



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 116630

(13) C2

(51) МПК

C12P 19/02 (2006.01)

C12P 19/14 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

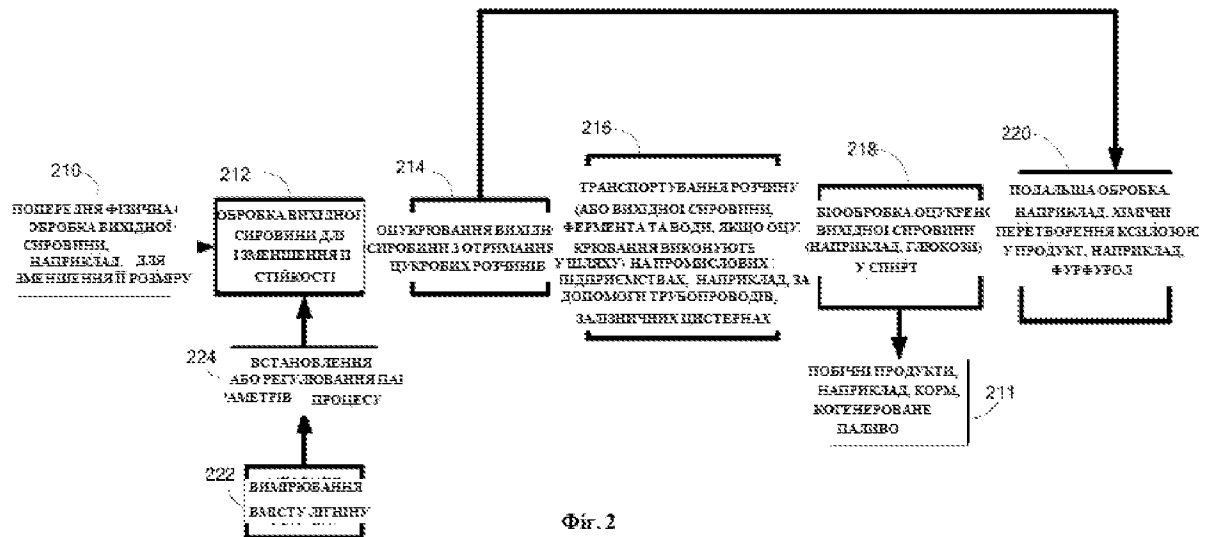
(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2014 13291	(72) Винахідник(и):	Медофф Маршалл (US), Мастерман Томас Крейг (US), Кхан Джіхан (US), Купер Крістофер (US)
(22) Дата подання заявки:	03.07.2013	(73) Власник(и):	КСІЛЕКО, ІНК., 360 Audubon Road, Wakefield, MA 01880, USA (US)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	25.04.2018	(74) Представник:	Петров Андрій Володимирович, реєстр. №139
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	61/667,481	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	US 2010/124772 A1, 20.05.2010 US 2011/107659 A1, 12.05.2011 US 2008/313954 A1, 25.12.2008 WO 2011/063500 A1, 03.06.2011 US 2003/149283 A1, 07.08.2003 US 2009/286295 A1, 19.11.2009 WO 2009/134791 A2, 05.11.2009 KARTHIKA K ET AL. Enzymatic hydrolysis and characterization of lignocellulosic biomass exposed to electron beam irradiation. CARBOHYDRATE POLYMERS. 28.06.2012, vol. 90, № 2, P. 1038 - 1045
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	03.07.2012		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	US		
(41) Публікація відомостей про заявку:	10.03.2015, Бюл.№ 5		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	25.04.2018, Бюл.№ 8		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	PCT/US2013/049265, 03.07.2013		

(54) СПОСІБ ПЕРЕТВОРЕННЯ ЦУКРУ НА ФУРФУРИЛОВИЙ СПИРТ**(57) Реферат:**

Винахід стосується способу перетворення цукру на фурфуроловий спирт, який включає хімічне перетворення ксилози на фурфурол, відновлення фурфуролу до фурфуролового спирту, причому ксилозу одержують шляхом обробки біомаси опроміненням для зниження стійкості біомаси та шляхом оцукрювання біомаси одним або декількома ферментами з одержанням цукрів, включаючи ксилозу і глюкозу, причому цукри піддають ферментації і ксилозу відділяють від глюкози за допомогою хроматографії з псевдорухомим шаром.

UA 116630 C2



Рівень техніки

Споріднені заявки

1. Дана заявка претендує на пріоритет на підставі попередньої заявки на патент США № 61/667481, поданої 3 липня 2012. Повний зміст попередньої заявки включено в дану заявку за допомогою посилання.

2. Різні вуглеводи, такі як целюлозні та лігноцелюлозні матеріали, наприклад, у вигляді волокон, виробляють, переробляють та застосовують у великих кількостях в ряді прикладних задач. Часто такі матеріали використовують один раз, а потім викидають як відходи, або просто вважають відходами, наприклад, стічні води, багасу, деревну тирсу та кукурудзяну соломку.

3. Різні целюлозні та лігноцелюлозні матеріали, їх застосування й області застосування, описані у патентах США № 7846295, 7307108, 7074918, 6448307, 6258876, 6207729, 5973035 та 5952105; та в різних заявках на патент, включаючи "ВОЛОКНИСТІ МАТЕРІАЛИ ТА КОМПОЗИТИ", РСТ/US2006/010648, поданої 23 березня 2006, "ВОЛОКНИСТІ МАТЕРІАЛИ ТА КОМПОЗИТИ", у публікації патенту США №. 2007/0045456 і "ОЦУКРЮВАННЯ БІОМАСИ", заявці на патент США № 12/704515, 12/417720.

Короткий опис винаходу

4. В цілому даний винахід відноситься до способів перетворення целюлозної, крохмалистої або лігноцелюлозної вихідної сировини в цінні продукти, в органічні похідні продукти цукру, наприклад, у фурфурол і похідні продукти фурфуролу.

5. Ксилозу можна хімічно перетворити у множину цінних проміжних речовин і продуктів. Проміжні речовини та продукти, включають, але не обмежуються перерахованими, фурфурол, фурфуриловий спирт, метилфуран, метилтетрагідрофуран, фуран, тетрагідрофуран і подібні структури. Ксилоза показана у вигляді напівацетальної форми на структурі I. Ксилоза може існувати в різноманітних хімічних формах, що відрізняються.



Ксилоза

I

6. Перетворення може являти собою хімічне перетворення ксилози у продукт або проміжну речовину. Ксилозу можна хімічно перетворити, наприклад, за допомогою будь-якої з однієї або більше реакцій циклізації, реакцій полімеризації, реакцій конденсації, реакцій відновлення, реакцій окислення, реакцій етерифікації, реакцій алкілування та їх комбінації. Продукт перетворення може являти собою, наприклад, фурфурол. Факультативно, продукт можна виділити (наприклад, за допомогою хроматографії, кристалізації, преципітації, фільтрації, центрифугування, випарювання, екстракції, перегонки, фазового розділення, нагрівання, вакуумної перегонки або їх комбінації).

7. Наприклад, у випадку хімічного перетворення ксилози у фурфурол; фурфурол може являти собою продукт або проміжну речовину, що можуть бути, у свою чергу, перетворені на широкий спектр продуктів, включаючи, але не обмежуючись, фурфуриловий спирт, фуранкарбовону кислоту, метилфуран, фуран, метилтетрагідрофуран і тетрагідрофуран. Перетворення фурфуролу в цінні продукти часто включає декілька стадій хімічного перетворення та, таким чином, термін проміжна речовина може означати одну проміжну речовину або декілька проміжних речовин, необхідних для отримання кінцевої похідної продукту фурфуролу. Наприклад, для тетрагідрофуранового продукту необхідно декарбонілування до фурану з подальшим гідруванням.

