

(19) C2 (11) 103627 (13) UA

(98) вул. В. Чорновола, 25, оф. 3, м. Київ, 01135

(85) 2011-02-17

(74) Мошинська Ніна Миколаївна, (UA)

(45) [2013-11-11]

(43) [2011-05-25]

(24) 2013-11-11

(22) 2009-07-15

(12) Патент України (на 20 р.)

(21) а201101833

(46) 2021-10-05

(86) 2009-07-15 PCT/US2009/050705

(30) 61/081,709 2008-07-17 US

(54) ОХОЛОДЖУВАННЯ І ОБРОБКА МАТЕРІАЛІВ ОХЛАЖДЕНИЕ И ОБРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ COOLING AND PROCESSING OF METATERIALS

(56) WO 2008/073186 A2, 19.06.2008 2 EP 0794243 A2, 10.09.1997 2 EP 1669434 A1, 14.06.2006 2 US 4769082 A, 06.09.1988 2 US 4797135 A, 10.01.1989 2

(71) US КСИЛЕКО, ИНК. US КСИЛЕКО, ИНК. US XYLECO, INC.

(72) US Медофф Маршалл US Медофф Маршалл US Medoff, Marshall

(73) US КСИЛЕКО, ИНК. US КСИЛЕКО, ИНК. US XYLECO, INC.

Изобретение относится к способам обработки биомассы. Заявлен способ, который включает: охлаждение биомассового материала для облучения биомассового материала с использованием электронного пучка для уменьшения неподатливости указанного материала, причем способ включает измельчение или растирание биомассового материала, причем измельчение или растирание могут осуществлять много раз, и материал охлаждают и/или облучают между стадиями измельчения или растирания, обработку указанного материала после охлаждения и облучения для того, чтобы получить продукт, который химически отличается от указанного биомассового материала, и контактирование указанного материала с ферментом и/или микроорганизмом.

Винахід належить до способів обробки біомаси. Заявлено спосіб, який включає: охолодження біомасового матеріалу для опромінення біомасового матеріалу з використанням електронного пучка для зменшення невідчужуваності вказаного матеріалу, причому спосіб включає подрібнення або розтирання біомасового матеріалу, причому подрібнення або розтирання можуть здійснювати множину разів і матеріал охолоджують і/або опромінюють між стадіями подрібнення або розтирання, обробку вказаного матеріалу після охолодження і опромінення для того, щоб одержати продукт, який хімічно відрізняється від вказаного біомасового матеріалу, і контактування вказаного матеріалу з ферментом і/або мікроорганізмом.

Systems and methods for cooling and processing materials are disclosed.

1. Спосіб, який включає:

охолодження біомасового матеріалу для опромінення біомасового матеріалу з використанням електронного пучка для зменшення неспітливості вказаного матеріалу, обробку вказаного матеріалу після охолодження і опромінення для того, щоб одержати продукт, який хімічно відрізняється від вказаного біомасового матеріалу, і контактування вказаного матеріалу з ензимом і/або мікроорганізмом.

2. Спосіб за п. 1, в якому біомасовий матеріал включає лігноцелюлозний матеріал.

3. Спосіб за п. 2, який додатково включає відділення лігніну від целюлози після охолодження.

4. Спосіб за п. 1, в якому матеріал містить целюлозу, а контактування матеріалу включає використання ензиму для оцукрювання целюлози.

5. Спосіб за п. 1, в якому опромінення біомасового матеріалу здійснюють перед охолодженням.

6. Спосіб за п. 1, в якому охолодження здійснюють в пристрої подрібнення заморожуванням або розмелювання заморожуванням.

7. Спосіб за п. 1, в якому контактування матеріалу включає використання мікроорганізму для одержання спирту.

8. Спосіб за п. 7, в якому спирт містить бутанол.

9. Спосіб за п. 7, в якому спирт містить етанол.

10. Спосіб за п. 1, в якому охолодження включає охолодження матеріалу до температури нижче точки крижкості матеріалу.

11. Спосіб за п. 1, який додатково включає подрібнення або розтирання біомасового матеріалу.

12. Спосіб за п. 11, в якому подрібнення або розтирання здійснюють після того, як біомасовий матеріал був опромінений.

13. Спосіб за п. 11, в якому подрібнення або розтирання здійснюють після того, як біомасовий матеріал був охолоджений.

14. Спосіб за п. 11, в якому подрібнення або розтирання здійснюють перед тим, як біомасовий матеріал опромінюють.

15. Спосіб за п. 11, в якому подрібнення або розтирання здійснюють перед тим, як біомасовий матеріал охолоджують.

16. Спосіб за п. 11, в якому подрібнення або розтирання здійснюють множинну разів, і матеріал охолоджують і/або опромінюють між стадіями подрібнення або розтирання.

17. Спосіб за п. 1, в якому охолодження виконують перед опроміненням.

18. Спосіб за п. 17, який додатково включає знову охолодження після опромінення.

19. Спосіб за п. 1, в якому охолодження включає циклічну зміну температури вихідного матеріалу.

20. Спосіб за п. 1, в якому біомасовий матеріал має об'ємну густину менше ніж $0,5 \text{ г/см}^3$.

21. Спосіб за п. 20, в якому біомасовий матеріал має об'ємну густину менше ніж $0,4 \text{ г/см}^3$.

22. Спосіб який включає:

охолодження біомасового матеріалу до температури нижче точки крижкості матеріалу і опромінення біомасового матеріалу електронним пучком для зменшення неспітливості вказаного матеріалу, і

обробку вказаного матеріалу після охолодження і опромінення для того, щоб одержати продукт, який хімічно відрізняється від вказаного біомасового матеріалу.

23. Спосіб за п. 22, в якому біомасовий матеріал включає лігноцелюлозний матеріал.

24. Спосіб за п. 23, який додатково включає відділення лігніну від целюлози після охолодження.

25. Спосіб за п. 22, в якому матеріал містить целюлозу, а спосіб додатково включає використання ензиму для оцукрювання целюлози.

26. Спосіб за п. 22, в якому опромінення біомасового матеріалу здійснюють перед охолодженням.
27. Спосіб за п. 22, в якому охолодження здійснюють в пристрої подрібнення заморожуванням або розмелювання заморожуванням.
28. Спосіб за п. 22, який додатково включає контактування матеріалу з мікроорганізмом для одержання спирту.
29. Спосіб за п. 28, в якому спирт містить етанол.
30. Спосіб за п. 28, в якому спирт містить бутанол.
31. Спосіб за п. 22, який додатково включає подрібнення або розтирання біомасового матеріалу.
32. Спосіб за п. 31, в якому подрібнення або розтирання здійснюють після того, як біомасовий матеріал був опромінений.
33. Спосіб за п. 31, в якому подрібнення або розтирання здійснюють після того, як біомасовий матеріал був охолоджений.
34. Спосіб за п. 31, в якому подрібнення або розтирання здійснюють перед тим, як біомасовий матеріал опромінюють.
35. Спосіб за п. 31, в якому подрібнення або розтирання здійснюють перед тим, як біомасовий матеріал охолоджують.
36. Спосіб за п. 22, в якому охолодження виконують перед опроміненням.
37. Спосіб за п. 36, який додатково включає знову охолодження після опромінення.
38. Спосіб за п. 22, в якому охолодження включає циклічну зміну температури вихідного матеріалу.
39. Спосіб за п. 31, в якому подрібнення або розтирання здійснюють множинну кількість разів, і матеріал охолоджують і/або опромінюють між стадіями подрібнення або розтирання.
40. Спосіб, який включає:
охолодження біомасового матеріалу,
опромінення вказаного біомасового матеріалу після охолодження електронним пучком для зменшення непіддатливості вказаного матеріалу, і
обробку вказаного матеріалу після охолодження і опромінення для того, щоб одержати продукт, який хімічно відрізняється від вказаного біомасового матеріалу.
41. Спосіб за п. 40, в якому біомасовий матеріал включає лігноцелюлозний матеріал.
42. Спосіб за п. 41, який додатково включає відділення лігніну від целюлози після охолодження.
43. Спосіб за п. 40, в якому матеріал містить целюлозу, а спосіб додатково включає використання ензиму для оцукрювання целюлози.
44. Спосіб за п. 40, в якому опромінення біомасового матеріалу здійснюють перед охолодженням.
45. Спосіб за п. 40, в якому охолодження здійснюють в пристрої подрібнення заморожуванням або розмелювання заморожуванням.
46. Спосіб за п. 40, який додатково включає контактування матеріалу з мікроорганізмом для одержання спирту.
47. Спосіб за п. 46, в якому спирт містить етанол.
48. Спосіб за п. 46, в якому спирт містить бутанол.
49. Спосіб за п. 40, який додатково включає подрібнення або розтирання біомасового матеріалу.
50. Спосіб за п. 49, в якому подрібнення або розтирання здійснюють після того, як біомасовий матеріал був опромінений.
51. Спосіб за п. 49, в якому подрібнення або розтирання здійснюють після того, як біомасовий матеріал був охолоджений.
52. Спосіб за п. 49, в якому подрібнення або розтирання здійснюють перед тим, як біомасовий матеріал опромінюють.

53. Спосіб за п. 49, в якому подрібнення або розтирання здійснюють перед тим, як біомасовий матеріал охолоджують.

54. Спосіб за п. 49, в якому подрібнення або розтирання здійснюють множину разів, і матеріал охолоджують і/або опромінюють між стадіями подрібнення або розтирання.

55. Спосіб за п. 40, який додатково включає знову охолодження після опромінення.

56. Спосіб за п. 40, в якому охолодження включає циклічну зміну температури вихідного матеріалу.

57. Спосіб, який включає:

подрібнення або розтирання біомасового матеріалу,

охолодження вказаного біомасового матеріалу і опромінення вказаного біомасового матеріалу електронним пучком для зменшення невіддатливості вказаного матеріалу, причому подрібнення або розтирання здійснюють множину разів, і матеріал охолоджують і/або опромінюють між стадіями подрібнення або розтирання, і

обробку вказаного матеріалу після охолодження і опромінення для того, щоб одержати продукт, який хімічно відрізняється від вказаного біомасового матеріалу.

58. Спосіб, який включає:

подрібнення або розтирання лігноцелюлозного біомасового матеріалу, який містить лігнін і целюлозу,

охолодження вказаного лігноцелюлозного біомасового матеріалу і опромінення вказаного лігноцелюлозного біомасового матеріалу електронним пучком для зменшення невіддатливості вказаного матеріалу,

відділення лігніну від целюлози після охолодження, і

обробку вказаного матеріалу після охолодження і опромінення для того, щоб одержати продукт, який хімічно відрізняється від вказаного біомасового матеріалу.

59. Спосіб, який включає:

подрібнення або розтирання біомасового матеріалу,

охолодження розтертого або подрібненого біомасового матеріалу і опромінення вказаного біомасового матеріалу електронним пучком для зменшення невіддатливості вказаного матеріалу, і

обробку вказаного матеріалу після охолодження і опромінення для того, щоб одержати продукт, який хімічно відрізняється від вказаного біомасового матеріалу.

60. Спосіб, який включає:

охолодження біомасового матеріалу і опромінення вказаного біомасового матеріалу електронним пучком для зменшення невіддатливості вказаного матеріалу,

подрібнення або розтирання охолодженого біомасового матеріалу, і

обробку вказаного матеріалу після охолодження і опромінення для того, щоб одержати продукт, який хімічно відрізняється від вказаного біомасового матеріалу.

Біомаса, зокрема, біомасові відходи, доступні у великій кількості. Було б доцільно виробляти матеріали і паливо, таке як етанол з біомаси.

Було б доцільно також більш ефективно переробляти нафтовмісні матеріали для отримання палив і інших продуктів.

Матеріали, такі як біомаса і інші матеріали, такі як нафтопродукти, можуть перероблятися для зміни їх структури на одному або більше рівнях охолодження або обробкою. Оброблені матеріали можуть потім використовуватися, наприклад, як джерела інших матеріалів і палива.

Багато варіантів здійснення даної заявки використовують Natural Force™ chemistry. Способи Natural Force™ chemistry використовують кероване застосування і маніпулювання фізичними силами, такими як пучок частинок, сила тяжіння, світло, температура і т. д., щоб направлено створити необхідну структурну і хімічну молекулярну зміну.

Присутність лігніну в багатьох видах біомаси, що включають целюлозну і лігноцелюлозну біомасу, може ускладнити роботу по зміні біомаси в форму проміжної сировини для конверсії в більш простий цукор і, в кінцевому результаті, продукти, такі як спирти. У результаті, вихід продуктів, таких як етанол, що отримується з біомаси, може бути меншим (а в деяких випадках значно меншим), ніж максимальні теоретичні виходи таких продуктів.

