring y col. (*Arch. Microbiol.* 1997, 168, 114-119). Para ayudar a la descomposición de los materiales que incluyen celulosa (tratados mediante cualquier procedimiento descrito en el presente documento o incluso no tratado), se pueden utilizar una o más enzimas, p. ej., una enzima celulolítica. En algunas formas de realización, los 60 materiales que incluyen celulosa se tratan primero con la enzima, p. ej., combinando el material y la enzima en una

solución acuosa. Este material puede combinarse a continuación con cualquier microorganismo descrito en el presente documento. En otras formas de realización, los materiales que incluyen la celulosa, la una o más enzimas y el microorganismo se combinan simultáneamente, p. ej., combinándolos en una solución acuosa. La fermentación se realiza generalmente en un medio de crecimiento acuoso, que puede contener una fuente de nitrógeno o una fuente de otro nutriente, p. ej., urea, junto con vitaminas, oligoelementos y metales. Generalmente, es preferible que el medio de crecimiento sea estéril o que al menos tenga una carga microbiana, p. ej., un recuento bacteriano, baja. La esterilización del medio de crecimiento se puede lograr de cualquier forma deseada. Sin embargo, en implementaciones preferidas, la esterilización se logra irradiando el medio de crecimiento o los componentes individuales del medio de crecimiento antes del mezclado. Generalmente, la dosificación de la radiación es tan baja como sea posible, siempre que se obtengan los resultados adecuados, con el fin de minimizar el consumo de energía y el coste resultante. Por ejemplo, en muchos casos, el propio medio de crecimiento, o los componentes del medio de crecimiento, se pueden tratar con una dosis de radiación inferior a 5 Mrad, tal como inferior a 4, 3, 2 o 1 Mrad. En casos específicos, el medio de crecimiento se trata con una dosis de entre aproximadamente 1 y 3 Mrad.

15 **OTRAS FORMAS DE REALIZACIÓN**

Aunque es posible realizar todos los procedimientos descritos en el presente documento en una única ubicación física, en algunas formas de realización, los procedimientos se completan en múltiples lugares y/o pueden realizarse durante el transporte.

La lignina liberada en cualquier procedimiento descrito en el presente documento puede capturarse y utilizarse. Por ejemplo, la lignina se puede usar como capturada en forma de un plástico, o se puede mejorar sintéticamente para convertirla en otros plásticos. En algunos casos, se puede utilizar como una forma de energía, p. ej., quemándola para generar calor. En algunos casos, también se puede convertir en lignosulfonatos, que se pueden utilizar como aglutinantes, dispersantes, emulsionantes o secuestrantes. La medición del contenido de lignina de la materia prima de partida se puede usar en el control de proceso en tales procedimientos de captura de lignina. Cuando se usa como un aglutinante, la lignina o un lignosulfonato pueden, p. ej., utilizarse en briquetas de carbono, en cerámica, para aglutinar negro de carbón, para aglutinar fertilizantes y herbicidas, como un supresor de polvo, en la fabricación de contrachapado y aglomerado, para aglutinar piensos animales, como un aglutinante para la fibra de vidrio, como un aglutinante en la pasta de linóleo y como un estabilizante de suelos.

Como dispersante, la lignina o los lignosulfonatos se pueden usar, p. ej., en mezclas de hormigón, arcilla y cerámica, colorantes y pigmentos, curtido del cuero y en tableros de yeso.

Como emulsionante, la lignina o lignosulfonatos se pueden usar, p. ej., en el asfalto, pigmentos y colorantes, pesticidas y emulsiones de cera.

Como secuestrante, la lignina o lignosulfonatos se pueden usar, p. ej., en sistemas de micronutrientes, compuestos de limpieza y sistemas de tratamiento de agua, p. ej., para sistemas de calderas y refrigeración.