8. У деяких випадках перетворення можна здійснювати взаємодією ксилози або хімічної проміжної речовини з кислотним каталізатором. Так, наприклад, ксилозу можна дегідрувати з втратою 3 молей води з отриманням фурфуролу, і фурфурол можна гідрувати до фурфурилового спирту. Факультативно, кислотний каталізатор може бути вибраний з, наприклад, підкислених цеолітів, підкисленого діоксиду кремнію, поверхнево прищепленого діоксиду кремнію, кислих глин, функціоналізованого мезопористого діоксиду кремнію, полікислот, кислотно-функціоналізованих полімерів, полісульфонових кислот, Нафіон® перфторсульфонової смоли або мембрани, поліоцтових кислот, поліфосфонових кислот, полістиролсульфононових кислот, тетраортосилікатів, 3-(меркаптопропіл)-триметоксисилану, кислот Льюїса, мікропористого кремнійалюмофосфату, оксидів металів, ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , V_2O_5 , солей сірчаної кислоти, $(NH_4)_2SO_4$, галогенідів металів, $MgCl_2$, $LaCl_3$, $FeCl_3$, карбонатів металів, Cs_2CO_3 , іонних рідин, оксидів вольфраму, вольфраматів, фосфорної кислоти,

фосфонової кислоти, сірчаної кислоти, хлористоводневої кислоти, азотної кислоти та їх комбінації.

9. У деяких випадках способи включають нагрівання ксилози (наприклад, щонайменше до 50 °С, щонайменше 60 °С, щонайменше 70 °С, щонайменше 80 °С, щонайменше 90 °С, щонайменше 100 °С, щонайменше 120 °С, щонайменше 140 °С, щонайменше 160 °С, щонайменше 180 °С, щонайменше 200 °С, щонайменше 220 °С, щонайменше 240 °С, щонайменше 260 °С або щонайменше 280 °С, або щонайменше 300 °С, наприклад, від 200 до 320 °С, від 250 до 300 °С, від 260 до 290 °С), та/або вплив тиску рівний атмосферному і вище атмосферного (наприклад, щонайменше 10 фунтів/кв.дюйм, щонайменше 100 фунтів/кв.дюйм, щонайменше 500 фунтів/кв.дюйм, щонайменше 1000 фунтів/кв.дюйм, щонайменше 5000 фунтів/кв.дюйм, щонайменше 12000 фунтів/кв.дюйм, наприклад, від 10 до 12000 тисяч фунтів/кв.дюйм). Тиск може створюватися за рахунок власного тиску, що утворюється зміною температури, а також за рахунок додаткового тиску від доданих газів, таких як азот.

10. У деяких аспектах ксилозу перетворюють, наприклад, хімічно, у похідний продукт фурфуролу. Наприклад, перетворення може включати хімічну реакцію, вибрану з групи, що складається з реакції відновлення, реакції декарбонування, реакції деароматизації, реакції полімеризації або їх комбінації. Похідний продукт фурфуролу може являти собою фурфуріловий спирт, метилтетрагідрофуран, фуран, тетрагідрофуран, фуранкарбоксіальдегід, поліфурфуріловий спирт, простий полієфір або їх комбінації. Продукти включають всі можливі стереоізомери, включаючи ті, які можна отримати за допомогою хімічних перетворень прохіральних центрів. Наприклад, перетворення фурфурілового спирту в тетрагідрофуриловий спирт призводить до отримання продукту з стереоцентром на альфа-вуглецевому атомі. Таким чином, можна отримати обидва стереоізомери.

11. Способи, описані в даній заявці, включають оцукрювання вихідної сировини та транспортування вихідної сировини з віддаленого місця, наприклад, в якому вихідну сировину виробляють або зберігають, на промислове підприємство. У деяких випадках оцукрювання може відбуватися частково або повністю під час транспортування. У деяких варіантах реалізації спосіб додатково включає зменшення стійкості вихідної сировини до або під час оцукрювання. Спосіб може включати додаткові стадії вимірювання вмісту лігніну у вихідній сировині та визначення необхідності попередньої обробки й умови обробки, на підставі вимірюваного вмісту лігніну.

12. Багато з способів, описаних у даній заявці, можуть забезпечити целюлозні та/або лігноцелюлозні матеріали, які мають, наприклад, більш низький рівень стійкості, більш низьку молекулярну масу, різну ступінь функціоналізації та/або кристалічності у відношенні до нативного матеріалу. Багато з способів можуть забезпечити отримання матеріалів, які можуть бути легше використані різними мікроорганізмами, такими як один або більше з гомооцетокислих або гетерооцетокислих мікроорганізмів (з або без допомоги ферментативного гідролізу) з отриманням цінних продуктів, таких як енергія, паливо, продукти харчування, цукри (наприклад, ксилоза та глюкоза), органічні продукти (наприклад, отримані з цукрів) і матеріали. На додаток до цього фурфурілові продукти, описані вище у прикладах продуктів, які можуть бути отримані з цукрів, включають, але не обмежуються, прості полієфіри, водень, спирти (наприклад, одноатомні спирти або двоатомні спирти, такі як етанол, н-пропанол, ізопропанол, пропіленгліколь, 1,4-бутандіол, 1,3-пропандіол, метилові або етилові складні ефіри будь-яких з цих спиртів), біодизельне паливо, органічні кислоти (наприклад, оцтова кислота та/або молочна кислота), вуглеводні, побічні продукти (наприклад, білки, такі як целюлолітичні білки (ферменти) або білки одноклітинних) і будь-які їх суміші. Інші приклади включають карбонові кислоти, такі як оцтова кислота або масляна кислота, солі карбонових кислот, суміш карбонових кислот і солей карбонових кислот і складних ефірів карбонових кислот (наприклад, метилові, етилові та н-пропилові ефіри), кетони, альдегіди, альфа-, бетаненасичені кислоти, такі як акрилова кислота, та олефіни, такі як етилен. Інші продукти включають метилакрилат, метилметакрилат, молочну кислоту, пропіонову кислоту, масляну кислоту, бурштинову кислоту, 3-гідроксипропіонову кислоту, солі будь-якої з цих кислот і суміш будь-яких кислот та їх відповідних солей.

13. Інші проміжні речовини та продукти, включаючи харчові та фармацевтичні продукти, описані в заявці на патент США № 12/417723, що подана 3 квітня 2009, зміст якої повністю включено в дану заявку за допомогою посилання.

14. Деякі продукти, отримані способами, описаними в даній заявці, можна застосовувати безпосередньо або як хімічну проміжну речовину в розчиннику (наприклад, для очищення мастил), як фунгіцид, як гербіцид, як транспортне паливо, нейлон, мастильні матеріали, розчинники, клейкі речовини, медикаменти, смоли і пластмаси. Багато з продуктів, що отримані

способами, описаними в даній заявці, такі як етанол або н-бутанол, можна безпосередньо застосовувати як паливо або в суміші з іншими компонентами, такими як бензин для заправки автомобілів, вантажівок, тракторів, суден або потягів, наприклад, як паливо для двигунів внутрішнього згоряння або як сировину для паливних елементів. Інші продукти (наприклад, органічні кислоти, такі як оцтова кислота та/або молочна кислота) можна перетворити в інші речовини (наприклад, складні ефіри або ангідриди), які можна перетворити та застосовувати як паливо. Багато з отриманих продуктів також можна застосовувати для заправки водних і повітряних суден, таких як літаки, наприклад, з реактивними двигунами, чи гвинтокрили. На додаток до цього, продукти, описані в даній заявці, можна застосовувати для вироблення електроенергії, наприклад, на звичайній парогенераторній станції або станції на паливних елементах.

15. В одному аспекті даного винаходу запропонований спосіб, який включає надання вихідної сировини, що містить целюлозу, геміцелюлозу та/або лігноцелюлозу (наприклад, біомасу, яка містить полісахариди глюкози ксилози та інші цукориди), змішування сировини з розчинником, таким як вода, і агентом, таким як фермент, що оцукрює, або кислота, і факультативно транспортування отриманої суміші. Відповідні кислоти включають мінеральні кислоти, наприклад, сірчану кислоту або хлористоводневу кислоту.

16. В одному аспекті даний винахід стосується способу перетворення цукру, включаючи перетворення ксилози у продукт або проміжну речовину, причому зазначену ксилозу отримують шляхом обробки біомаси одним або більше з наступного: звукова енергія, опромінення, піроліз, окислення й оцукрювання. Наприклад, біомасу можна опромінювати та потім оцукрювати.