Способи, що розкриваються тут, використовують охолодження і обробку матеріалів, наприклад, криогенне охолодження окремо або в поєднанні з однією або більше іншими технологіями обробки, такими як один або більше етапів обробки, які можуть включати, наприклад, подрібнення, розмелювання, перемішування, стирання, дроблення, нарізання, водне різання, газове нарізання, парове нарізання, один або більше етапів обробки опроміненням (наприклад, вплив зарядженими частинками, такими як електрони і/або іони), один або більше етапів ультразвукової обробки, один або більше етапів хімічної обробки (наприклад, з використанням агентів, таких як кислоти, основи, окиснювальні агенти, відновлювальні агенти і/або розчинники) і/або один або більше етапів термічної обробки (наприклад, піроліз в присутності окиснювальних і/або інших агентів і/або в умовах зниженого тиску). Ці інші технології обробки при застосуванні можуть здійснюватися перед, протягом або після охолодження.

Шляхом охолодження біомаси або іншого матеріалу крихкість різних компонентів біомаси або іншого матеріалу (наприклад, геміцелюлози і/або лігніну, і/або білків і/або мінералів) може збільшуватися, тим самим значно підвищуючи ефективність технології обробки, яка використовується для зміни матеріалу. Шляхом збільшення крихкості матеріалів матеріали можуть руйнуватися (наприклад, краї волокон можуть руйнуватися) або розщеплюватися в результаті різних етапів обробки. Руйнування може бути, наприклад, мікроруйнуванням.

У доповнення, охолодження матеріалів може мати інші ефекти, які виникають з різниці швидкостей розширення і/або скорочення різних компонентів матеріалу. Наприклад, деякі компоненти (наприклад, лігнін в присутності води) можуть скорочуватися або розширюватися при великих швидкостях, або в різних кількостях, ніж інші компоненти (наприклад, геміцелюлоза, целюлоза), з якими вони зв'язані. У результаті, матеріал, що піддається впливу може розм'якшуватися, сприяючи розділенню (наприклад, фазовому розділенню, розшаруванню, міжфазному розщепленню, розщепленню або руйнуванню, наприклад, мікроруйнуванню) його різних компонентів. Ці процеси, які можуть відбуватися незалежно від інших технологій обробки або в поєднанні з іншими технологіями обробки, можуть також збільшувати виходи продуктів, наприклад, етанолу, що отримується з геміцелюлози або целюлози, який також може виділятися з лігніну. Відділення лігніну від матеріалів зменшує невіддатливість матеріалів, полегшуючи конверсію целюлозних компонентів матеріалу в цукровий розчин (оцукрювання целюлози ензимами). Не бажаючи бути зв'язаними теорією, вважають, що розрив матеріалу може дозволяти ензімам проникати в матеріал в місцях розриву, тим самим прискорюючи оцукрювання. Оцукрений матеріал може потім перетворюватися в продукт, наприклад, ферментувати в етанол.

Коли охолодження поєднується з іншими технологіями переробки, наприклад, опроміненням і/або окисненням, то інші технології можуть використовуватися в меншому об'ємі для отримання еквівалентних результатів. Наприклад, коли охолодження використовується з опроміненням, то опромінення може застосовуватися в більше низькій дозі, щоб забезпечити той же самий ступінь зменшення невіддатливості.

Протягом різних технологій обробки, які застосовуються, щоб змінювати і/або перетворювати матеріали в інші матеріали, в матеріалах може генеруватися значна кількість тепла. Щоб запобігти згорянню або у інших випадках ініціювання небажаних термічних перетворень матеріалів можуть використовуватися способи охолодження, що розкриваються тут, щоб розсіювати або відводити надлишок тепла. Ступінь охолодження (наприклад, кількість тепла, що відводиться від матеріалу) може варіюватися відповідно до кількості тепла, що генерується протягом обробки матеріалу. Ступінь охолодження може також регулюватися, щоб коректувати деякі властивості біомасового матеріалу, такі як крихкість для поліпшення ефективності деяких подальших етапів обробки. Наприклад, розтирання геміцелюлози, целюлози і лігніну і розділення цих компонентів може бути підвищено

способами, що розкриваються тут.

Способи охолодження і обробки можуть також використовуватися, щоб обробляти інші види матеріалів (наприклад, нафтовмісні матеріали). Різні види нафтовмісних матеріалів, що включають важкі і легкі сирі нафти, природний газ, нафтоносні піски, горючий сланець, бітумінозні піски, бітум, вугілля і/або різні вуглеводневі суміші, можуть охолоджуватися і оброблятися з використанням способів, що розкриваються тут, щоб сприяти виділенню, розщепленню, роздрібненню, розділенню і очищенню різних компонентів матеріалу і регулювати температуру протягом процесів переробки, конверсії і очищення, таких як крекінг, риформінг (каталітичний і некаталітичний), дистиляція і каталітична конверсія.

Використовуваний тут "криогенний" матеріал є матеріалом при температурі 200 K або менше (наприклад, 170 K або менше, 150 K або менше, 130 K або менше, 120 K або менше, 110 K або менше, 100 K або менше, 90 K або менше, 80 K або менше, 70 K або менше, 60 K або менше, 50 K або менше, 40 K або менше, 30 K або менше). Таким чином, наприклад, "криогенна рідина" є рідиною, що має температуру 200 K або менше.

Як буде обговорюватися в наступних деталях нижче, для охолодження можуть використовуватися різні матеріали, що включають, наприклад, рідкий азот, діоксид вуглецю і лід.

Способи, що розкриваються тут, можуть виробляти частинки матеріалів (наприклад, волокна), що мають співвідношення довжини до діаметра 5:1 або більше (наприклад, 6:1 або більше, 8:1 або більше, 10:1 або більше, 12:1 або більше, 15:1 або більше, 20:1 або більше).

Способи, що розкриваються тут, можуть також виробляти частинки, що мають найбільший діаметр, менший ніж, наприклад, 2000 нм, 1000, 750, 500, 250, 100, 50, 25, 20, 10, 5 або навіть 1 нм.

Способи, що розкриваються тут, можуть виробляти матеріали, що мають зменшену об'ємну щільність. Наприклад, об'ємна щільність матеріалів, що виробляються з використанням способів, які розкриваються тут, може бути 0,8 г/см³ або менше (наприклад, 0,6, 0,5, 0,4, 0,3, 0,2 або менше, наприклад, 0,1 г/см³).

Способи, що розкриваються тут, можуть виробляти матеріали, що мають відносно тонкі поперечні перерізи завдяки спільним діям охолодження матеріалу для збільшення їх крихкості і обробці матеріалів з використанням однієї або більше за технології, що розкриваються тут. У основному, матеріали, що мають тонкий поперечний переріз, можуть охолоджуватися більш ефективно, ніж матеріали, що мають товщі поперечні перерізи; в результаті, витрати (наприклад, енергоспоживання) на переробку матеріалів (наприклад, конкретно витрати на енергоспоживання в технологіях обробки) можуть бути скорочені.

У одному аспекті винахід відображає спосіб, який включає охолодження матеріалу, що має більше ніж один компонент, і поверхня між компонентами до температури, при якій компоненти розділяються на поверхні. Охолоджений матеріал може потім оброблятися, щоб отримати продукт, який відрізняється, наприклад, хімічно відрізняється від матеріалу як такого. Наприклад, біомаса може охолоджуватися і потім оброблятися для отримання етанолу.

Деякі здійснення включають один або більше наступних відмінних ознак. Матеріал може бути або включати біомасу, наприклад, в деяких випадках матеріал включає лігноцелюлозні матеріали. Компоненти можуть містити лігнін і целюлозу. Температура може бути меншою або дорівнювати точці крихкості матеріалу. Спосіб може далі включати опромінення матеріалу, наприклад, опромінення електронним пучком. Спосіб може далі включати механічну обробку матеріалу, наприклад, шляхом подрібнення, розмелювання або розтирання. Наприклад, механічна обробка може включати подрібнення заморожуванням або розмелювання заморожуванням. Охолодження може включати попереднє охолодження матеріалу перед подрібненням заморожуванням або розмелюванням заморожуванням. Компоненти можуть мати різні коефіцієнти термічного розширення. Спосіб може включати циклічну зміну температури. Матеріал може бути або включати вуглеводеньвмісний матеріал.

У іншому аспекті винахід відображає спосіб, що включає обробку матеріалу для отримання продукту, матеріал отримують обробкою вихідного матеріалу для окрихчування вихідного матеріалу і переробкою окрихчуваного матеріалу для отримання продукту, відмінного від окрихчуваного матеріалу. У деяких здійсненнях спосіб далі включає подрібнення або розтирання окрихчуваного матеріалу.

Деякі здійснення включають одну або більше відмінних ознак. Обробка може включати охолодження вихідного матеріалу. Альтернативно або в доповнення, обробка може включати опромінення або окиснення матеріалу. Вихідний матеріал може включати біомасу або вуглеводеньвмісний матеріал. Обробка і подрібнення або розтирання можуть проводитися одночасно, наприклад, в пристрої подрібнення заморожуванням або розмелювання заморожуванням. Переробка матеріалу може включати контактування матеріалу з ферментом і/або мікроорганізмом. Обробка може включати циклічну зміну температури вихідного матеріалу. Біомаса може включати лігноцелюлозний матеріал, а спосіб може далі включати відділення лігніну від целюлози.

У наступному аспекті винахід відображає спосіб, який включає охолодження біомасового

матеріалу для зменшення невіддатливості матеріалу і, після охолодження, обробку охолодженого матеріалу для отримання продукту, який відрізняється, наприклад, хімічно відрізняється від біомасового матеріалу. У деяких здійсненнях обробка включає контактування матеріалу з ензимом і/або мікроорганізмом, наприклад, оцукрювання матеріалу ензимом або ферментацію матеріалу мікроорганізмом.

Деякі здійснення включають одну або більше наступних відмітних ознак. Матеріал може включати целюлозу, а контактування матеріалу може включати використання ензиму для оцукрювання целюлози. Спосіб може далі включати опромінення біомасового матеріалу. Охолодження може здійснюватися в обладнанні подрібнення заморожуванням або розмелювання заморожуванням. Контактування матеріалу може включати використання мікроорганізму для отримання спирту. Охолодження може включати охолодження матеріалу до температури нижчої, ніж точка крижкості матеріалу.

У інших аспектах винахід відображає спосіб, який включає обробку, таку як шляхом механічної обробки, біомасового матеріалу або нафтовмісного матеріалу для зменшення розміру, такого як розмір частинок біомасового матеріалу або нафтопродукту, і/або охолодження матеріалу до температури 273 К, або менше перед обробкою, або підтримування матеріалу при температурі 273 К або менше протягом обробки.

У деяких здійсненнях спосіб далі включає контактування обробленого матеріалу з ензимом і/або мікроорганізмом. У деяких випадках спосіб включає ультразвукову обробку матеріалу і/або обробку матеріалу зарядженими частинками. Охолодження може окрихчувати матеріал, що може бути причиною розділення компонентів матеріалу на поверхні.

Винахід також відображає продукти, які формуються будь-якими способами, що описуються тут.

Якщо не характеризується інше, то всі технічні і наукові терміни, що використовуються тут, мають одне і те ж значення, як звичайно розуміється середнім фахівцем в галузі техніки, до якої даний винахід належить. Хоча способи і матеріали, схожі або еквівалентні описувані тут, можуть використовуватися на практиці або випробуванні даного розкриття, але прийнятні способи і матеріали описуються нижче. Всі публікації, патентні заявки, патенти і інші посилання, що згадуються тут, включаються посиланням у всій їх повноті. У разі конфлікту даний опис, що включає визначення, буде контролювати. У доповнення матеріали, способи і приклади є тільки ілюстративними і не призначені бути обмежувачими.

Дана заявка включає посиланням тут повний зміст кожної з наступних заявок: WO 2008/073186 і US номери заявок 12/417699, 12/417707, 12/417720, 12/417723, 12/417731, 12/417786, 12/417840, 12/417880, 12/417900, 12/417904, 12/429045 і 12/486436.

Інші відмітні ознаки і переваги стануть зрозумілими з опису, креслень і формули винаходу.

Опис креслень

Фіг. 1 - блок-схема, що відображає систему обробки біомаси.

Фіг. 2 - блок-схема, що відображає систему обробки біомаси.

Фіг. 3 - принципова схема, що відображає розмелювальний пристрій.

Докладний опис

Деякі види матеріалів, що включають целюлозні і/або лігноцелюлозні матеріали, можуть містити значні фракції лігніну, зв'язаного з целюлозою і/або геміцелюлозою в складній полімерній каркасній структурі. Не бажаючи бути зв'язаними теорією, деякі відомості дають можливість передбачити, що лігнін може бути зв'язаний ковалентно і з целюлозою, і з геміцелюлозою в матеріалах (дивись, наприклад, Karlsson et al., Journal of Pulp and Paper Science 27: 196-201 (2001)). Далі було взагалі помічено, що відділення лігніну від целюлози і/або геміцелюлози підвищує виходи цукру, спиртів і інших продуктів, що виробляються подальшою переробкою целюлози і/або геміцелюлози. Далі, відділення лігніну від целюлози і геміцелюлози створює цінний побічний продукт лігнін як такий.