Como fuente de energía, la lignina generalmente tiene un contenido energético superior a la holocelulosa (celulosa y hemicelulosa), ya que contiene más carbono que la homocelulosa. Por ejemplo, la lignina seca puede tener un contenido energético de entre aproximadamente 25 586 y 29 075 kJ/kg (11 000 y 12 500 BTU por libra), en comparación con los 16 282 a 18 608 kJ/kg (7000 a 8000 BTU por libra) de la holocelulosa. Como tal, la lignina se puede densificar y convertir en briquetas y pellets para quemar. Por ejemplo, la lignina se puede convertir en pellets mediante cualquier procedimiento descrito en el presente documento. Para un pellet o briqueta de quemado más lento, la lignina se puede reticular, tal como aplicando una dosis de radiación de entre aproximadamente 0,5 Mrad y 5 Mrad. El reticulado puede hacer un factor de forma de quemado más lento. El factor de forma, tal como una perla o briqueta, se puede convertir en un "carbón sintético" o carbón vegetal pirolizando en ausencia de aire, p. ej., a entre 400 y 950 °C. Antes de pirolizar, puede ser deseable reticular la lignina para mantener su integridad estructural.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de reducir la recalcitrancia en material lignocelulósico, comprendiendo el procedimiento: exponer un material celulósico que tiene un contenido de lignina variable a una dosis de radiación ionizante que comprende uno o más de un tipo de ion, ajustando uno o más parámetros de proceso de la radiación ionizante para compensar los cambios en el contenido de lignina que se ha determinado en el material, para producir material lignocelulósico irradiado y de recalcitrancia reducida que ha recibido una dosis de radiación ionizante en función del contenido de lignina del material, oscilando la dosis de radiación ionizante de 0,1 Mrad a 5,0 Mrad por 1 % en peso de lignina, donde el parámetro se selecciona del grupo que consiste en una dosis para la radiación ionizante, una velocidad de dosificación para la radiación ionizante, un valor de energía para la radiación ionizante, y una selección de uno o más de un tipo de ion para la radiación ionizante.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, donde el material lignocelulósico comprende uno o más de: papel, madera, forraje, cascarillas de arroz, bagazo, algodón, yute, cáñamo, lino, bambú, sisal, abacá, paja, mazorcas de maíz, pelo de coco, algas y algas marinas, o un material de desecho, tal como uno o más de: un residuo urbano, un residuo de papel, un residuo posconsumo, un residuo de procesamiento, un material de desecho y un residuo agrícola.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, donde al menos uno del uno o más de un tipo de ion se seleccionan para provocar reacciones de escisión de cadena o reacciones de escisión por apertura de anillo en el material lignocelulósico, para romper los enlaces químicos en el material lignocelulósico, para mejorar la oxidación, nitración o funcionalización de la cadena polimérica del material lignocelulósico.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, donde el uno o más de un tipo de ion comprende uno o más de: iones de carbono, iones de nitrógeno, iones de oxígeno, iones de silicio, iones de fósforo, iones de gas noble, protones o iones metálicos tales como iones de sodio, iones de calcio o iones de hierro.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, donde la exposición a radiación ionizante comprende exposición a una dosis que oscila de 0,25 a 4,0 Mrad por 1 % en peso de lignina.
6. El procedimiento de la reivindicación 1, donde la exposición a radiación ionizante comprende exposición a una dosis que oscila de 5 a 1500 kilorad/h.
7. El procedimiento de la reivindicación 1, donde el material lignocelulósico es un material lignocelulósico pretratado.
8. Un procedimiento de obtener lignina o lignosulfonatos a partir de un material lignocelulósico, comprendiendo el procedimiento: exponer un material celulósico que tiene un contenido de lignina variable a una dosis de radiación ionizante que comprende uno o más de un tipo de ion, cambiando un parámetro de la radiación ionizante para compensar los cambios en el contenido de lignina que se ha determinado en el material, para producir material lignocelulósico irradiado y de recalcitrancia reducida que ha recibido una dosis de radiación ionizante en función del contenido de lignina del material, oscilando la dosis de radiación ionizante de 0,1 Mrad a 5,0 Mrad por 1 % en peso de lignina, donde el parámetro se selecciona del grupo que consiste en una dosis para la radiación ionizante, una velocidad de dosificación para la radiación ionizante, un valor de energía para la radiación ionizante, y una selección de uno o más de un tipo de ion para la radiación ionizante.
9. El procedimiento de la reivindicación 8, que comprende además capturar la lignina y utilizar la lignina como un plástico o como una fuente de energía, o para su conversión a lignosulfonatos, donde los lignosulfonatos se pueden utilizar como aglutinantes, dispersantes, emulsionantes o como secuestrantes.
10. El procedimiento de la reivindicación 8, donde el material lignocelulósico comprende uno o más de: papel, madera, forraje, cascarillas de arroz, bagazo, algodón, yute, cáñamo, lino, bambú, sisal, abacá, paja, mazorcas de maíz, pelo de coco, algas y algas marinas, o un material de desecho, tal como uno o más de: un residuo urbano, un residuo de papel, un residuo posconsumo, un residuo de procesamiento, un material de desecho y un residuo agrícola.
11. El procedimiento de la reivindicación 8, donde el parámetro comprende una mezcla de uno o más tipos de ion para la radiación ionizante.
12. El procedimiento de la reivindicación 8, donde la exposición a radiación ionizante comprende