17. Даний винахід може відноситися до ксилози, що утворюється з матеріалу, який оброблюється, за допомогою способу, включаючи гідроліз обробленого матеріалу. Гідроліз може включати взаємодію обробленого матеріалу біомаси з щонайменше одним з наступного: кислота, основа, тепло, мікрохвильова енергія, звукова енергія, механічна енергія, зсувне зусилля, помел або фермент. Наприклад, ксилозу можна отримати обробкою матеріалу, що містить її, шляхом його взаємодії з щонайменше одним із наступного: окислення, обробка звуком, опромінення, піроліз і/або з щонайменше однією ксиланазою.

18. Способи можуть включати отримання глюкози. Факультативно, глюкозу і ксилозу поділяють до перетворення ксилози у продукт. Також факультативно, глюкозу можна ферментувати та потім перетворювати ксилозу в проміжну речовину або продукт.

19. Біомаса, що застосовується в способах, описаних у даній заявці, може містити геміцелюлозу (наприклад, ксилан, глюкороноксиан, арабіноксилан, глюкоманнан і ксилоглюкан). Біомаса може бути вибрана з одного або більше паперу, паперових виробів, паперових відходів, деревини, пресованої деревини, тирси, сільськогосподарських відходів, стічних вод, силосу, трави, пшеничної соломи, рисового лушпиння, багасу, бавовни, джуту, пеньки, льону, бамбуку, сизалю, абакі, соломи, кукурудзяних качанів, кукурудзяної соломи, люцерни, сіна, кокосових волокон, морських водоростей, водоростей та їх суміші.

20. У деяких аспектах спосіб включає опромінення біомаси до оцукрювання від 10 до 200 Мрад. Факультативно, опромінення може складати від 10 до 75 Мрад, або від 20 до 50 Мрад. На додаток до цього, опромінення здійснюють пучком електронів (наприклад, з прискорювача електронів), наприклад, при потужності пучка електронів від 0,5 до 10 MeV (наприклад, 0,5-2 MeV). Зазвичай потужність електронно-променевого пристрою може складати від 50 кВт до 500 кВт, або від 75 кВт до 250 кВт.

21. Спосіб також може включати зменшення стійкості перед змішуванням вихідної сировини з розчинником і ферментом, наприклад, шляхом фізичної обробки вихідної сировини. Фізична обробка може бути вибрана, наприклад, з групи, що складається з механічної обробки, опромінення, обробки звуком, піролізу, окислення, парового вибуху, хімічної обробки та їх комбінації. Хімічна обробка може включати застосування однієї хімічної речовини або двох або більше хімічних речовин. Механічна обробка включає, наприклад, розрізання, помел, пресування, розтирання, вплив зсувним зусиллям і рубання. Помел може включати, наприклад, помел в кульовому млині, помел в молотковому млині або інші типи помелу.

22. Фізична обробка може включати будь-яку з однієї або більше обробок, описаних у даній заявці, що застосовуються окремо або у бажаній комбінації, і що застосовуються одноразово або багато разів. У деяких випадках фізична обробка може включати опромінення за допомогою іонізуючого випромінювання, окремо або разом із механічною обробкою до та/або після опромінення. Опромінення можна проводити, наприклад, за допомогою пучка електронів.

23. У деяких випадках спосіб включає механічну обробку вихідної сировини для зменшення насипної щільності вихідної сировини та/або збільшення площі поверхні вихідної сировини, наприклад, шляхом здійснення впливу зсувного зусилля на вихідну сировину. У деяких

варіантах реалізації після механічної обробки матеріал має насипну щільність менше 0,6 г/см³, 0,5 г/см³, 0,4 г/см³, 0,25 г/см³, наприклад, 0,20 г/см³, 0,15 г/см³, 0,10 г/см³, 0,05 г/см³ або, наприклад, менше 0,025 г/см³. Насипну густину визначають за допомогою ASTM D1895B. Сτισло, спосіб включає заповнення мірного циліндра відомого об'єму зразком та отримання маси зразка. Насипна щільність розраховується шляхом ділення маси зразка в грамах на відомий об'єм циліндра в кубічних сантиметрах.

24. В іншому аспекті даний винахід належить до цукрового концентрату, що отриманий оцукрюванням дисперсії, яка містить приблизно від 10 відсотків за масою до приблизно 90 відсотків за масою целюлозного або лігноцелюлозного матеріалу, і перетворення його в іншу проміжну речовину або продукт (наприклад, фурфурол і похідні продукти фурфуролу).

25. У деяких варіантах реалізації один або більше компонент технологічного обладнання, наприклад, обладнання для механічної обробки, обладнання для хімічної (наприклад, кислотної або лужної) обробки, устаткування для опромінення, обробки звуком, піролізу, окислення, парового вибуху, обладнання для оцукрювання та/або ферментації, або будь-якого іншого обладнання, описаного в даній заявці, може бути мобільним, наприклад, у вигляді мобільного технологічного обладнання, описаного в заявці на патент США № 12/374549, та опублікованій міжнародною заявкою № WO 2008/011598, зміст яких повністю включено в дану заявку за допомогою посилання.

26. Зміна молекулярної структури матеріалу або молекул (наприклад, молекул, які є частиною матеріалу), як використовується в даній заявці, означає зміну розташування хімічного зв'язку або конформації структури. Наприклад, зміна молекулярної структури може включати зміну надмолекулярної структури матеріалу, окислення матеріалу або молекули (наприклад, додавання кисню або видалення водню), відновлення матеріалу або молекул (наприклад, гідрування), декарбонування матеріалу або молекули, зміна середньої молекулярної маси, зміна середньої кристалічності, зміна площі поверхні, зміна ступеня полімеризації, зміна пористості, зміна ступеня розгалуження, щеплення на інші матеріали, зміна розміру кристалічного домена або зміна розміру домена в цілому. Зміну молекулярної структури можна здійснювати із застосуванням будь-якої з однієї або більше фізичної обробки, описаної в даній заявці, окремо або у будь-якій комбінації, що застосовується один раз або декілька разів.

Опис креслень

27. На фіг. 1 представлена схема, що ілюструє ферментативний гідроліз целюлози та ксилану до глюкози і ксилози, відповідно.

28. На фіг. 2 представлена схема, що ілюструє перетворення вихідної сировини в різні продукти.

29. На фіг. 3 представлена схема реакції, що показує можливі органічні проміжні речовини або продукти, отримані з цукру.

Докладний опис винаходу

30. В цілому даний винахід відноситься до способів перетворення целюлозної, крохмалистої або лігноцелюлозної вихідної сировини в цінні продукти, в органічні похідні продукти цукру (наприклад, у фурфурол і похідні продукти фурфуролу).

31. Целюлозні, геміцелюлозні та лігноцелюлозні матеріали, такі як біомаса (наприклад, рослинна біомаса, тваринна біомаса, папір і побутові відходи), можна обробити для зниження рівня стійкості (при необхідності) та перетворити в цінні продукти, такі як перераховані як приклади в даній заявці. Системи та способи, описані в даній заявці, що використовують, широко доступні, але часто важко оброблювані целюлозні або лігноцелюлозні матеріали, наприклад, джерела побутових відходів і джерела паперових відходів, такі як джерела, що містять газети, крафт-папір, гофрований папір або їх суміші. В цілому, при необхідності матеріали можна фізично обробити або переробити із застосуванням будь-якого з одного або більше способів, описаних у даній заявці, таких як механічна обробка, хімічна обробка, опромінення, обробка ультразвуком, окислення, піроліз і паровий вибух.

32. У деяких випадках на промисловому підприємстві у процесі експлуатації, де застосовують способи, описані в даній заявці, отримують різну вихідну сировину. Деяка вихідна сировина може бути відносно однорідною за складом, наприклад, партії кукурудзяних качанів, в той час як інша вихідна сировина може бути змінного складу, наприклад, побутові відходи.