Приклади біомасових матеріалів можуть включати біомасовий матеріал, який є або включає карбогідрати, які складаються повністю з однієї або більше сахаридних одиниць, або включають одну або більше сахаридних одиниць, може оброблятися будь-якими способами, що описуються тут. Наприклад, біомасовий матеріал може бути целюлозним або лігноцелюлозним матеріалами, крохмалистими матеріалами, такими як зерна кукурудзи, зерна рису або інших продуктів, або матеріалами, які є або, які включають один або більше низькомолекулярних цукрів, таких як сахароза або целобіоза.

Наприклад, такі біомасові матеріали можуть включати папір, паперові продукти, дерево, деревоподібні матеріали, пресовану деревину, трави, рисове лушпиння, багассу, бавовну, джут, коноплі, льон, бамбук, сизаль, абаку, соломі, стрижні кукурудзяних качанів, рисове лушпиння, кокосове волокно, водорості, морські водорості, бавовну, синтетичну целюлозу або суміші будь-яких з них.

Біомаса також включає джерела целюлозного волокна, що включають папір і паперові продукти (наприклад, багатошаровий папір або крафт-папір), і джерела лігноцелюлозного волокна, що включають дерево і деревоподібні матеріали, наприклад, пресовану деревину. Ще інша біомаса

включає джерела природного волокна, наприклад, трави, рисове лушпиння, багассу, бавовну, джут, коноплі, льон, бамбук, сизаль, абаку, солому, стрижні кукурудзяних качанів, рисове лушпиння, кокосове волокно; волокнисті джерела високого вмісту α -целюлози, наприклад, бавовна, і джерела синтетичного волокна, наприклад, екструдоване волокно (орієнтоване волокно і неорієнтоване волокно). Природні або синтетичні джерела можуть отримувати з первинних відходів текстильних матеріалів, наприклад, обрізків, або вони можуть бути споживчими відходами, наприклад, ганчір'я. При використанні паперових продуктів вони можуть бути первинними матеріалами, наприклад, відходи первинних матеріалів, або вони можуть бути споживчими відходами. Крім первинних сирих матеріалів також можуть використовуватися споживчі промислові (наприклад, відходи) і перероблені відходи (наприклад, стічні води паперового виробництва). Також волокнисте джерело може отримуватися або вироблятися з людських (наприклад, побутові стічні води), тваринних або рослинних відходів. Додаткові джерела біомаси були описані в US, номери патентів 6448307, 6258876, 6207729, 5973035 і 5952105.

Відділення лігніну від целюлози і/або геміцелюлози може вимагати багато часу, і бути витратним. Обробляючі технології, що включають способи, такі як подрібнення і розмелювання, можуть обмежуватися в їх ефективності сильними зв'язками, які зв'язують лігнін і целюлозу або геміцелюлозу.

Багато способів обробки, що включають механічні способи, вплив опроміненням, обробку ультразвуком і навіть деякі етапи хімічної обробки, генерують тепло в матеріалі. Незважаючи на те, що додаткове технологічне тепло може бути вигідним в деяких варіантах здійснення, але великі кількості тепла, що генерується деякими етапами обробки, можуть також призводити до термічних змін целюлози і/або геміцелюлози, скорочуючи вихід цукру, спиртів і інших продуктів, що виробляються з целюлози і/або геміцелюлози.

Крім того, наприклад, коли лігнін нагрівається (наприклад, технологічним теплом, що генерується протягом етапів обробки) близько температури склування, то лігнін може ставати більш м'яким і більш деформованим (наприклад, найменш крихким) і, отже, більш важким для обробки.

Способи, що розкриваються тут, використовують технології охолодження, наприклад, технології криогенного охолодження, наприклад, щоб бути упевненим в тому, що небажане термічне розкладання, наприклад, целюлоза і/або геміцелюлози не відбувається протягом обробки матеріалу. Охолодження також може використовуватися для регулювання властивостей матеріалу, щоб поліпшити ефективність розділення, наприклад, лігніну від целюлози і/або геміцелюлози.

Конкретно, способи охолодження, що розкриваються тут, можуть використовуватися по одному або в поєднанні для збільшення крихкості матеріалів, роблячи охолоджені матеріали такими, що більше піддаються розділенню за допомогою одного або більше способів обробки, такі як один або більше етапів обробки (наприклад, подрібнення, розмелювання, перемішування, стирання, дроблення, нарізання), один або більше етапів обробки опроміненням (наприклад, вплив зарядженими частинками, такими як електрони і/або іони), один або більше етапів ультразвукової обробки, один або більше етапів хімічної обробки (наприклад, з використанням агентів, таких як кислоти, основи, окиснювальні агенти, відновлювальні агенти і/або розчинники), і/або один або більше етапів термічної обробки (наприклад, піроліз в присутності окиснювальних і/або інших агентів і/або в умовах зниженого тиску). За допомогою збільшення крихкості матеріалу охолодженням і поліпшенням ефективності, з якою матеріал може оброблятися охолодженням, наприклад, розтиранням або розділенням, витрати на обробку (наприклад, енерговитрати на обробку) можуть скоротитися, і передбачувані виходи продукту можуть збільшуватися.

Крім того, коли охолоджується багатокомпонентний матеріал, то різні його компоненти будуть скорочуватися і/або розширяться при різних швидкостях і/або в різних кількостях. У деяких варіантах здійснення даний процес може призводити до розриву хімічних зв'язків в матеріалі. Наприклад, ця охолоджувальна дія може вносити напружений стан між зв'язаними компонентами, призводячи до процесів, таких як розшарування, розрив, відшаровування, розкладання і розділення зв'язаних компонентів. У результаті, ефективність, з якою компоненти можуть розділюватися, і виходи різних приречених продуктів, що виробляються з матеріалу, можуть збільшуватися або зменшуватися, або підтримуватися в рівновазі.

Охолодження, одне або в поєднанні з іншими обробками, такими як опромінення і/або окиснення, може використовуватися, щоб контролювати функціоналізацію волокнистого матеріалу, тобто, функціональні групи, які представлені на або в межах матеріалу. Функціоналізація матеріалу може збільшити розчинність і/або диспергованість і може зробити матеріал таким, що більше піддається конверсії ензимами і/або мікроорганізмами.

У деяких варіантах здійснення після того як матеріал обробляється від приблизно 1 з кожних 2 до приблизно 1 з кожних 250 сахаридних одиниць, включають карбоксикислотну групу або її складний ефір або сіль, тоді як нативний або неперероблений базовий матеріал може мати менше ніж 1 одну карбоксикислотну групу на 300 сахаридних одиниць. У інших варіантах здійснення від приблизно 1 з кожних 5 до приблизно 1 з кожних 250 сахаридних одиниць, наприклад, 1 з кожних 8 до приблизно 1 з кожних 100 одиниць або від 1 з кожних 10 до приблизно 1 з кожних 50 одиниць включають

карбоксикислотну групу або її ефір, або сіль.

У деяких варіантах здійснення в опроміненому матеріалі від приблизно 1 з кожних 5 до приблизно 1 з кожних 1500 сахаридних одиниць включають нітрильну групу, нітрозогрупу або нітрогрупу. У інших варіантах здійснення від приблизно 1 з кожних 10 до приблизно 1 з кожних 1000 сахаридних одиниць, наприклад, 1 з кожних 25 до приблизно 1 з кожних 1000 одиниць або від 1 з кожних 35 до приблизно 1 з кожних 750 одиниць включають нітрильну групу, нітрозогрупу або нітрогрупу.

У деяких варіантах здійснення сахаридні одиниці включають суміші карбоксикислотних груп, нітрильних груп, нітрозогруп і нітрогруп. Змішані групи можуть підвищувати розчинність целюлозного або лігноцелюлозного матеріалу. Оброблений матеріал може також включати функціональні групи, вибрані з групи, що складається з альдегідних груп, кетонів груп, аміногруп, алкіламіногруп, алкільних груп, хлоралкільних груп, хлорфторалкільних груп і енольних груп.

Фіг. 1 показує блок-схему системи обробки біомаси 100. Система 100 включає установку зберігання матеріалу 102, першу підсистему обробки матеріалу 104, що охолоджує трубопровід 105, другу підсистему обробки матеріалу 108, резервуар обробленого матеріалу 110 і установку подачі охолоджувальної рідини 112. Протягом операції матеріал, що зберігається в установці 102, за допомогою трубопроводу 114 транспортується в першу підсистему обробки матеріалу 104.

Підсистема 104 може включати множину різних установок переробки. Наприклад, в деяких варіантах здійснення підсистема 104 може включати одну або більше установок механічної обробки (наприклад, установки подрібнення, установки перемішування, установки розмелювання, установки стирання, установки дроблення, установки нарізання). У деяких варіантах здійснення підсистема 104 може включати одну або більше установок обробки опроміненням. Установки обробки опроміненням можуть включати джерела заряджених частинок (наприклад, джерела електронних пучків і/або джерела іонів), в яких матеріал опромінюється зарядженими частинками, щоб викликати зміни матеріалу. У деяких варіантах здійснення підсистема 104 може включати одну або більше установок ультразвукової обробки, в яких матеріал опромінюється ультразвуковими хвилями для зміни матеріалу. У деяких варіантах здійснення підсистема 104 може включати одну або більше установок піролізу і/або одну або більше установок хімічної обробки. У деяких варіантах здійснення підсистема 104 може включати одну або більше установок обробки паровим впливом. У деяких варіантах здійснення підсистема 104 може включати одну або більше комбінацій цих установок обробки.

У основному, підсистема 104 може включати будь-яку одну або більше з вищезгаданих установок обробки в будь-якій комбінації. Підсистема 104 в основному встановлюється, щоб забезпечити ініціюючу стадію змін матеріалу, в приготуванні для подальших етапів обробки. У деяких варіантах здійснення підсистема 104 може бути не представлена взагалі, а матеріали можуть переміщуватися безпосередньо з установки зберігання 102 в охолоджувальний трубопровід 106. Фіг. 2 показує варіант здійснення системи обробки матеріалу, яка не включає підсистему обробки 104. Різні компоненти на фіг. 2 обговорювалися вище в зв'язку з фіг. 1, і їх описи не повторюються на даному етапі.

Звертаючись знову до фіг. 1, після того як був оброблений в підсистемі 104, наприклад, шляхом рубання, дроблення, нарізання або шаткування, матеріал переміщується через трубопровід 116 в охолоджувальний трубопровід 106. Установка подачі охолоджувальної рідини 112 подає охолоджувальну рідину (наприклад, рідкий азот і/або охолоджений газоподібний азот, і/або рідкий гелій, і/або охолоджений газоподібний гелій, і/або рідкий аргон і/або охолоджений газоподібний аргон, і/або твердий CO₂, і/або рідке повітря і/або охолоджене газоподібне повітря) в охолоджувальний трубопровід 106 за допомогою трубопроводу 120. Матеріал переміщується через охолоджувальний трубопровід 106 в напрямку, показаному стрілкою 128. Оскільки матеріал рухається через трубопровід 106 (наприклад, на транспортуючому пристрої, такому як конвеєрна стрічка або шнек), то матеріал охолоджується за допомогою теплообміну охолоджувальною рідиною, що подається установкою подачі охолоджувальної рідини 112.

Коли матеріал досягає кінця охолоджувального трубопроводу 106, то матеріал переміщується по трубопроводу 118 у другу підсистему обробки матеріалу 108. У деяких варіантах здійснення установка подачі охолоджувальної рідини 112 подає охолоджувальну рідину через трубопровід 122 у другу підсистему 108, як показано на фіг. 1. У основному, друга підсистема обробки матеріалу 108 може включати одну або більше установок обробки, що розкриваються тут в зв'язку з першою підсистемою обробки 104. Приклади установок обробки включають одну або більше установок обробки, таких як установки подрібнення, дроблення або нарізання, установки обробки опроміненням, установки ультразвукової обробки, установки піролізної обробки, установки парової обробки і установки хімічної обробки. Охолоджувальна рідина може рециркулюватися для подальшого використання в охолоджувальному трубопроводі 106 за допомогою транспортування рідини через трубопровід 124.

Оброблений матеріал після виходу з другої підсистеми обробки 108 транспортується в резервуар для матеріалу 110 за допомогою трубопроводу 126. Одноразово в резервуарі 110 матеріал може піддаватися подальшим етапам обробки, що включають будь-який один або більше додатковим етапам з числа розкритих вище в зв'язку з підсистемами обробки 104 і 108. Альтернативно або в доповнення, оброблений матеріал може піддаватися додаткових етапів обробки, що включають один

або більше процесів з використанням біологічних агентів, таких як ензими і/або мікроорганізми, такі як бактерії і/або дріжджі і різні хімічні реагенти, і хімічні склади, і розчини.