exposición a una velocidad de dosificación que oscila de 5 a 1500 kilorad/h.

13. El procedimiento de la reivindicación 8, donde el material lignocelulósico es un material lignocelulósico pretratado.

5

FIG. 1

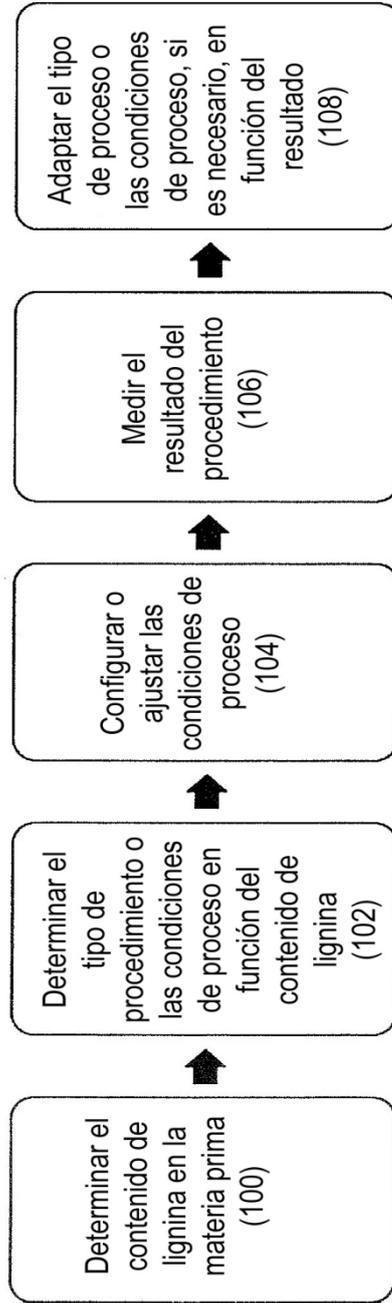


FIG. 1A

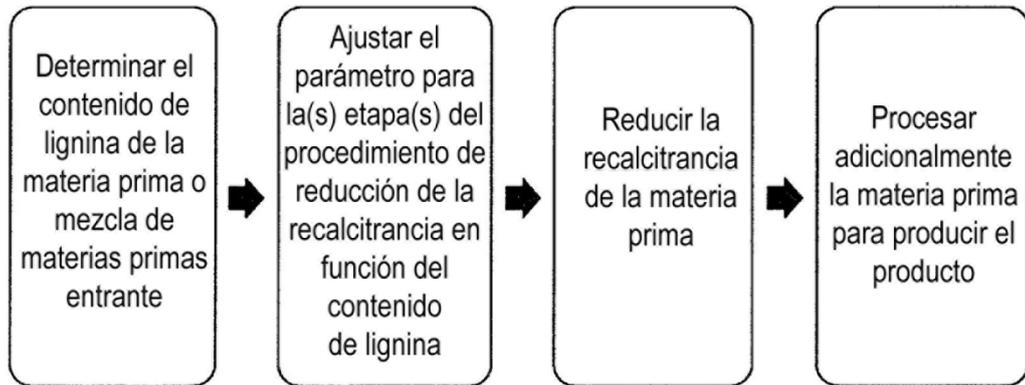


FIG. 2