33. Вихідна сировина може містити, наприклад, папір, паперові вироби, деревину, деревні матеріали, пресовану деревину, трави, рисове лушпиння, багасу, бавовну, джут, прядиво, льон, бамбук, пшеничну соломку, сизаль, абаку, соломку, кукурудзяні качани, кокосові волокна, водорості, морські водорості, видозмінену целюлозу, наприклад, ацетат целюлози, регеновану целюлозу тощо, або суміші будь-яких з них.

34. У деяких випадках біомаса може являти собою мікробний матеріал. Мікробні джерела включають, але не обмежуються перерахованими, будь-які природні або генетично модифіковані мікроорганізми або організми, які містять або здатні забезпечити джерело вуглеводів (наприклад, целюлозу), наприклад, найпростіші, наприклад, найпростіші тварини (наприклад, найпростіші, такі як жгутикові, амебоїдні, війчасті та споровики) і найпростіші рослини (наприклад, водорості, такі як альвеолярні, хлорорахніофітові, криптомонодові, еугленові, глаукофітові, гаптофітові, червоні водорості, гетероконти та зелені рослини). Інші приклади включають морські водорості, планктон (наприклад, макропланктон, мезопланктон, мікропланктон, нанопланктон, пікопланктон і фемтопланктон), фітопланктон, бактерії (наприклад, грампозитивні бактерії, грамнегативні бактерії й екстремофіли), дріжджі та/або їх суміші. У деяких випадках мікробну біомасу можна отримати з природних джерел, наприклад, океану, озер, водойм, наприклад, солоної води або прісної води, або на суші. Альтернативно або на додаток, мікробну біомасу можна отримати з сільськогосподарських систем, наприклад, промислової сухої та вологої сільськогосподарської системи.

35. Для обробки сировини у форму придатну для перетворення целюлози в сировину гідролізують до низькомолекулярних вуглеводів, таких як цукри, за допомогою агента, що оцукрює, наприклад фермента, при цьому зазначений процес називають оцукрюванням. У деяких варіантах реалізації, агент, що оцукрює, містить кислоту, наприклад мінеральну кислоту. При використанні кислоти можуть утворюватися побічні продукти, токсичні для мікроорганізмів, у цьому випадку процес може додатково включати видалення таких побічних продуктів. Видалення може бути здійснене використанням активованого вугілля, наприклад активованого деревного вугілля, або іншими придатними методами.

36. Матеріали, які містять целюлозу, обробляють ферментом, наприклад, шляхом змішування матеріалу і ферменту в розчиннику, наприклад, у водному розчині.

37. Ферменти та мікроорганізми-деструктори біомаси, які розщеплюють біомасу, наприклад, целюлозні, геміцелюлозні та/або лігнінові фракції біомаси, містять або продукують різні целюлолітичні ферменти (целюлази), лігнінази, ксиланази, геміцелюлази або різні низькомолекулярні метаболіти, що руйнують біомасу. Ці ферменти можуть являти собою комплекси ферментів, які діють синергічно для розщеплення фракцій кристалічної целюлози, ксилану або лігніну в біомасі. Приклади целюлолітичних ферментів включають: ендоглюканази, целобіогідролази та целобіази (β-глюкозидази). Як показано на фіг. 1, целюлозний субстрат спочатку гідролізують у випадкових місцях ендоглюканазою з утворенням олігомерних проміжних продуктів. Потім ці проміжні продукти являються субстратами для екзорозщеплюючих глюканаз, таких як целобіогідролази, при отриманні целобіози від кінців целюлозного полімеру. Целобіоза являє собою водорозчинний 1,4-зв'язаний димер глюкози. Нарешті, целобіаза розщеплює целобіозу з отриманням глюкози. У разі геміцелюлози, ксиланазу (наприклад, геміцелюлаза) діє на цей біополімер і вивільняє ксилозу в якості одного з можливих продуктів. Геміцелюлоза являє собою клас складних полісахаридів, що часто входять в клітинні стінки рослин, включаючи ксилонні одиниці та включаючи ксилан, глюкоронксилан, арабіноксилан, глюкоманнан і ксилоглюкан. Ксиланази являють собою клас ферментів, що розщеплюють геміцелюлозу, наприклад, що розщеплюють бета-1,4-зв'язки ксилану в ксилоні, таким чином, розщеплюючи геміцелюлозу.

38. Целюлаза та/або ксиланаза здатні розкласти біомасу і можуть мати грибову або бактеріальну природу. Відповідні ферменти включають целюлази та ксиланази (геміцелюлази) з родів *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Humicola*, *Fusarium*, *Thielavia*, *Acremonium*, *Chrysosporium* і *Trichoderma*, і включають види *Humicola*, *Coprinus*, *Thielavia*, *Fusarium*, *Myceliophthora*, *Acremonium*, *Cephalosporium*, *Scytalidium*, *Penicillium* або *Aspergillus* (дивись, наприклад, EP 458162), особливо, продукуючі штамами, вибраними з виду *Humicola insolens* (перекласифікованим як *Scytalidium thermophilum*, дивись, наприклад, патент США № 4435307), *Coprinus cinereus*, *Fusarium oxysporum*, *Myceliophthora thermophila*, *Meripilus giganteus*, *Thielavia terrestris*, *Acremonium* sp., *Acremonium persicinum*, *Acremonium acremonium*, *Acremonium brachypenum*, *Acremonium dichromosporum*, *Acremonium obclavatum*, *Acremonium pinkertoniae*, *Acremonium roseogriseum*, *Acremonium incoloratum* і *Acremonium furatum*; переважно з виду *Humicola insolens* DSM 1800, *Fusarium oxysporum* DSM 2672, *Myceliophthora thermophila* CBS 117.65, *Cephalosporium* sp. RYM-202, *Acremonium* sp. CBS 478.94, *Acremonium* sp. CBS 265.95, *Acremonium persicinum* CBS 169.65, *Acremonium acremonium* AHU 9519, *Cephalosporium* sp. CBS 535.71, *Acremonium brachypenum* CBS 866.73, *Acremonium dichromosporum* CBS 683.73, *Acremonium obclavatum* CBS 311.74, *Acremonium pinkertoniae* CBS 157.70, *Acremonium roseogriseum* CBS 134.56, *Acremonium incoloratum* CBS 146.62 і *Acremonium furatum* CBS 299.70H. Целюлолітичні ферменти можуть бути також отримані з *Chrysosporium*, переважно з

штаму *Chrysosporium lucknowense*. На додаток до цього можна застосовувати *Trichoderma* (зокрема, *Trichoderma viride*, *Trichoderma reesei* та *Trichoderma koningii*), алкалофільний *Bacillus* (дивись, наприклад, патент США № 3844890 і EP 458 162) і *Streptomyces* (дивись, наприклад, EP 458162).

39. Процес оцукрювання можна частково або повністю виконувати в ємності (наприклад, ємності об'ємом щонайменше 4000, 40000, або 400000 л) на промисловому підприємстві, та/або можна частково або повністю виконувати в дорозі, наприклад, у залізничних цистернах, автоцистернах, або у великотоннажних танкерах або трюмі судна. Час, необхідний для повного оцукрювання, залежатиме від умов процесу та вихідної сировини і ферменту, що застосовується. Якщо оцукрювання виконують на промисловому підприємстві в контрольованих умовах, целюлозу і геміцелюлозу можна по суті повністю перетворити в глюкозу і ксилозу приблизно за 12-96 годин. Якщо оцукрювання частково або повністю виконують в дорозі, для оцукрювання може знадобитися більше часу.

40. В цілому переважно, що вміст ємності можна перемішувати протягом оцукрювання, наприклад, за допомогою струменевого змішувача, як описано в заявці на патент США № 12/782694, що подана 18 травня 2010, зміст якої повністю включено в дану заявку за допомогою посилання.

41. Додавання поверхнево-активних речовин може збільшити швидкість оцукрювання. Приклади поверхнево-активних речовин включають неіоногенні поверхнево-активні речовини, такі як Tween™ 20 або Tween™ 80, поліетиленгліколеві поверхнево-активні речовини, іонні поверхнево-активні речовини або амфотерні поверхнево-активні речовини.