Головним чином способи охолодження, що розкриваються тут, можуть використовуватися з широкою різноманітністю різних технологій обробки біомаси і інших матеріалів. Приклади технологій, які можуть використовуватися зі способами охолодження, що обговорюються тут, розкриваються, наприклад, в наступних патентних заявках: WO 2008/073186 і US, номери заявок 12/417699, 12/417707, 12/417720, 12/417723, 12/417731, 12/417786, 12/417840, 12/417880, 12/417900, 12/417904, 12/429045 і 12/486436. Способи охолодження, що розкриваються, можуть в основному використовуватися перед, протягом і/або після того, як будь-яка з технологій обробки, описаних вище, здійснений.

Будь-які процеси, що розкриваються тут, наприклад, такі як розтирання, можуть в деяких варіантах здійснення бути особливо переважними при застосуванні в поєднанні з одним або більше способами охолодження, наприклад, способи криогенного охолодження. Не бажаючи бути пов'язаними з теорією, вважають, що збільшена крихкість лігноцелюлозного матеріалу, яка є результатом охолодження матеріалу, сприяє, щонайменше частково, розділенню компонентів, наприклад на поверхні. Далі, шляхом збільшення крихкості матеріалів вважається, що технології можуть бути більш ефективними при роздрібненні матеріалу, насправді матеріал (і на прикладі лігнінової фракції матеріалу) може трансформуватися з, гнучкого полімеру, що деформується, в склоподібний матеріал, що не гнеться, який може "розбиватися".

Фіг. 3 відображає приклад варіанту здійснення розмелювальної установки 200, яка може формувати частини однієї з двох або обох підсистем обробки 104 і 108. Розмелювальна установка 200 включає трубопровід 202, за допомогою якого матеріал транспортується. Нерухомі лопаті 204 розташовуються всередині трубопроводу. Оберткові лопаті 206 прикріплюються до розташованого в центрі вала 208. Протягом операції матеріал розмелюється за допомогою ріжучої дії лопатей 204 і 206.

Може використовуватися наявне в продажу обладнання розмелювання заморозкою, подрібнення заморозкою, криорозмелювання і криоподрібнення. Таке обладнання об'єднує охолодження матеріалу з розтиранням матеріалу. Приклади наявних в продажу криоподрібнених пристроїв включають Freezer/Mill 6870, що поставляється SPEX CertiPrep, Metuchen, New Jersey, і пристрої криогенного подрібнення, що поставляються Pulva Corporation, Saxonburg, PA. Інші постачальники включають Air Products, Praxair і Air Liquide. У деяких варіантах здійснення обладнання може включати місця попереднього охолодження, наприклад, охолоджувальний конвеєр, такий як охолоджуваний шнековий екструдер. У деяких випадках рідкий азот розпилюється на матеріал, який повинен охолоджуватися в місці попереднього охолодження. Подрібнення може забезпечуватися, наприклад, зворотно-поступальним рухом штифта або інших елементів. Наприклад, подрібнювальний пристрій може бути штифтовим млином. Головним чином, переважно, щоб температура матеріалу відстежувалася і регулювалася за допомогою подачі і подрібнення.

Подрібнення заморожуванням може об'єднуватися з опроміненням, в цьому випадку опромінення може здійснюватися до, протягом або після подрібнення заморожуванням. У деяких випадках подрібнення заморожуванням може зменшувати кількість опромінення, яка необхідна для зменшення невіддатливості біомасового матеріалу або обробки вуглеводеньмісного матеріалу.

Технології ультразвукової обробки можуть в деяких варіантах здійснення бути особливо переважними при використанні в поєднанні з, наприклад, перед, відразу ж після або протягом способів охолодження, що розкриваються тут. Головним чином ультразвукова обробка матеріалу ефективна при зміні матеріалу завдяки теплу, що подається матеріалу за допомогою механічних хвиль (наприклад, звукових хвиль). Коли використовуються способи охолодження для зниження температури матеріалу, то матеріал стає більш крихким і менш здатним деформуватися під впливом механічних хвиль і/або піддаватися швидкому розширенню завдяки локальному нагріванню. У результаті, ефективність, з якою ультразвукова обробка ефективно змінює матеріал, збільшується.

У деяких варіантах здійснення технології, які використовують опромінення (наприклад, електронні пучки і/або іонні пучки) для обробки матеріалу, можуть бути особливо переважними при використанні в поєднанні з, наприклад, перед, відразу ж після або протягом охолодження матеріалу. Наприклад, в деяких варіантах здійснення матеріал може насамперед опромінюватися (наприклад, в підсистемі 104) перед його охолодженням. Альтернативно, матеріал насамперед може охолоджуватися і потім опромінюватися (наприклад, в підсистемі 108). Доза опромінення може бути, наприклад, від приблизно 0,1 Мрад до 200 Мрад, наприклад, від приблизно 10 Мрад до 100 Мрад або від приблизно 30 Мрад до 90 Мрад. Опромінення може подаватися на єдиному етапі опромінення або множинних етапах опромінення, а матеріал може охолоджуватися між етапами опромінення, якщо бажано. Таке охолодження описується в US, номер заявки 12/417880.

Піддавання матеріалу деяким видам і дозам опромінення може збільшувати крихкість матеріалу. Матеріал може охолоджуватися для зниження його температури і подальшого збільшення його крихкості. Протягом і/або після охолодження матеріалу матеріал може оброблятися (наприклад, за

допомогою розмелювання, подрібнення, нарізання і інших таких технологій), щоб змінювати матеріал при підготовці до подальших етапів обробки, які виробляють корисні продукти. Альтернативно або в доповнення опромінюючий вплив (наприклад, вплив електронних пучків і/або вплив іонних пучків) на матеріал після охолодження матеріалу може також використовуватися, щоб далі змінювати матеріал і/або робити матеріал більш крихким. Коли використовуються і опромінюючий вплив, і охолодження, щоб зробити матеріал більш крихким, то виходи продуктів (наприклад, етанолу і/або інших спиртів) можуть бути значно збільшені, а кількість енергії, необхідної для обробки матеріалу, може бути скорочена.

У деяких варіантах здійснення множинні стадії охолодження і механічної обробки або стадії охолодження, що перемежуються, і нагрівання, наприклад, з або без додаткової механічної або іншої фізичної обробки, можуть використовуватися, щоб обробляти матеріал, наприклад, біомасу. Наприклад, кожна подальша стадія може надалі зменшувати середній розмір частинок біомаси доти, доки не буде досягнутий бажаний середній розмір. Кожна стадія охолодження може бути схожою або відрізнятися (наприклад, система може включати множину схожих охолоджувальних підсистем). У деяких варіантах здійснення система може включати єдину підсистему охолодження, через яку матеріал проходить множину разів. Альтернативно, в деяких варіантах здійснення різні стадії охолодження (наприклад, стадії охолодження, які охолоджують біомасу до різних температур, таких як температури, що поступово знижуються) можуть використовуватися, щоб обробляти матеріал.

Схожим чином в деяких варіантах здійснення множинні стадії механічної обробки можуть використовуватися для обробки біомаси або інших матеріалів, таких як нафтопродукти. Матеріали можуть рециркулюватися через ті ж самі обробляючі установки множину разів, і/або система може множину механічних установок. Установки можуть бути схожими одна на іншу або частина установок може відрізнятися (наприклад, по структурі) одна від іншої.

У основному, широка різноманітність різних охолоджувальних рідин можуть використовуватися для охолодження матеріалу. У варіантах здійснення, що обговорювалися вище, рідкий і/або холодний газоподібний азот використовувався як охолоджувальна рідина. Однак в деяких варіантах здійснення можуть використовуватися одна або більше охолоджувальних рідин, що включають рідкий гелій, рідкий кисень, рідкий водень, рідке повітря, інші такі рідини і їх поєднання. У деяких варіантах здійснення рідини можуть бути газами, а не рідинами, або можуть включати тверді речовини (наприклад, лід, твердий CO_2), змішані з або замість рідин. Наприклад, широка різноманітність охолоджувальних газів (що включають охолоджені інертні гази, охолоджений газоподібний азот, охолоджений газоподібний кисень і охолоджений газоподібний водень) можуть використовуватися замість або разом з рідкими охолоджувальними рідинами.

У деяких варіантах здійснення тверді речовини можуть додаватися до матеріалів, щоб сприяти в обробці матеріалів. Наприклад, твердий CO_2 може додаватися до матеріалів, щоб сприяти в зміні матеріалів в одній або більше установках обробки. Інші тверді речовини, які також можуть використовуватися, включають лід, наприклад. Тверда речовина може також бути твердим елементом, який пізніше видаляється з матеріалу, наприклад, одна або більше кульки, штифти або інші тверді молярні елементи.

Температура, до якої матеріал охолоджується, залежить від ряду чинників, що включають технологію обробки, яка використовується, для зміни матеріалу, і природу матеріалу. У деяких варіантах здійснення, наприклад, матеріал охолоджується до температури меншої, ніж температура склування лігніну, яка приблизно 100° до 170°C , наприклад, близько 120° до 150°C , наприклад, близько 125°C . Коли лігнін охолоджується нижче його температури склування, то він змінюється від м'якого, матеріалу, що деформується, до крихкого склоподібного матеріалу. Крихкий, склоподібний лігнін може легше змінюватися різними процесами, включаючи процеси, розкриті вище. Далі, шляхом охолодження лігніну нижче його температури склування фізична структура лігніну може змінюватися. Зміни в структурі лігніну можуть призводити до внутрішніх напружень в межах матеріалу, де лігнін зв'язаний з целюлозою і/або геміцелюлозою. Ці внутрішні напруження можуть призводити до розшарування і, таким чином, відділюванню лігніну від целюлози і/або геміцелюлози. У деяких здійсненнях матеріал охолоджується нижче температури, при якій матеріал стає крихким ("точка крихкості" матеріалу). Ця точка крихкості конкретного матеріалу може бути виміряна з використанням випробувального обладнання, що є в продажу, наприклад, Benz BPT2100 Brittlepoint Tester, що поставляється Benz Material Testing Instruments, Providence, Rhode Island.

У деяких варіантах здійснення матеріал може охолоджуватися нижче температури склування одного або більше елементів або компонентів в матеріалі, такому як геміцелюлоза. Схожі міркування з тими, які обговорювалися вище в зв'язку з лігніном, також стосуються і геміцелюлози. Зокрема, охолодження геміцелюлози може зробити її більш крихкою, поліпшуючи ефективність подальших етапів обробки. Охолодження може також вносити внутрішні напруження в межах структури біомаси, які можуть призводити до відділення геміцелюлози від інших компонентів (наприклад, целюлози) в матеріалі.

У деяких варіантах здійснення матеріал може охолоджуватися до температури 400 К або менше (наприклад, 380 К або менше, 360 К або менше, 340 К або менше, 320 К або менше, 300 К або менше, 280 К або менше, 260 К або менше, 240 К або менше, 220 К або менше, 200 К або менше, 150 К або менше, 100 К або менше, 80 К або менше, 77 К або менше, 70 К або менше, 50 К або менше). У деяких варіантах здійснення матеріал може охолоджуватися К температури, що менша ніж або дорівнює кімнатній температурі (наприклад, 293 К). У деяких варіантах здійснення матеріал може охолоджуватися приблизно до температури рідкого азоту (наприклад, 77 К) або менше. Охолодження матеріалу до температури меншої, ніж температура рідкого азоту може бути досягнута шляхом використання охолоджувальних рідин з більш низькою точкою кипіння, ніж у рідкого азоту (наприклад, рідкий гелій).

У деяких варіантах здійснення швидкість, при якій матеріал охолоджується, може регулюватися, щоб сприяти в розділенні компонентів матеріалу. Наприклад, шляхом охолодження матеріалу швидко самі низькоенергетичні конфігурації зв'язаних компонентів в біомасі можуть не мати часу для формування. Іншими словами, охолоджений матеріал може бути в енергетичному стані, який не є станом з мінімумом енергії, і може, отже, бути нестабільним і більше охоче змінюватися із застосуванням подальших етапів обробки. У деяких варіантах здійснення, наприклад, швидкість, з якою матеріал охолоджується, дорівнює 1 К/с або більше (наприклад 2 К/с або більше, 3 К/с або більше, 5 К/с або більше, 7,5 К/с або більше, 10 К/с або більше, 15 К/с або більше, 20 К/с або більше, 30 К/с або більше, 40 К/с або більше, 50 К/с або більше, 75 К/с або більше, 100 К/с або більше, або ще більше).

У деяких варіантах здійснення з використанням систем обробки, що розкриваються тут, матеріал може підтримуватися при вибраній температурі і/або в межах вибраного температурного діапазону протягом обробки матеріалу, використовуючи одну або більше різних технологій обробки, що розкриваються тут. Наприклад, матеріал може підтримуватися при температурі 400 К або менше (наприклад, 380 К або менше, 360 К або менше, 340 К або менше, 320 К або менше, 300 К або менше, 280 К або менше, 260 К або менше, 240 К або менше, 220 К або менше, 200 К або менше, 150 К або менше, 100 К або менше, 80 К або менше, 77 К або менше, 70 К або менше, 50 К або менше). У деяких варіантах здійснення матеріал може підтримуватися при або нижче кімнатної температури (наприклад, 293 К). У деяких варіантах здійснення біомаса може підтримуватися при температурі рідкого азоту (наприклад, 77 К) або менше.

У деяких варіантах здійснення матеріал може піддаватися послідовним етапам нагрівання і охолодження, які вибираються, щоб спричинити подальші руйнування взаємозв'язку (наприклад, передбачуваних ковалентних зв'язків) між лігніном і целюлозою і/або геміцелюлозою. Швидка циклічна зміна температури матеріалу може вносити внутрішні напруження в межах матеріалу, які можуть призводити до розділення компонентів біомаси (наприклад, без подальшої обробки або як результат подальших етапів обробки).

У доповнення ряд різних агентів може додаватися до матеріалу перед, протягом і/або йдучи за охолодженням матеріалу. Приклади агентів, які можуть додаватися, включають воду (і, загалом, будь-які сполуки, які розширюються або скорочуються при охолодженні), окиснювальні агенти, відновлювальні агенти, кислоти, основи і матеріали, які скорочуються значно при охолодженні. У основному, агенти, такі як вода, можуть вводитися в один або більше компонентів матеріалу, щоб спричинити розбухання компонентів при гідруванні. Наприклад, коли матеріал, наприклад, біомаса, охолоджується, то вода розширюється і/або скорочується, створюючи періодичні внутрішні напруження в матеріалі, які можуть призвести до розщеплення зв'язків в межах матеріалу, наприклад, між лігніном і целюлозою і/або геміцелюлозою. Інші агенти, які піддаються сублімації (наприклад, діоксид вуглецю), можуть також використовуватися для отримання схожих результатів. Агенти, які сублімують, в основному піддаються значним змінам в молярному об'ємі при фазовому переході. Такі агенти можуть вводитися в матеріал, щоб далі сприяти розділенню компонентів в ньому, коли відбувається відносно швидке розширення і/або скорочення матеріалу в результаті додавання агентів.

Як відмічалось вище, різні хімічні агенти, такі як окиснювальні агенти і/або відновлювальні агенти, і/або кислоти, і/або основи, можуть додаватися до матеріалу. Різні агенти можуть реагувати з матеріалом перед, протягом і/або після охолодження для подальшого сприяння в зміні матеріалу перед формуванням і виділенням продукту. Головним чином, деякі компоненти матеріалу можуть бути стабільними в присутності одного агента, але реагуючими в присутності інших агентів. Наприклад, целюлоза стабільна до основ, але змінюється кислотами. Шляхом введення основ в одну або більше різних підсистем обробки один або більше вибраний компонент(ів) матеріалу, наприклад, лігнін, може селективно змінюватися і відділятися від іншого компонента(ів), наприклад, целюлози і/або геміцелюлози, збільшуючи виходи продуктів, що виробляються з матеріалу. Хімічні агенти можуть додаватися в різні підсистеми обробки у вигляді рідин, в розчинах і/або газів. У деяких варіантах здійснення агенти можуть вводитися в газоподібній формі і можуть конденсуватися в рідині, оскільки матеріал охолоджується.

У деяких варіантах здійснення різні хімічні окиснювальні і/або відновлювальні агенти можуть

додаватися перед, протягом і/або після охолодження, щоб сприяти відділенню щонайменше частини компонентів матеріалу за допомогою хімічних реакцій. Охолодження одне або разом з однією або більше технологіями обробки, розкритими вище, можуть використовуватися, щоб сприяти відділенню, наприклад, лігніну від целюлози і/або геміцелюлози. Це відділення може далі підтримуватися реакцією целюлози, геміцелюлози і/або лігніну з агентами, так, що продукти таких реакцій не зв'язуються повторно так легко. Приклади окиснювальних і відновлювальних агентів включають озон, кисень, повітря, аміак і широку різноманітність інших агентів.

У деяких варіантах здійснення можуть використовуватися множинні етапи охолодження, кожний з яких встановлюється, щоб охолоджувати матеріал до різної температури. Наприклад, на вихідній стадії обробки матеріал може охолоджуватися до вибраної температури і може оброблятися (наприклад, механічно, опромінюючим впливом, ультразвуковою обробкою і/або різними іншими технологіями). Наприклад, на кожній подальшій стадії обробки, оскільки частинки матеріалу можуть ставати все меншими і меншими, то матеріал може охолоджуватися до послідовно більш низьких температур і далі оброблятися, щоб продовжувати зменшувати розмір частинок і/або далі розділяти компоненти матеріалу, такого як біомаса (наприклад, відділяти лігнін від целюлози і/або геміцелюлози), або змінювати структуру.

У основному розкриття не обмежується специфічними системами обробки, що розкриваються вище на фіг. 1. Зокрема, ряд різних способів охолодження може використовуватися для зменшення температури матеріалу перед, протягом і/або після застосування різних технологій обробки. Далі, в основному, широкий ряд різних підсистем охолодження може використовуватися для охолодження матеріалу.

У деяких варіантах здійснення системи обробки, що розкриваються тут, можуть включати роздільну підсистему, яка працює, щоб розділяти різні компоненти матеріалу, після того як матеріал охолоджений і оброблений. Наприклад, коли матеріал обробляється для відділення лігніну від целюлози і/або геміцелюлози, то система обробки може включати роздільну підсистему, встановлену для видалення лігніну, що відділився. Різні способи, що включають способи фізичного розділення, такі як декантування, центрифугування, дистиляція і екстракція, можуть застосовуватися, щоб відділяти компоненти, наприклад, лігнін, від інших компонентів лігноцелюлозного матеріалу або піску від вуглеводнів в нафтоносному піску. Інші способи, які можуть впроваджуватися в розділову підсистему, включають термохімічну обробку, хімічну обробку і обробку опромінюючим впливом.

У деяких варіантах здійснення системи обробки, що розкриваються тут, можуть включати один або більше зволожуючих блоків, щоб вводити різні зволожуючі агенти, зокрема воду і/або інші рідини, такі як диметилсульфоксид, в матеріали. Наприклад, після систем механічної обробки, таких як розмелювальна установка, показана на фіг. 3, система обробки може включати розпилювач, який додає воду і/або інші агенти в матеріал. Розпилювач може створювати дрібнодисперсний туман, який осаджується на поверхнях частинок матеріалу. Якщо матеріал охолоджується протягом або після застосування туману, то туман може заморожуватися на поверхнях частинок, щоб забезпечувати адгезію. Температура матеріалу може піддаватися одному або більше циклам нагрівання-охолодження для подальшого розбухання матеріалу із застосуванням туманом. Далі в деяких варіантах здійснення зміни, наприклад, швидкі зміни в температурі матеріалу, можуть надалі змінювати структуру матеріалу.

У деяких варіантах здійснення можуть використовуватися множинні стадії зволоження. Кожна з множинних зволожуючих стадій може вводити той же самий агент в матеріал, або різні стадії можуть вводити різні агенти. Вибір того, які агенти вводити, залежить від чинників, таких як передбачуване використання матеріалу, фізико-хімічний стан матеріалу і умови на подальших етапах обробки матеріалу.

Системи і способи збільшення зволоження матеріалів перед, протягом і після обробки розкриваються, наприклад, в US, номер заявки 12/417880, розкриття якого включається тут посиланням.

У деяких варіантах здійснення після того як матеріал оброблений з використанням способів, що розкриваються тут, оброблені матеріали можуть піддаватися додатковим етапам обробки. Зокрема, оброблений матеріал може контактувати з біологічними агентами, такими як ензими, і/або з мікроорганізмами, такими як дріжджі (наприклад, *P. Stipitis*) і/або бактерії, щоб виділяти ряд корисних продуктів з оброблених матеріалів, включаючи продукти, такі як водень, спирти (наприклад, етанол і/або бутанол), органічні кислоти (наприклад, оцтова кислота), вуглеводні, побічні продукти (наприклад, білки) або суміші будь-яких з них. Прийнятні біологічні агенти і мікроорганізми для подальшої обробки матеріалу розкриваються, наприклад, в WO 2008/073186.

Наприклад, в деяких варіантах здійснення технології, що описуються тут, використовуються, щоб відділити і видалити лігнін від лігноцелюлозного матеріалу, а потім целюлозні компоненти, що залишилися, оцукрюються, наприклад, з використанням ензиму. Видалення лігніну зменшує несприятливість матеріалу, роблячи можливою конверсію целюлози в цукри, які можуть потім ферментувати для отримання спиртів.

Приклади

Різні зразки целюлозних матеріалів випробовували у колбах, що струшуються, застосовуючи P. Stipitis NRRL Y-7124 і стандартне поживне середовище середнього складу при різних рівнях. Концентрацію етанолу вимірювали з плином часу для кожної з колб. Як відмічається нижче (див. умовні позначення до таблиці 1), целюлозні зразки отримували зі скошеної трави (CG). Деякі зразки подрібнювали заморожуванням (FG), використовуючи SPEX Certiprep(R) Freezer/Mill 6870. Умови подрібнення заморожуванням були наступними: 4 хв попереднього охолодження, за яким йшли три цикли по 10 хвилин часу обробки і 2 хвилини часу охолодження з частотою подрібнення 15 Гц. Деякі із зразків опромінювали без подрібнення заморожуванням, тоді як інші опромінювали після подрібнення заморожуванням. Опромінення здійснювали, використовуючи електронні пучки. Дозу опромінення вказують числом після "CG" разом з 0,2 Е, що означає 0,2 Мрад, 0,4 Е, що означає 0,4 Мрад, і т. д. Коли доза опромінення була 10 Мрад або менше, то вона подавалася одиничною подачею. Коли доза опромінення була більшою ніж 10 Мрад, то вона подавалася множинними подачами 10 Мрад (наприклад, 50 Мрад=5×10 Мрад) з інтервалами в 1 хвилину між подачами, щоб дозволити матеріалу охолотитися до температури навколишнього середовища.

Використовувані реагенти

Компонент середовища	Виробник	Посилання №	Лот №
Сечовина	ScholAR Chemistry	9472706	AD-7284-43
Дріжджова азотиста основа	Becton Dickinson	291940	7128171
Ксилоза (>98%)	Becton Dickinson	211677	4303198
Глюкоза (>99.9%)	Alfa Aesar	A10643	10131481
	Fisher	BP-350-1, 50-99-7	030064, 030439
УМ бульйон	Becton Dickinson	271120	6278265
Novozyme® 188*	Novozymes	Sigma C6105	018K0735, 058K1144
Cellulast 1, 5 FG	Novozymes	Sigma C2730	077K0735, 058K1144
Optimash™ TBG enzyme**	Genencor®	N/A	1600925859

* Cellobiase from *Aspergillus niger*

** β-glucanase EC 3.2.1.6.

Приготування банку клітин і підготовка посівної колби

Щоб зберегти первинну культуру, був приготований робочий банк клітин кожної культури. Робочий банк клітин P. Stipitis NRRL Y-7124 готували з регідратованої ліофілізованої культури, отриманої з ARS Culture Collection. Кріопробірки, що містять P. Stipitis в 15 % v/v гліцерину, зберігали при -75 °C.

Для підготовки посівної колби частину розмороженого матеріалу робочого банку клітин наносили штрихом на бульйон дріжджів і плісняви (УМ)+20 г/л агару (рН 5,0) і інкубували при 30 °C два дні. Чашки витримували два дні при 4 °C перед використанням. Одну колонію з дріжджів, плісняви, агару використали, щоб інокулювати конічну колбу Ерленмеєра місткістю 250 мл, що містить 100 мл стерильного бульйону (40 г/л глюкози, 1,7 г/л дріжджової азотистих основи, 2,27 г/л сечовини, 6,5 г/л пептону, 40 г/л ксилози, рН 5,0) і інкубували 24 години при 25 °C і 150 об/хв. Після 23 часів росту зразок брали і аналізували на оптичну щільність (ОЩ 600 нм в УФ-спектрофотометрі), загальну кількість клітин і чистоту (фарбування по Граму). Спираючись на ці результати, колби з ОЩ від 6 до 11 і кількістю клітин від 2 К 6×10⁸ клітин/мл використовували, щоб інокулювати тестові колби. Один мл вмісту посівної колби додавали до 100 мл тестових колб (1 % v/v).

Тестові колби

Тестові колби були конічними колбами Ерленмеєра місткістю 250 мл, що містять 100 мл бульйону.

Тестові колби містили стандартне поживне середовище (1,7 г/л дріжджової азотистої основи, 2,27 г/л сечовини, 6,56 г/л пептону, рН 5,0). Було три серії контрольних колб, оскільки випробування проводили протягом тритижневого інтервалу часу і контрольні колби аналізували для кожного тижня випробувань.

Тривалість активності була наступною. Лігноцелюлозний зразок (7,77 г) об'єднували зі 100 мл стерильного бульйону в стерильній колбі місткістю 250 мл і дозволяли просочуватися 14 годин при кімнатній температурі. Після просочення рН вмісту колби встановлювали до 5,0 1N NaOH. Як тільки рН був встановлений, додавали 3,98 мл Celluclast 1,5 FG, 0,77 мл Novozyme® 188 і 0,77 мл Optimash™ TBG, і колби інкубували при 50 °C 21 годину.