42. В цілому переважно, щоб концентрація отриманого розчину цукру (наприклад, глюкози і ксилози) була відносно високою, наприклад, більше 40 %, або більше 50, 60, 70, 80, 90 або навіть більше 95 % за масою. Це зменшує об'єм для транспортування, а також пригнічує ріст мікроорганізмів у розчині. Однак, можна застосовувати більш низькі концентрації, і в цьому випадку можливо буде необхідно додавання антибіотика широкого спектра, наприклад, від 50 до 150 ppm. Інші відповідні антибіотики включають амфотерицин В, ампіцилін, хлорамфенікол, ципрофлоксацин, гентаміцин, гігromіцин В, канаміцин, неоміцин, пеніцилін, пуроміцин, стрептоміцин, віргініаміцин. Антибіотики інгібують ріст мікроорганізмів протягом транспортування та зберігання, та їх можна застосовувати у відповідних концентраціях, наприклад, від 15 до 1000 ppm за масою, наприклад, від 25 до 500 ppm, або від 50 до 150 ppm. При необхідності можна додавати антибіотик, навіть при відносно високій концентрації цукру.

43. Відносно високу концентрацію розчину можна отримати шляхом обмеження кількості води, що додається у вихідну сировину з ферментом. Концентрацію можна регулювати, наприклад, регулюючи тривалість оцукрювання. Наприклад, концентрацію можна збільшити шляхом додавання більше вихідної сировини в розчин. Для збереження рівня цукру, що утворюється в розчині, можна додавати поверхнево-активну речовину, наприклад, одну з тих, які описані вище. Також можна збільшити розчинність за рахунок збільшення температури розчину. Наприклад, розчин можна витримувати при температурі 40-50 °C, 60-80 °C або навіть вище.

44. У деяких варіантах реалізації вихідну сировину обробляють для перетворення її в зручний та концентрований твердий матеріал, наприклад, у вигляді порошку, гранул або частинок. Концентрований матеріал може бути в очищеному або в неочищеному, необробленому вигляді. Концентрована форма може мати, наприклад, загальну концентрацію цукру від приблизно 90 відсотків за масою до приблизно 100 відсотків за масою, наприклад, 92, 94, 96 або 98 відсотків цукру за масою. Така форма може бути особливо рентабельною для транспортування, наприклад, на біотехнологічний завод, такий як завод з виробництва біопалива. Така форма також може мати переваги при зберіганні та обробці, простіше у виготовленні та забезпечувати можливість для біообробки в якості продуктів для виробництва.

45. У деяких випадках порошок, гранулят або матеріал у вигляді частинок, може також містити один або більше матеріалів, наприклад, добавок або хімічних речовин, описаних у даній заявці, таких як живильні речовини, джерело азоту, наприклад, сечовину або пептон, поверхнево-активну речовину, фермент, або будь-який мікроорганізм, описаний у даній заявці. У деяких випадках всі матеріали, необхідні для процесу біообробки, представлені у вигляді порошку, гранул або матеріалу у вигляді частинок. Така форма може бути особливо зручною формою для транспортування до віддалених біотехнологічних установок, таких як віддалена промислова установка з виробництва біопалива. Така форма також може мати переваги при зберіганні й обробці.

46. У деяких випадках порошок, гранулят або матеріал у вигляді частинок (з або без доданих матеріалів, таких як добавки або хімічні речовини) можна обробляти за допомогою

будь-якої фізичної обробки, описаної в даній заявці. Наприклад, опромінення порошку, грануляту або матеріалу у вигляді частинок, може збільшити його розчинність та може також стерилізувати матеріал, таким чином, біотехнологічна установка може безпосередньо інтегрувати матеріал у процес переробки, як це може знадобитися.

47. У деяких випадках порошок, гранулят або матеріал у вигляді частинок (з або без доданих матеріалів, таких як добавки або хімічні речовини) може бути введений в структуру або носій для зручності транспортування, зберігання або обробки. Наприклад, структура або носій можуть включати або містити мішок або покривний матеріал, такий як мішок, що розкладається, або покривний матеріал. Така форма може бути особливо зручна для безпосереднього додавання у біотехнологічну систему.

48. На фіг. 2 представлений спосіб отримання продуктів з вихідної біомаси. Наприклад, біомасу перетворюють за допомогою оцукрювання, біообробки та хімічної обробки, наприклад, за допомогою оцукрювання до ксилози і глюкози, ферментації глюкози в спирт (наприклад, етанол), перетворення не ферментованої ксилози у продукт за допомогою хімічної реакції. Спосіб може включати, наприклад, факультативно механічну обробку вихідної сировини (стадія 210), до та/або після цієї обробки, факультативно обробку вихідної сировини за допомогою іншої фізичної обробки, наприклад, опромінення, з метою подальшого зниження його стійкості (стадія 212), оцукрювання вихідної сировини з отриманням розчину цукру (наприклад, глюкози і ксилози) (стадія 214), транспортування розчину (або вихідної сировини, ферменту і води, якщо оцукрювання виконують під час шляху), наприклад, за трубопроводами, у залізничних цистернах, автоцистернах або баржі на завод-виробник (стадія 216), а потім біообробку обробленої вихідної сировини для отримання бажаного продукту, такого як спирт (стадія 218), подальшу обробку не ферментованої ксилози з ферментованого розчину в проміжні речовини та продукти за допомогою хімічних реакцій, наприклад, за допомогою стадій, включаючи гідрування, зневоднення, полімеризацію й/або окислення (стадія 220). Окремі стадії цього процесу будуть детально описані нижче. При необхідності, стадії вимірювання вмісту лігніну (стадія 222) і налаштування або регулювання параметрів процесу (стадія 224) можна виконувати на різних стадіях процесу, наприклад, безпосередньо перед стадією(ями) процесу, де змінюють структуру вихідної сировини, як показано на фігурі. Якщо ці стадії включаються, то регулюють параметри процесу для компенсації мінливості вмісту лігніну у вихідній сировині, як описано у патенті США № 8415122, зміст якого повністю включено в дану заявку за допомогою посилання.

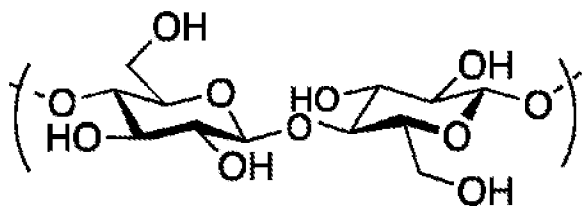
49. Промислове підприємство може являти собою, наприклад, існуюче підприємство, що використовує крохмаль або цукор для виробництва етанолу або підприємство, яке модернізували шляхом видалення або виведення з експлуатації устаткування, яке знаходилося перед системою біообробки (типове підприємство з виробництва етанолу зазвичай включає обладнання для прийому зерна, молотковий млин, мішалку для суспензії, обладнання для теплової обробки та обладнання для зрідження). Таким чином, вихідну сировину, що отримана з рослин, вводять безпосередньо в устаткування для ферментативних процесів.

Матеріали біомаси

50. Біомаса може являти собою, наприклад, целюлозний, геміцелюлозний або лігноцелюлозний матеріал. Такі матеріали включають папір і паперові вироби (наприклад, папір з покриттям і крафт-папір), деревину, деревні матеріали, наприклад, пресовану деревину, трави, рисове лушпиння, багасу, джут, прядиво, льон, бамбук, сизаль, абаку, соломі, кукурудзяні качани, пшеницю, пшеничну соломі, кокосові волокна; і матеріали з високим вмістом целюлози, наприклад, бавовну. Вихідна сировина може бути отримана з відходів текстильних матеріалів, що не були в ужитку, наприклад, клаптів, відходів, що були у вжитку, наприклад, дрантя. Паперові вироби, що застосовуються, можуть являти собою матеріали, що не були у вжитку, наприклад, відходи матеріалів, що не були в ужитку, або вони можуть являти собою відходи, що були у вжитку. Крім матеріалів, що не були в ужитку, що були у вживанні, промислові (наприклад, сміття) та відходи обробки (наприклад, стічні води від переробки паперу) можна також застосовувати в якості джерел волокна. Вихідну біомасу також можна отримати з тваринних або рослинних відходів, або вона може бути утворена людиною (наприклад, стічні води). Додаткові целюлозні та лігноцелюлозні матеріали описані у патентах США № 6448307, 6258876, 6207729, 5973035 і 5952105.