Після ензимної обробки рН вмісту колби встановлювали до 5,5, 6,0 або 6,25. Після встановлення рН колби інокулювали 1 мл P. Stipitis вмісту посівної колби і інкубували 96 годин при 25 °C і 125 об/хв.

Три контрольні колби (дві позитивні, одна негативна) інокулювали кожний тиждень, усього дев'ять. Дві позитивні контрольні колби містили цукор. Одна містила 80 г/л цукру (40 г/л глюкози і 40 г/л ксилози), інша містила 30 г цукру (15 г/л глюкози і 15 г/л ксилози). У негативну контрольну колбу не додавали цукру.

Одна серія колб (всього 5) містила тільки кsilозний бульйон (40 г/л ксилози, 1,7 г/л дріжджової азотистої основи, 2,27 г/л сечовини, 6,56 г/л пептону) при рН 4,5, 5,0, 5,5, 6,0, 6,5. Колби інкубували при 125 об/хв і 25 °C після інокуляції 1 мл P. Stipitis.

Друга серія колб (всього 5) містила тільки кsilозний бульйон (40 г/л ксилози, 1,7 г/л дріжджової азотистої основи, 2,27 г/л сечовини, 6,56 г/л пептону) при рН 4,5, 5,0, 5,5, 6,0, 6,5. Колби інкубували при 250 об/хв і 25 °C після інокуляції 1 мл P. Stipitis.

Протягом тижня 1 зразки CG0.4E і CG0.4E-FG4102315 випробовували в колбах при рН 5,5. Однак протокол досвіду показував, що вони повинні випробовуватися і при 5,5 і 6,0. Отже, обидва зразки випробовувалися при рН 5,5 і 6,0 на тижні 2 експерименту (колби 28 по 31).

Аналізи

Всього 8 зразків відбирали від кожної колби при 0, 12, 24, 36, 48, 60, 72 і 96 годинах після інокуляції і аналізували на концентрації глюкозу, етанолу і ксилози, використовуючи YSI біохімічний аналізатор (YSI, Interscience). Зразки центрифугували 20 хвилин при 14000 об/хв, і супернатант зберігали при -20 °C. Стандарт аналізували щодня, щоб пересвідчитися в тому, що цілісність мембрани підтримувалася.

Кількість клітин кожної посівної колби аналізували для того, щоб визначити вихідну концентрацію клітин у випробувальних колбах. Один зразок при 72 годинах інкубування відбирали з кожної колби, що аналізується на кількість клітин. Відповідним чином розбавлені зразки змішували з 0,05 % трипановим синім і завантажували в гемоцитометр Нейбауера. Клітини підраховували при 40 кратному збільшенні.

Рівень рН кожної колби вимірювали при 0, 12, 24, 36, 48, 60, 72 і 96 годинах.

Результати

Число клітин в посівних колбах проаналізували. Протягом тижня 1 (колби 1 по 27) концентрація клітин посівної колби була $5,03 \times 10^8$ клітин/мл. Отже, початкова концентрація клітин в тестових колбах була $5,03 \times 10^6$ клітин/мл. Протягом тижня 2 (колби 28 по 64) концентрація клітин посівної колби була $6,38 \times 10^8$ клітин/мл. Отже, початкова концентрація клітин в тестових колбах була $6,38 \times 10^6$ клітин/мл. Протягом тижня 3 (колби 65 по 105) число клітин в посівній колбі було $5,93 \times 10^8$ клітин/мл. Отже, початкова концентрація клітин в тестових колбах була $5,93 \times 10^6$ клітин/мл.

Концентрація етанолу в кожній з колб протягом інкубування перераховується в таблиці 1 нижче:

Таблиця 1

Умовні позначення: «CG» = скошена трава; «FG» = подрібнення заморозуванням; 0. xE = опромінені 0, x Мрад опроміненням з використанням електронного пучка.

Колба №	Зразок №	Початковий pH	Концентрація етанолу (г/л) при часі інкубування (год)							
			0	12	24	36	48	60	72	96
1	CG	5.5	0.10	0.14	0.16	0.05	0.03	0.04	0.05	0.07
2	CG	6.0	0.12	0.21	0.24	0.19	0.14	0.09	0.08	0.07
3	CG-FG	5.5	0.10	1.35	4.34	4.31	5.75	5.98	5.54	3.32
4	CG-FG	6.0	0.10	1.44	4.33	4.12	6.59	6.46	5.71	3.61
5	CG0.2E	5.5	0.10	0.21	0.21	0.07	0.04	0.17	1.25	0.08
6	CG0.2E-FG	5.5	0.10	1.24	4.42	3.85	5.82	6.05	5.52	3.03
7	CG0.4E	5.5	0.10	0.88	2.13	2.80	3.95	3.47	2.54	0.33
8	CG0.4E-FG	5.5	0.09	1.33	4.38	4.38	5.47	5.76	5.92	3.83
9	CG0.6E	5.5	0.11	1.06	1.98	2.67	2.94	0.91	1.13	0.11
10	CG0.6E-FG	5.5	0.10	1.33	4.53	4.63	5.94	6.22	6.33	4.09
11	CG0.8E	5.5	0.10	0.60	2.28	2.75	4.55	3.99	2.07	0.12
12	CG0.8E-FG	5.5	0.10	0.83	4.36	4.44	5.62	5.91	5.43	3.35
13	CG2E	5.5	0.10	0.61	2.23	2.72	3.79	2.33	0.06	0.08
14	CG2E-FG	5.5	0.1	1.13	4.39	4.51	5.74	6.20	6.12	3.91
15	CG4E	5.5	0.10	0.66	2.37	2.78	3.96	3.56	2.04	0.12
16	CG4E-FG	5.5	0.09	1.16	4.75	4.45	5.61	5.94	6.33	4.04
17	CG6E	5.5	0.10	0.62	2.45	2.74	4.26	4.36	3.04	0.20
18	CG6E-FG	5.5	0.00	1.17	4.66	4.38	5.77	6.06	6.27	4.26
19	CG8E	5.5	0.10	0.77	2.18	2.26	2.36	2.33	2.10	1.32
20	CG8E-FG	5.5	0.11	1.05	4.78	4.79	5.70	6.25	6.23	3.81
21	CG10E	5.5	0.12	0.70	2.28	2.62	3.88	4.04	2.82	0.14
22	CG10E	6.0	0.11	0.64	2.21	2.20	3.24	3.84	3.13	1.02
23	CG10E-FG	5.5	0.11	0.99	4.81	4.92	5.71	6.25	6.03	3.98
24	CG10E-FG	6.0	0.10	1.28	4.85	5.12	6.58	6.88	6.46	3.90
25	Контрольний (80 г рістк. цукру)	5.0	0.04	0.89	6.95	9.57	11.10	11.90	12.40	11.90
26	Контрольний (30 г цукру)	5.0	0.06	1.54	6.09	6.54	7.63	8.11	8.17	6.91

27	Контрольный (без цукру)	5.0	0.06	0.01	0.00	0.00	0.00	0.16	0.00	0.04
28	CG0.4E	5.5	0.09	0.12	0.15	0.11	0.15	0.07	0.84	0.05
29	CG0.4E	6.0	0.08	0.30	1.51	1.55	1.92	3.06	2.59	1.18
30	CG0.4E- FG	5.5	0.15	0.49	4.14	4.78	5.27	5.87	5.44	3.73
31	CG0.4E- FG	6.0	0.14	0.58	4.38	5.13	6.09	5.69	5.22	3.53
32	CG20E	5.5	0.18	0.27	2.55	2.70	2.71	3.19	4.14	2.56
33	CG20E- FG	5.5	0.14	0.40	4.98	5.89	5.46	5.36	5.58	3.84
34	CG30E	5.5	0.12	0.19	2.75	3.27	3.19	2.67	3.07	2.18
35	CG30E- FG	5.5	0.15	0.30	5.24	6.33	6.08	5.83	6.12	4.91
36	CG40E	5.5	0.14	0.18	3.18	4.26	4.00	3.20	3.55	2.90
37	CG40E- FG	5.5	0.14	0.30	5.62	6.50	6.99	6.74	6.91	5.37
38	CG50E	5.5	0.17	0.22	3.06	4.33	4.27	3.97	3.60	3.38
39	CG50E	6.0	0.17	0.37	4.47	4.62	5.11	4.93	5.13	3.60
40	CG50E- FG	5.5	0.17	0.27	5.77	7.93	7.58	6.95	6.92	5.90
41	CG50E- FG	6.0	0.16	0.34	6.23	7.70	7.13	5.94	5.81	4.25
42	CG60E	5.5	0.14	0.18	4.24	5.76	5.99	5.58	5.56	4.33
43	CG60E- FG	5.5	0.13	0.25	6.01	8.36	8.92	8.42	8.47	7.63
44	CG70E	5.5	0.15	0.17	6.61	6.40	6.63	6.41	6.33	5.57
45	CG70E- FG	5.5	0.13	0.20	4.52	8.98	9.25	8.75	8.68	7.44
46	CG80E	5.5	0.13	0.18	5.13	7.20	6.93	6.69	7.12	5.88
47	CG80E- FG	5.5	0.14	0.20	6.96	9.58	10.20	9.54	9.03	8.52
48	CG90E	5.5	0.14	0.16	5.10	7.34	7.69	7.07	7.40	6.83
49	CG90E- FG	5.5	0.15	0.21	7.03	9.42	11.50	11.00	9.79	8.90
50	CG100E	5.5	0.18	0.20	5.84	8.05	8.99	8.52	8.32	7.14
51	CG100E	6.0	0.15	0.24	6.46	9.03	8.73	8.75	8.38	5.94
52	CG100E	6.25	0.16	0.18	6.45	9.13	8.88	8.21	7.78	6.56
53	CG100E- FG	5.5	0.13	0.14	7.30	8.87	10.90	10.20	10.40	9.28

54	CG100E-FG	6.0	0.13	0.24	7.30	10.40	10.50	10.10	9.73	8.43
55	CG100E-FG	6.25	0.13	0.19	7.33	10.50	10.70	10.60	10.00	8.94
56	CG110E	5.5	0.16	0.12	6.19	7.95	9.65	8.60	8.66	7.94
57	CG110E	6.0	0.19	0.22	6.35	8.76	9.26	8.70	8.21	7.12
58	CG110E-FG	5.5	0.15	0.14	7.06	8.80	10.40	10.10	9.74	8.88
59	CG110E-FG	6.0	0.14	0.19	7.70	10.50	11.60	10.90	10.00	8.57
60	CG120E	5.5	0.19	0.14	6.45	7.83	9.88	9.79	8.91	8.11
61	CG120E-FG	5.5	0.15	0.13	7.35	9.02	10.60	10.70	10.00	8.88
62	Контрольный (80 г цукру)	5.0	0.10	0.54	5.22	8.46	9.85	10.90	11.90	12.50
63	Контрольный (30 г цукру)	5.0	0.09	0.97	5.79	7.07	8.41	8.63	8.82	4.50
64	Контрольный (без цукру)	5.0	0.07	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
65	CG130E	5.5	0.10	0.19	6.71	8.15	9.88	9.13	9.16	9.15
66	CG130E	6.0	0.11	0.28	6.62	9.15	9.86	9.27	9.20	8.52
67	CG130E-FG	5.5	0.11	0.20	7.42	8.72	10.50	10.50	10.10	9.45
68	CG130E-FG	6.0	0.11	0.25	7.08	9.72	10.30	10.50	9.87	8.95
69	CG140E	5.5	0.11	0.16	6.27	7.43	9.27	9.23	9.03	8.82
70	CG140E	6.0	0.09	0.22	6.34	7.90	9.44	8.94	8.88	8.17
71	CG140E-FG	5.5	0.10	0.17	7.08	8.22	9.88	10.10	9.88	8.80
72	CG140E-FG	6.0	0.10	0.30	7.21	9.50	10.30	10.20	9.64	8.72
73	CG150E	5.5	0.10	0.16	6.04	7.65	9.00	8.96	9.20	9.14
74	CG150E	6.0	0.9	0.21	6.89	8.80	9.92	9.90	9.69	8.62
75	CG150E	6.25	0.12	0.23	6.29	8.91	9.66	7.52	9.29	8.38
76	CG150E-FG	5.5	0.10	0.18	5.86	8.36	9.73	9.41	9.31	8.87
77	CG150E-FG	6.0	0.10	0.27	7.05	9.63	9.81	9.76	9.26	8.31