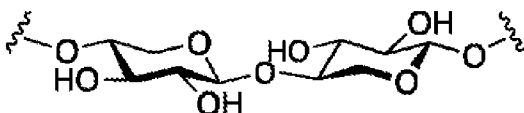
51. У деяких варіантах реалізації вихідний матеріал біомаси містить вуглеводи, які являють собою або містять матеріал, що має один або більше β -1, 4-з'язок і має середньо чисельну молекулярну масу приблизно від 3000 до 50000. Такі вуглеводи являють собою або містять целюлозу (II) і ксилан (III), і які отримані з (β -глюкози IV) і ксилози, відповідно, шляхом

конденсації β (1,4)-глікозидних зв'язків або шляхом конденсації β -D-ксилозних одиниць. Цей зв'язок протилежний α (1,4)-глікозидним зв'язкам, присутнім в крохмалі та інших вуглеводах.



Целюлоза
II

5



1,4- β -Ксилан
III



β -Глюкоза
IV

10

52. Крохмалисті матеріали включають крохмаль сам по собі, наприклад, кукурудзяний крохмаль, пшеничний крохмаль, картопляний крохмаль або рисовий крохмаль, похідні крохмалю, або матеріал, який містить крохмаль, такий як їстівний харчовий продукт або сільськогосподарська культура. Наприклад, крохмалистий матеріал може являти собою аракачу, гречку, банани, ячмінь, маніоку, кудзу, оку, саго, сорго, звичайну картоплю, солодку картоплю, таро, ямс, або один або більше з бобів, таких як кінські боби, сочевиця або горох. Суміші будь-яких двох або більше крохмалистих матеріалів також є крохмалистими матеріалами.

15

20

53. У деяких випадках біомаса може являти собою мікробний матеріал. Мікробні джерела включають, але не обмежуються перерахованими, будь-які природні або генетично модифіковані мікроорганізми або організми, які містять або здатні забезпечити джерело вуглеводів (наприклад, целюлозу), наприклад, найпростіші, наприклад, найпростіші тварини (наприклад, найпростіші, такі як жгутикові, амебоїдні, війчасті та споровики) і найпростіші рослини (наприклад, водорості, такі як альвеоларні, хлорорахніофітові, криптомонодові, евгленові, глаукофітові, гаптофітові, червоні водорості, гетероконти і зелені рослини). Інші приклади включають морські водорості, планктон (наприклад, макропланктон, мезопланктон, мікропланктон, нанопланктон, пікопланктон і фемтопланктон), фітопланктон, бактерії (наприклад, грампозитивні бактерії, грамнегативні бактерії й екстремофіли), дріжджі та/або їх суміші. У деяких випадках мікробну біомасу можна отримати з природних джерел, наприклад, океану, озер, водойм, наприклад, солоної води або прісної води, або на суші. Альтернативно або на додаток, мікробну біомасу можна отримати з сільськогосподарських систем, наприклад, промислової сухої та вологої сільськогосподарської системи.

25

30

Фізична обробка

54. Фізичні процеси обробки можуть включати одну або більше обробок, описаних у даній заявці, таких як механічна обробка, хімічна обробка, опромінення, обробка звуком, окислення, піроліз або паровий вибух. Способи обробки можна застосовувати в комбінації двох, трьох, чотирьох, або навіть усіх цих технічних прийомів (у будь-якому порядку). Якщо застосовують більше одного способу обробки, способи можна застосовувати в один і той самий час або в різний час. Інші процеси, які змінюють молекулярну структуру вихідної біомаси, також можна застосовувати окремо або в комбінації з процесами, описаними в даній заявці.

35

40

55. Один або більше способів обробки, описаних нижче, можна включити в систему обробки для зниження стійкості, що описана вище. Альтернативно або на додаток до цього, можна включити інші способи зниження стійкості.

Механічна обробка

56. У деяких випадках способи можуть включати механічну обробку вихідної біомаси. Механічна обробка включає, наприклад, розрізання, помел, пресування, розтирання, накладення зсувного зусилля та рубання. Помел може включати, наприклад, помел в кульовому млині, помел в молотковому млині, роторно/статорний сухий або мокрий помел або інші типи помелу. Інша механічна обробка включає, наприклад, жорнове розтирання, дроблення,

57. Механічна обробка може бути переважною для "розкриття", "струшування", розриву і дроблення целюлозних або лігноцелюлозних матеріалів, роблячи целюлозу в матеріалах більш чутливою до розриву ланцюга та/або зниження кристалічності. Розкриті матеріали також можуть бути більш сприйнятливими до окислення при опроміненні.

58. У деяких випадках механічна обробка може включати початкову підготовку вихідної сировини в тому вигляді, як вона отримана, наприклад, зменшення розміру матеріалів, наприклад, шляхом розрізання, розтирання, накладення зсувного зусилля, розпилення або рубання. Наприклад, в деяких випадках пухка вихідна сировина (наприклад, папір з вторсировини, крохмалісті матеріали або просо) готують шляхом накладення зсувного зусилля або різання на смужки в шредері.

59. Альтернативно або на додаток, вихідні матеріали можна спочатку фізично обробити за допомогою одного або більше іншого фізичного способу обробки, наприклад, хімічної обробки, опромінення, обробки ультразвуком, окислення, піролізу або парового вибуху, а потім обробити механічно. Ця послідовність може мати переваги, такі як матеріали, що оброблюються за допомогою однієї або більше інших процедур, наприклад, опромінення або піролізу, мають тенденцію ставати більш крихкими і, внаслідок цього, можуть далі легше змінювати молекулярну структуру матеріалу при механічній обробці.

60. У деяких варіантах реалізації, вихідний матеріал представлений у формі волокнистого матеріалу, і механічна обробка включає накладення зсувного зусилля для розкриття волокон волокнистого матеріалу. Накладення зсувного зусилля можна виконувати, наприклад, за допомогою різак з обертовим ножом. Інші способи механічної обробки вихідної сировини включають, наприклад, помел або розтирання. Помел можна виконувати із застосуванням, наприклад, молоткового млина, кульового млина, колоїдного млина, конічного або конусного млина, дискового млина, ножового млина, млина Уайлі або зернового млина. Розтирання можна виконувати із застосуванням, наприклад, жорнового млина, штифтового млина, кавомолки або жорнового абразивного млина. Розтирання може забезпечуватися, наприклад, за допомогою зворотного-поступального штифта або іншими елементами, як у випадку зі штифтовим млином. Інші способи механічної обробки включають механічне подовжнє різання або розрив, інші способи, в яких прикладається тиск до волокон, і повітряний жорновий помел. Підходяща механічна обробка додатково включає будь-які інші прийоми, які змінюють молекулярну структуру вихідної сировини.

61. При необхідності, механічно оброблений матеріал можна пропускати через сито, наприклад, з середнім розміром отворів 1,59 мм або менше (1/16 дюймів, 0,0625 дюймів). У деяких варіантах реалізації, накладення зсувного зусилля або іншої механічної обробки та просіювання виконують одночасно. Наприклад, різак з обертовим ножом можна застосовувати для одночасного розрізання та просіювання вихідної сировини. Вихідну сировину розрізають між нерухомими ножами й обертовими ножами для отримання розрізаного матеріалу, який пропускають через сито та збирають у бункері. Тиск у бункері може бути нижче номінального атмосферного тиску, наприклад, щонайменше на 10 відсотків нижче номінального атмосферного тиску, наприклад, щонайменше на 25 відсотків нижче номінального атмосферного тиску, щонайменше на 50 відсотків нижче номінального атмосферного тиску, або щонайменше на 75 відсотків нижче номінального атмосферного тиску. У деяких варіантах реалізації застосовують джерело вакууму для підтримки тиску в бункері нижче номінального атмосферного тиску.

62. Целюлозний або лігноцелюлозний матеріал можна механічно обробляти в сухому стані (наприклад, що містить мало або не містить вільної води на своїй поверхні), гідратованому стані (наприклад, що містить не більше десяти відсотків за масою абсорбованої води), або у вологому стані, наприклад, що містить від приблизно 10 відсотків до приблизно 75 відсотків води за масою. Джерело волокон можна механічно обробляти, навіть якщо він частково або повністю занурений в рідину, таку як вода, етанол або ізопропанол.

63. Целюлозний або лігноцелюлозний матеріал також можна механічно обробляти під газом (таким як пара або атмосфері з газу, іншого ніж повітря), наприклад, під киснем або азотом, або парю.

64. При необхідності, лігнін можна вилучити з будь-яких вихідних матеріалів, які містять лігнін. Також для полегшення руйнування матеріалів, які містять целюлозу, матеріал можна обробляти перед або під час механічної обробки або опромінення за допомогою нагрівання, хімічних речовин (наприклад, мінеральної кислоти, основи або сильних окислювачів, наприклад, гіпохлориту натрію) і/або ферментів. Наприклад, розтирання можна проводити у присутності кислоти.

65. Системи механічної обробки можна налаштувати для отримання потоків із специфічними характеристиками, такими як, наприклад, певні максимальні розміри, визначені відношення довжини до ширини або певні співвідношення площі поверхні. Фізична обробка може збільшувати швидкість реакції або скорочувати необхідний час обробки шляхом розкриття матеріалів, і роблячи їх більш доступними для процесів і/або реагентів, таких як реагенти в розчині. Можна регулювати (наприклад, збільшувати) насипну щільність вихідної сировини. Наприклад, в деяких варіантах реалізації матеріал після механічної обробки має насипну щільність менше 0,25 г/см³, наприклад, 0,20 г/см³, 0,15 г/см³, 0,10 г/см³, 0,05 г/см³ або менше, наприклад, 0,025 г/см³. Насипну густину визначають за допомогою ASTM D1895B. Стисло, спосіб включає заповнення мірного циліндра відомого об'єму зразком та отримання маси зразка. Насипна щільність розраховується шляхом ділення маси зразка в грамах на відомий об'єм циліндра в кубічних сантиметрах.

66. Якщо вихідна сировина являє собою волокнистий матеріал, волокна волокнистих матеріалів механічно обробленого матеріалу можуть мати відносно велике середнє відношення довжини до діаметра (наприклад, більше 20 до 1), навіть якщо вони були розрізані більше одного разу. У доповненні до цього, волокна волокнистих матеріалів, описаних у даній заявці, можуть мати відносно вузький розподіл довжини та/або відношення довжини до діаметра.

67. Як використовується в даній заявці, середню ширину волокон (наприклад, діаметр) визначають оптично, шляхом випадкового відбору приблизно 5000 волокон. Середні довжини волокон коригуються зваженими довжинами. Площі поверхні за БЕТ (Брунауера, Еммет і Теллер) являють собою багатоточкові площі поверхні, і пористість визначають за допомогою ртутної порометрії.

68. Якщо вихідна сировина являє собою волокнистий матеріал, середнє відношення довжини до діаметра волокон механічно обробленого матеріалу може становити, наприклад, більше 8/1, наприклад, більше 10/1, більше 15/1, більше 20/1, більше 25/1, або більше 50/1. Середня довжина волокон механічно обробленого матеріалу може становити, наприклад, від приблизно 0,5 мм до 2,5 мм, наприклад, від приблизно 0,75 мм до 1,0 мм, і середня ширина (наприклад, діаметр) другого волокнистого матеріалу 14 може становити, наприклад, від приблизно 5 мкм і 50 мкм, наприклад, від приблизно 10 мкм до 30 мкм.

69. У деяких варіантах реалізації, якщо вихідна сировина являє собою волокнистий матеріал, стандартне відхилення довжини волокон механічно обробленого матеріалу може становити менше 60 відсотків середньої довжини волокон механічно обробленого матеріалу, наприклад, менше 50 відсотків середньої довжини, менше 40 відсотків середньої довжини, менше 25 відсотків середньої довжини, менше 10 відсотків середньої довжини, менше 5 відсотків середньої довжини, або навіть менше 1 відсотка середньої довжини.

70. У деяких варіантах реалізації площі поверхні за БЕТ механічно обробленого матеріалу становлять більше 0,1 м²/г, наприклад, більше 0,25 м²/г, більше 0,5 м²/г, більше 1,0 м²/г, більше 1,5 м²/г, більше 1,75 м²/г, більше 5,0 м²/г, більше 10 м²/г, більше 25 м²/г, більше 35 м²/г, більше 50 м²/г, більше 60 м²/г, більше 75 м²/г, більше 100 м²/г, більше 150 м²/г, більше 200 м²/г, або навіть більше 250 м²/г.

71. Пористість механічно обробленого матеріалу може становити, наприклад, більше 20 відсотків, більше 25 відсотків, більше 35 відсотків, більше 50 відсотків, більше 60 відсотків, більше 70 відсотків, більше 80 відсотків, більше 85 відсотків, більше 90 відсотків, більше 92 відсотків, більше 94 відсотків, більше 95 відсотків, більше 97,5 відсотків, більше 99 відсотків, або навіть більше 99,5 відсотків.

72. У деяких ситуаціях може бути бажане отримання матеріалу з низькою насипною щільністю, наприклад, за допомогою ущільнення матеріалу (наприклад, ущільнення може спростити та здешевити транспортування в інше місце), а потім поверненням матеріалу до стану з низькою насипною щільністю. Ущільнені матеріали можна обробляти будь-якими способами, описаними в даній заявці, або будь-який матеріал, оброблений будь-яким із

способів, описаних у даній заявці, згодом можна ущільнити, наприклад, як описано у WO 2008/073186.

Обробка опроміненням

73. Одну або більше послідовностей обробки опроміненням можна застосовувати для обробки вихідного матеріалу і для отримання структурно модифікованого матеріалу, який служить як вхідна сировина для подальших стадій та/або послідовностей обробки. Опромінення, наприклад, може зменшити молекулярну масу та/або кристалічність вихідної сировини. У деяких варіантах реалізації енергію, що запасена в матеріалі, яка вивільняється при переході електрона з його атомної орбіталі, застосовують для опромінення матеріалів. Опромінення можна здійснювати 1) важкими зарядженими частинками, такими як альфа-частинки або протони, 2) електронами, що утворюються, наприклад, при бета-розпаді або в електронно-променевих прискорювачах, або 3) електромагнітним випромінюванням, наприклад, гамма-променями, рентгенівськими променями або ультрафіолетовими променями. В одному підході випромінювання, що виділяється радіоактивними речовинами, можна застосовувати для опромінення вихідної сировини. У деяких варіантах реалізації можна застосовувати будь-яку комбінацію у будь-якому порядку або одночасно з (1) по (3). В іншому підході, електромагнітне випромінювання (наприклад, отримане з застосуванням електронно-променевих випромінювачів) можна застосовувати для опромінення вихідної сировини. Дози, що застосовують, залежать від бажаного ефекту і конкретної вихідної сировини. Наприклад, високі дози радіації можуть руйнувати хімічні зв'язки в компонентах вихідної сировини. У деяких випадках, якщо потрібен розрив ланцюга та/або потрібна функціоналізація полімерного ланцюга, можна застосовувати частинки, більш важкі, ніж електрони, такі як протони, ядра гелію, іони аргону, іони кремнію, іони неону, іони вуглецю, іони фосфору, іони кисню або іони азоту. Якщо потрібен розрив ланцюга з розкриттям циклу, можна застосовувати позитивно заряджені частинки з їх властивостями кислоти Льюїса для посилення розриву ланцюга з розкриттям кільця. Наприклад, якщо потрібне максимальне окиснення, то можна застосовувати іони кисню, і якщо бажане максимальне нітрування, то можна застосовувати іони азоту.