78	CG150E-FG	6.25	0.06	0.28	6.89	8.86	8.90	9.95	7.52	5.97
79	CG160E	5.5	0.10	0.12	6.02	7.55	8.99	8.70	8.62	7.92
80	CG160E-FG	6.0	0.10	0.20	6.92	9.11	9.84	10.10	9.53	8.58
81	CG170E	5.5	0.10	0.14	4.89	7.39	8.60	9.49	8.68	7.59
82	CG170E-FG	6.0	0.11	0.19	7.18	8.66	10.10	9.49	9.16	7.99
83	CG180E	5.5	0.11	0.15	6.27	7.37	8.65	9.58	8.38	7.95
84	CG180E-FG	6.0	0.11	0.22	7.00	8.69	9.22	8.98	8.84	7.85
85	CG190E	5.5	0.01	0.15	5.12	6.92	8.00	9.50	8.65	8.37
86	CG190E-FG	6.0	0.09	0.17	6.66	7.92	9.12	8.87	8.75	8.03
87	CG200E	5.5	0.10	0.15	5.75	7.12	8.68	9.05	7.99	7.55
88	CG200E	6.0	0.08	0.16	6.38	8.80	8.92	8.57	8.30	6.98
89	CG200E	6.25	0.10	0.22	6.28	8.17	8.55	8.67	8.30	7.84
90	CG200E-FG	5.5	0.01	0.16	5.54	7.47	8.69	8.50	8.32	7.67
91	CG200E-FG	6.0	0.11	0.21	5.69	7.78	8.90	8.75	8.44	7.40
92	CG200E-FG	6.25	0.11	0.19	6.29	8.30	9.37	9.08	7.93	7.31
93	Контрольний (80 г цукру)	5.0	0.02	0.50	4.25	6.81	7.75	8.90	8.72	9.46
94	Контрольний (30 г цукру)	5.0	0.04	0.59	4.49	5.29	6.19	8.60	5.81	5.72
95	Контрольний (без цукру)	5.0	0.04	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
96	Без зразка, лише ксцелозний бульйон	4.5	0.03	0.28	2.07	3.82	4.37	5.44	6.41	6.72
97		5.0	0.04	0.27	2.63	4.15	7.42	8.16	8.63	9.13
98		5.5	0.04	0.34	2.94	5.00	5.96	7.96	8.77	9.39
99		6.0	0.04	0.29	2.27	5.05	6.29	7.33	8.27	8.36
100	Без зразка, лише ксцелозний бульйон	6.5	0.04	0.28	1.59	4.40	5.72	5.61	6.93	6.21
101		4.5	0.02	0.18	1.50	2.13	1.91	2.37	1.99	0.23
102		5.0	0.04	0.13	1.62	2.72	2.76	2.36	2.45	1.45
103		5.5	0.04	0.12	0.99	2.31	1.62	1.52	1.41	0.06
104	Без зразка, лише ксцелозний бульйон	6.0	0.04	0.09	0.87	1.77	1.90	2.03	1.66	0.09
105		6.5	0.04	0.13	1.17	2.54	2.66	2.69	2.08	0.89

Як визначається даними в таблиці 1, вихід етанолу, в основному, збільшувався зі зростанням дози опромінення аж до 90 Мрад, після якого вихід вирівнювався при підвищених дозах. Для заданої дози опромінення і рН вихід був в основному значно вищим, коли трава також подрібнювалася заморожуванням. Для трави, яка не опромінювалася або отримувала тільки низьку дозу опромінення, виходи були помітно вищими, якщо трава подрібнювалася заморожуванням.

Інші варіанти здійснення

Способи охолодження і обробки, що розкриваються тут, можуть також використовуватися для обробки інших видів матеріалів, таких як вуглеводеньмісні матеріали (наприклад, нафтовмісні матеріали). Різні види нафтовмісних матеріалів, включаючи важкі і легкі сирі нафти, природний газ, нафтоносні піски, горючий сланець, бітумінозні піски, бітум, вугілля і/або різні вуглеводневі суміші, можуть охолоджуватися і оброблятися із застосуванням способів, що розкриваються тут, щоб сприяти розділенню різних компонентів матеріалу і регулювати температуру протягом процесів переробки, конверсії і очищення, таких як крекінг, риформінг (каталітичний і некаталітичний), дистиляція і каталітична конверсія для поліпшення ефективності і зменшення витрат таких процесів.

У деяких варіантах здійснення способи, що розкриваються тут, можуть використовуватися, щоб виділяти і/або відділяти вуглеводеньмісні матеріали з матеріалів, таких як нафтоносні піски, горючий сланець і бітумінозні піски. Способи можуть використовуватися, наприклад, для відділення нафтовмісного матеріалу від піску, породи і інших неорганічних і органічних речовин.

У наступних розділах розкриваються різні етапи нафтопереробки, головним чином, може використовуватися охолодження одне або в поєднанні з будь-якими технологіями обробки, що розкриваються тут, щоб поліпшити ефективність цих різних етапів обробки.

Сирі нафті звичайно включають велике число різних вуглеводневих сполук, починаючи від відносно легких, летких, низькомолекулярної ваги вуглеводнів до важких, густих, високов'язких фракцій (наприклад, важка нафта, бітум) високої молекулярної ваги. Важкі сирі нафті звичайно містять більше сірки і/або азоту і/або металів відносно більш легких, більш солодких нафт, таких як Техаська Середня нафта, яка торгується на Нью-Йоркської товарній біржі. Головним чином, солодкі нафти включають відносно низькі кількості сірковмісних компонентів; сірчисті нафти містять великі кількості сірковмісних сполук. Прості нафтопереробні заводи в основному призначені для обробки солодких нафт, тоді як для переробки важких сірчистих нафт потрібні нафтопереробні заводи більш складної глибокої конверсії.

Велику кількість різних видів вуглеводнів (і інших) в сирій нафті звичайно створюють відносно тонко збалансовану колоїдну розчинну систему. Коли деякі властивості сирої нафти змінюються (наприклад, температура, тиск і/або склад), то баланс розчинності дестабілізуватиметься, змушуючи джерело однофазної сирої нафти змінюватися в багатofазну багатокomпонентну суміш (яка може включати одну або більше газову, рідку або тверду фази). При кімнатній температурі і тиску різні компоненти сирої нафти розрізняються по фізичних станах. Наприклад, більш легкі вуглеводні (наприклад, метан, етан, пропан, бутан) є газами при кімнатній температурі і тиску. Компоненти проміжної молекулярної ваги (наприклад, пентан, гексан, октан, бензин, гас і дизельне паливо) є рідинами при цих умовах. Важкі фракції (наприклад, гудрон, парафін) є твердими речовинами при стандартній температурі і тиску. Завдяки цьому ряду фізичних станів звичайні нафтопереробні заводи звичайно переробляють сирі нафту при підвищених температурах і/або тиску, щоб гарантувати, що більшість (або всі) вуглеводневі фракції в сирій нафті є або рідинами, або газами.

Переробка сирої нафти включає процеси, які відділяють різні вуглеводні і інші компоненти в нафті і в деяких випадках перетворюють деякі вуглеводні в інші види вуглеводнів за допомогою внутрішньомолекулярного перегрупування (наприклад, хімічними реакціями, які розривають зв'язки). У деяких варіантах здійснення першим етапом переробного процесу є етап водного промивання для видалення розчинних компонентів, таких як солі, з сирої нафти. Звичайно промита сира нафта потім спрямовується в піч для попереднього нагрівання. Як обговорювалося вище, сира нафта може включати велику кількість різних компонентів з різною в'язкістю; деякі компоненти можуть навіть бути твердими при кімнатній температурі. Шляхом нагрівання сирої нафти компоненти суміші можуть перетворюватися в суміш, яка може перетікати з однієї системи обробки в іншу (і з одного кінця обробляючої системи в іншій) протягом переробки.

Заздалегідь нагріта нафта потім подається в дистиляційну вежу, де фракції різних компонентів в суміші сирої нафти зустрічаються з нагріванням в дистиляційній колоні. Кількість теплової енергії, що подається в суміш сирої нафти в дистиляційному процесі, залежить частково від складу нафти, в основному, однак, значна частина енергії витрачається на нагрівання сирої нафти протягом дистиляції, охолодження дистилятів, створення підвищеного тиску дистиляційної колоні і в інших таких етапах. У певних межах деякі нафтопереробні заводи здатні реконфігуруватися, щоб переробляти відмінні джерела сирої нафти і продукти. У основному, однак, завдяки відносно спеціалізованим переробним пристроям, здатність нафтопереробних заводів переробляти джерела сирої нафти, що значно розрізняються, обмежена.

У деяких варіантах здійснення попередня обробка джерел сирої нафти з використанням способів, що розкриваються тут, включаючи один або більше етапів охолодження, можуть підвищувати здатність переробних пристроїв - приймати сирі нафті, маючи різні склади. Наприклад, різні фізичні і/або хімічні властивості суміші сирої нафти можуть змінюватися: більше легкі по молекулярній вазі компоненти з більш низькою в'язкістю можуть вироблятися з більш важких компонентів з більш високою в'язкістю, а деякі компоненти можуть ізомеризуватися. Знову сформовані ізомери можуть мати більше низьку в'язкість, ніж компоненти, з яких вони формуються. Більш легкі по молекулярній вазі компоненти і/або ізомери з більш низькою в'язкістю можуть потім вводитися на нафтопереробний завод, дозволяючи переробляти джерело сирої нафти, тоді як спочатку воно не підходило для переробки.

У основному, різні компоненти сирої нафти розганяються при різних температурних діапазонах, відповідно різним вертикальним висотам дистиляційної колоні. Звичайно, наприклад, нафтопереробна дистиляційна колона буде включати потоки продуктів при великій кількості різних температурних погонних діапазонів, з компонентами з самої низькою точкою кипіння (і, в основному, найменшою молекулярною вагою), що відводяться з верху колоні, з компонентами з самою високою точкою кипіння, самою важкою молекулярною вагою, що відводяться з більш низьких рівнів колоні. Як приклад легкі дистиляти, що виділяються з верхніх ділянок колоні, звичайно включають один або більше авіаційних бензинів, моторний бензин, нафту, гас і очищені масла. Проміжні дистиляти, що видаляються з середньої ділянки колоні, можуть включати один або більше газойлів, важких топкових мазутів і дизельне паливо. Важкі дистиляти, які в основному виділяються з більш низьких рівнів колоні, можуть включати мастильне масло, змазку, важкі масла, парафін і крекінг-сировину. Залишки, що залишаються в кубі, можуть включати різні висококиплячі компоненти, такі як мастильне масло,

мазут, нафтовий вазелін, дорожній бітум, гудрон, нафтовий кокс. З колони можуть також виділятися деякі інші продукти, що включають природний газ (який може далі перероблятися і/або оброблятися для отримання компонентів, таких як паливне масло, газовий бензин, зріджений нафтовий газ, газова сажа і інші нафтопродукти), різні побічні продукти (що включають, наприклад, добрива, аміак і сірчану кислоту).

Головним чином, обробка сирової нафти і/або її компонентів, з використанням способів, що розкриваються тут, може використовуватися, щоб змінювати молекулярні маси, хімічні структури, в'язкості, розчинності, густини, тиск насичених пар і інші фізичні властивості матеріалів, що обробляються. У основному велика кількість різних регламентів обробки може здійснюватися згідно зі складом і фізичними властивостями вихідної сировини.

Перед і/або після дистиляції на нафтопереробному заводі сира нафта і/або її компоненти можуть піддаватися ряду інших переробних процесів для очищення компонентів і/або перетворення компонентів в інші компоненти.

(I) Каталітичний крекінг

Каталітичний крекінг широко застосовується нафтопереробним процесом, в якому важкі масла піддаються нагріванню і тиску в присутності каталізатора, щоб промотувати крекінг (наприклад, конверсію до продуктів більше низької молекулярної ваги). Спочатку крекінг здійснювався термічно, але каталітичний крекінг значною мірою замінив термічний крекінг завдяки більш високому виходу бензину (з більш високим октановим числом) і більш низьким виходом мазуту і легких газів. Більшість процесів каталітичного крекінгу можуть класифікуватися як процеси або з рухомим шаром, або псевдозрідженим шаром; з псевдозрідженим шаром є більш поширеним. Протікання процесу в основному наступне. Важка вихідна сировина контактує з каталізатором або в лінії напірного стояка, або в реакторі. Протягом реакції крекінгу утворення коксу на поверхні каталізатора все більше дезактивує каталізатор. Каталізатор і вуглеводневі пари піддають механічному розділенню, і масло, що залишається на каталізаторі, видаляють відгонкою пором. Каталізатор потім входить в регенератор, де він реактивується дбайливим випалюванням коксових відкладень в повітрі. Вуглеводневі пари спрямовують в ректифікаційну колону для розділення на потоки продуктів при характерних межах кипіння.

Більш старі крекінг-установки (наприклад, 1965 і до) звичайно конструювалися з дискретним щільнофазним псевдозрідженим каталізаторним шаром в корпусі реактора і працювали так, що більша частина крекінгу відбувалася в реакторному шарі. Надлишок крекінгу регулювався шляхом варіювання глибини реакторного шару (наприклад, часом) і температурою. Впровадження більш реакційних цеолітних каталізаторів призвело до поліпшених модернізованих конструкцій реактора, в яких реактор працює як сепаратор, щоб відділяти каталізатор і вуглеводневі пари, а процес крекінгу регулюється шляхом прискорення регенованого каталізатора до конкретної швидкості в ліфті-реакторі перед введенням його в стояк і уприскуванням вихідної сировини в стояк.

Способи, що розкриваються тут, можуть використовуватися перед, протягом і/або після каталітичного крекінгу для обробки компонентів сирової нафти. Зокрема, способи, що розкриваються тут, можуть використовуватися для попередньої обробки вихідної сировини перед уприскуванням в стояк, для обробки вуглеводнів (включаючи вуглеводневі пари) протягом крекінгу і/або для обробки продуктів процесу каталітичного крекінгу.

Каталізатори крекінгу звичайно включають матеріали, такі як кислотно-оброблені природні алюмосилікати, аморфні синтетичні силікоалюмінієві комбінації і кристалічні синтетичні силікоалюмінієві каталізатори (наприклад, цеоліти). Протягом процесу каталітичного крекінгу компоненти сирової нафти можуть опромінюватися іонами з одного або більше іонних пучків для збільшення ефективності цих каталізаторів. Наприклад, компоненти сирової нафти можуть піддаватися впливу одного або більше різних видів металевих іонів, які поліпшують активність каталізатора, беручи участь в каталітичних реакціях. Альтернативно або в доповнення компоненти сирової нафти можуть піддаватися впливу іонів, які видаляють каталітичні отрути, такі як сполуки азоту, залізо, нікель, ванадій і мідь, щоб гарантувати, що ефективність каталізатора залишиться високою. Більше того, іони можуть реагувати з коксом, який формується на поверхнях каталізатора, щоб видаляти кокс (наприклад, процесами, такими як напilenня і/або за допомогою хімічних реакцій) або протягом крекінгу, або регенерації каталізатора.

(II) Алкілування

У нафтовій термінології алкіловані належить до реакції олефінів низької молекулярної ваги з ізопарафінами (наприклад, ізобутаном) для формування ізопарафінів більш високої молекулярної ваги. Алкілування може відбуватися при високих температурі і тиску без каталізаторів, але промислова реалізація звичайно включає низькотемпературне алкілування в присутності або сіркокислотного, або фтористоводневокислотного каталізатора. Сірчано-кислотні процеси в основному більш чутливі до температури, ніж процеси на основі фтористоводневої кислоти, і використовується обережність, щоб мінімізувати окисно-відновлювальні реакції, які призводять до формування бітумів і діоксиду сірки. У обох процесах об'єм використовуваної кислоти звичайно приблизно дорівнює

завантаженню рідкого вуглеводню, а в реакційній ємності створюється підвищений тиск, щоб підтримувати вуглеводні і кислоти в рідкому стані. Час контактування в основному від приблизно 10 до 40 хв з перемішуванням для сприяння контакту між кислотною і вуглеводневою фазами. Якщо концентрація кислоти падає нижче 88 % по вазі сірчаної кислоти або фтористоводневої кислоти, то може відбуватися надмірна полімеризація в реакційних продуктах. Використання великих об'ємів сильних кислот робить процеси алкілювання таким, що дорого коштують, і потенційно небезпечними. Способи, що розкриваються тут, можуть використовуватися перед, протягом і/або після алкілювання для обробки компонентів сирової нафти.

(III) Каталітичний риформінг і ізомеризація

У процесах каталітичного риформінгу вуглеводнева молекулярна структура перегрупується, щоб сформувати більш високооктанові ароматичні сполуки для отримання бензину, відбувається відносно невеликий ступінь крекінгу. Каталітичний риформінг насамперед підвищує октан в моторному бензині.

Звичайною вихідною сировиною для установок каталітичного риформінгу є важка прямогінна нафта і важка гідрокрекована нафта, яка включає парафіни, олефіни, нафтени і ароматичні сполуки. Парафіни і нафтени піддаються двом типам реакцій протягом конверсії в більш високооктанові компоненти: циклізація і ізомеризація. Звичайно парафіни ізомеризуються і перетворюються до деякої міри в нафтени. Нафтени послідовно перетворюються в ароматичні сполуки. Олефіни насичуються для формування парафінів, які потім реагують, як указано вище. Ароматичні сполуки практично не змінюються.

Протягом риформінгу головними реакціями, які призводять до формування ароматичних сполук, є дегідрогенізація нафтенів і дегідроциклізація парафінів. Способи, що розкриваються тут, можуть використовуватися перед, протягом і/або після каталітичного риформінгу для обробки компонентів сирової нафти. Каталізатори, що використовуються в каталітичному риформінгу, головним чином включають платину, нанесену на алюмооксидну основу. Реній може об'єднуватися з платиною для формування більш стабільного каталізатора, який дає можливість операціям з більш низьким тиском процесу риформінгу. Не бажаючи бути зв'язаними теорією, вважають, що платина служить як каталітичний центр для реакцій гідрогенізації і дегідрогенізації, а хлорований оксид алюмінію забезпечує кислотний центр для реакцій гідрогенізації і дегідрогенізації. У основному, каталітична активність знижується коксовим відкладенням і/або втратами хлориду з алюмооксидного носія. Відновлення активності каталізатора відбувається за допомогою високотемпературного окиснення відкладеного коксу, за яким йде хлорування носія.

(IV) Каталітичний гідрокрекінг

Каталітичний крекінг, взаємозамінний процес звичайному каталітичному крекінгу, в основному застосовується до компонентів сирової нафти, які стійкі до каталітичного крекінгу. Установка каталітичного крекінгу звичайно допускає як вихідну сировину парафіністи атмосферні і вакуумні газойлі, що легше крекуються, як сировину, що завантажується. Установки гідрокрекінгу, на противагу, звичайно допускають ароматичні рециклові газойлі. Більш високий тиск і воднева атмосфера установок гідрокрекінгу роблять ці компоненти відносно легкими для крекінгу.

У основному, незважаючи на те, що багато різних одночасно протікаючих хімічних реакцій відбувається в установці каталітичного гідрокрекінгу, але загальним хімічним механізмом є каталітичний крекінг з гідрогенізацією. У основному реакція гідрогенізації є екзотермічною і забезпечує тепло (звичайно) ендотермічний реакціям крекінгу; надлишок тепла вбирається холодним водневим газом, інжектованим в установку гідрокрекінгу. Реакції гідрокрекінгу звичайно проводяться при температурах від 550 до 750 °F і тиску від 8275 до 15200 кПа. Циркулювання великих кількостей водню з вихідною сировиною допомагає зменшувати забруднення каталізатора і регенерацію. Вихідна сировина звичайно піддається гідроочищенню, щоб видалити сірковмісні і азотовмісні сполуки, і метали перед входом на перший етап гідрокрекінгу; кожний з цих матеріалів може діяти як отрута для каталізатора гідрокрекінгу.

Більшість каталізаторів гідрокрекінгу включають кристалічну суміш силікоалюмінію з невеликою, відносно рівномірно розподіленою кількістю одного або більше рідкісноземельних металів (наприклад, платини, паладію, вольфраму і нікелю), вміщених всередині кристалічних ґрат. Не бажаючи бути зв'язаними теорією, вважають, що силікоалюмінієва частина каталізатора забезпечує крекуючу активність, а рідкісноземельні метали промотують гідрогенізацію. Температури реакції в основному зростають по мірі зниження активності каталізатора протягом гідрокрекінгу для підтримки швидкості реакції і швидкості конверсії продукту. Регенерація каталізатора в основному супроводжується згорянням відкладення, яке скупчується на поверхні каталізатора. Способи, що розкриваються тут, можуть використовуватися перед, протягом і/або після каталітичного гідрокрекінгу для обробки компонентів сирової нафти.

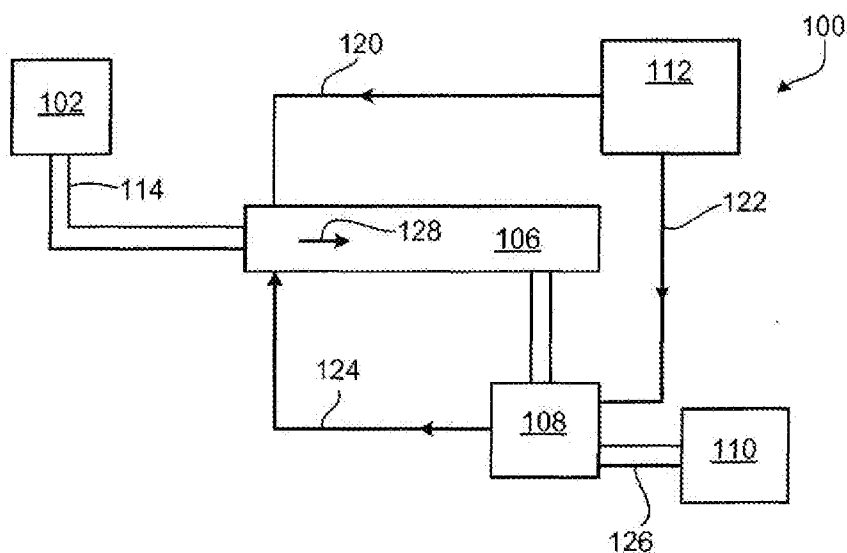
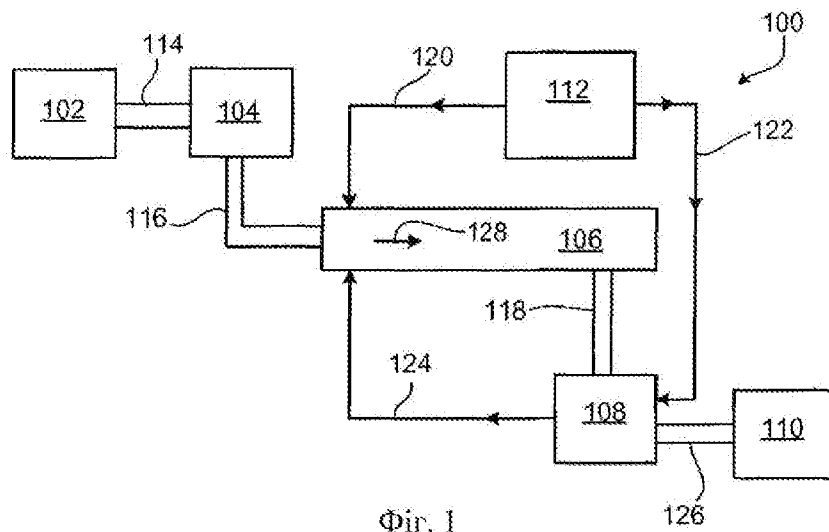
(V) Інші процеси

Ряд інших процесів, які відбуваються протягом шляху переробки сирової нафти, можуть також поліпшуватися або замінюватися способами, що розкриваються тут. Наприклад, способи, що

розкриваються тут, можуть використовуватися перед, протягом і/або після процесів нафтопереробки, таких як коксування, термічні обробки (що включають термічний крекінг), гідроочищення і полімеризація, щоб поліпшити ефективність і загальні виходи і зменшити відходи, що виробляються такими процесами.

Наприклад, способи і системи, що розкриваються тут, можуть використовуватися для отримання ряду різних продуктів або проміжних продуктів, які можуть далі перероблятися в інші продукти. Наприклад, будь-які способи механічної обробки, що розкриваються, можуть використовуватися для отримання полімерволоконистих композитів, які включають полімери, такі як поліетилен, поліпропілен і/або лігнін.

Описаний ряд варіантів здійснення. Однак необхідно розуміти, що можуть бути зроблені різні модифікації, не виходячи за межі суті і об'єму винаходу. Відповідно, варіанти здійснення знаходяться в межах об'єму винаходу.



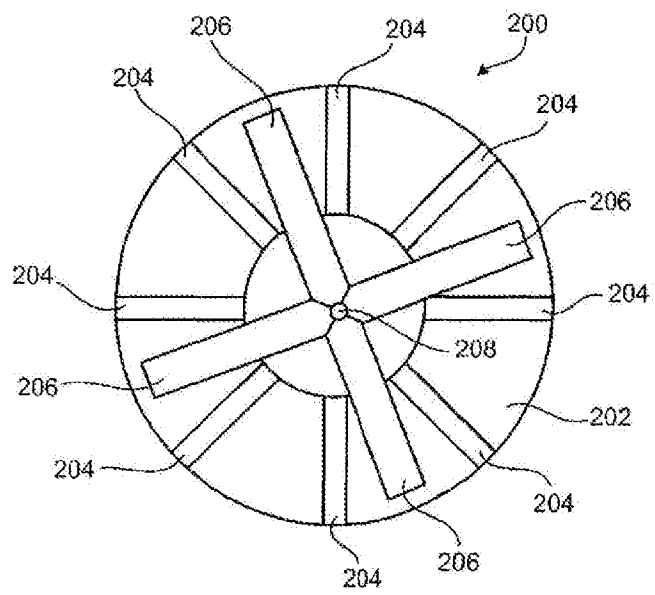


Fig. 3