74. В одному способі опромінюють перший матеріал, який являє собою або містить целюлозу, що має першу середню чисельну молекулярну масу (перша MN), наприклад, шляхом обробки іонізуючим випромінюванням (наприклад, у вигляді гамма-випромінювання, рентгенівського випромінювання, ультрафіолетового (УФ) випромінювання від 100 нм до 280 нм, пучка електронів або інших заряджених частинок), з отриманням другого матеріалу, який містить целюлозу з другою середньою чисельною молекулярною масою (друга MN) менше, ніж перша середня чисельна молекулярна маса. Другий матеріал (або перший і другий матеріал) можна об'єднувати з мікроорганізмами (з або без ферментативної обробки), які можуть використовувати другий та/або перший матеріал або його складові цукру або лігнін для отримання палива або іншого цінного продукту, який являє собою або містить водень, спирт (наприклад, етанол або бутанол, такий як n-, втор- або трет-бутанол), органічну кислоту, вуглеводень або будь-яку їх суміш.

75. Оскільки другий матеріал містить целюлозу з меншою молекулярною масою, ніж перший матеріал, і в деяких випадках також з меншим індексом кристалічності, то другий матеріал є, як правило, більш диспергуючим, набухаючим і/або розчинним в розчині, що містить мікроорганізм і/або фермент. Ці властивості роблять другий матеріал більш сприйнятливим до хімічного, ферментативного та/або біологічного впливу в порівнянні з першим матеріалом, що дозволяє значно збільшити швидкість виробництва та/або рівень виробництва необхідного продукту, наприклад, етанолу. Опромінення може також стерилізувати матеріали або будь-яке середовище, необхідне для біообробки матеріалу.

76. У деяких варіантах реалізації друга середня чисельна молекулярна маса (друга MN) менше, ніж перша середня чисельна молекулярна маса (перша MN), більше ніж приблизно на 10 відсотків, наприклад, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50 відсотків, 60 відсотків або навіть більше ніж приблизно на 75 відсотків.

77. У деяких випадках другий матеріал містить целюлозу з кристалічністю (C2) менше, ніж кристалічність (C1) целюлози у першому матеріалі. Наприклад, (C2) може бути менше, ніж (C1) більше приблизно ніж на 10 відсотків, наприклад, 15, 20, 25, 30, 35, 40, або навіть більше ніж приблизно на 50 відсотків.

78. У деяких варіантах реалізації початковий індекс кристалічності (до опромінення) становить приблизно від 40 до приблизно 87,5 відсотків, наприклад, приблизно від 50 до приблизно 75 відсотків або приблизно від 60 до приблизно 70 відсотків, і індекс кристалічності після опромінення становить приблизно від 10 до приблизно 50 відсотків, наприклад, приблизно від 15 до приблизно 45 відсотків або приблизно від 20 до приблизно 40 відсотків. Проте, в

деяких варіантах реалізації, наприклад, після потужного опромінення можливо отримати індекс кристалічності менше 5 відсотків. У деяких варіантах реалізації матеріал після опромінення є по суті аморфним.

79. У деяких варіантах реалізації початкова середня чисельна молекулярна маса (до опромінення) становить приблизно від 200000 до приблизно 3200000, наприклад, приблизно від 250000 до приблизно 1000000 або приблизно від 250000 до приблизно 700000, і середня чисельна молекулярна маса після опромінення становить приблизно від 50000 до приблизно 200000, наприклад, приблизно від 60000 до приблизно 150000 або приблизно від 70000 до приблизно 125000. Проте, в деяких варіантах реалізації, наприклад, після потужного опромінення можливо отримати середню чисельну молекулярну масу менше приблизно 10000 або навіть менше приблизно 5000.

80. У деяких варіантах реалізації другий матеріал може мати рівень окислення (O2) вище, ніж рівень окислення (O1) першого матеріалу. Більш високий рівень окислення матеріалу може допомогти при диспергуванні, набуханні та/або розчинності, подальшому підвищенню сприйнятливості матеріалу до хімічного, ферментативного або біологічного впливу. У деяких варіантах реалізації для підвищення рівня окислення другого матеріалу щодо першого матеріалу, проводять опромінення в окислювальному середовищі, наприклад, в атмосфері повітря або кисню, з отриманням другого матеріалу, який більш окислений, ніж перший матеріал. Наприклад, другий матеріал може мати більше гідроксильних груп, альдегідних груп, кетоних груп, складноефірних груп і груп карбонових кислот, які можуть збільшити гідрофільність.

Іонізуюче випромінювання

81. Кожна форма випромінювання іонізує вуглецевмісний матеріал за допомогою часткової взаємодії, що визначається енергією випромінювання. Важкі заряджені частинки головним чином іонізують речовину за допомогою кулонівського розсіювання; більше того, при цих взаємодіях утворюються електрони підвищеної енергії, які можуть надалі іонізувати речовину. Альфа-частинки ідентичні ядру атома гелію й утворюються при альфа-розпаді різних радіоактивних ядер, таких, як ізотопи вісмуту, полонію, астату, радону, францію, радію, кількох актинідів, таких як актиній, торій, уран, нептуній, кюрій, каліфорній, америцій і плутоній.

82. Якщо застосовують частинки, то вони можуть бути нейтральними (незарядженими), позитивно зарядженими та негативно зарядженими. Якщо застосовують заряджені частинки, заряджені частинки можуть нести одиничний позитивний чи негативний заряд, або декілька зарядів, наприклад, один, два, три або навіть чотири або більше зарядів. У випадках, коли бажаний розрив ланцюга, можуть знадобитися позитивно заряджені частинки, від частини через їх кислотну природу. Якщо застосовують частинки, частинки можуть мати масу спокою електрона або більше, наприклад, 500, 1000, 1500, 2000, 10000 або навіть 100000 разів мас спокою електрона. Наприклад, частинки можуть мати масу приблизно від 1 атомної одиниці приблизно до 150 атомних одиниць, наприклад, приблизно від 1 атомної одиниці до приблизно 50 атомних одиниць, або приблизно від 1 до приблизно 25, наприклад, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 12 або 15 атомних одиниць. Прискорювачі, що застосовують для прискорення частинок, можуть бути електростатичними DC, електродинамічними DC, лінійними RF, лінійної магнітної індукції або незгасаючих коливальних. Наприклад, прискорювачі типу циклотрона доступні від IBA, Бельгія, такі як Rhodotron® E-beam Accelerator system, тоді як прискорювачі серії DC доступні від RDI, зараз IBA Industrial, такі як Dynamitron®. Іони та прискорювачі іонів описані в Introductory Nuclear Physics, Kenneth S. Krane, John Wiley & Sons, Inc. (1988), Krsto Prelec, FIZIKA B 6 (1997) 4, 177-206, Chu, William T., "Overview of Light-Ion Beam Therapy" Columbus-Ohio, ICRU-IAEA Meeting, 18-20 March 2006, Iwata, Y. et al., "Alternating-Phase-Focused IH-DTL for Heavy-Ion Medical Accelerators" Proceedings of EPAC 2006, Edinburgh, Scotland and Leaner, CM. et al., "Status of Superconducting ECR Ion Source Venus" Proceedings of EPAC 2000, Vienna, Austria.

83. Гамма-випромінювання має перевагу в значній глибині проникнення в різних матеріалах. Джерела гамма-променів включають радіоактивні ядра, такі як ізотопи кобальту, кальцію, технецію, хрому, галію, індію, йоду, заліза, криптону, самарію, селену, натрію, талію та ксенону.

84. Джерела рентгенівського випромінювання включають зіткнення пучка електронів з металевими мішенями, такими як вольфрам або молибден або сплавами, або компактні джерела випромінювання, які можна купити у Lyncan Technologies, Inc.

85. Джерела ультрафіолетового випромінювання включають дейтерієві або кадмієві лампи.

86. Джерела інфрачервоного випромінювання включають сапфірові, цинкові або керамічні лампи з селенідним вікном.

87. Джерела мікрохвильових хвиль включають клістри, радіочастотні джерела типу Селвін (Slevin), або джерела пучків атомів, в яких використовуються гази, такі як водень, кисень або азот.

88. У деяких варіантах реалізації як джерело випромінювання застосовують пучок електронів. Пучок електронів має переваги завдяки високій потужності дози (наприклад, 1, 5, або навіть 10 Мрад в секунду), високій пропускній здатності, меншій ізоляції та меншій проникності обладнання. Електрони також можуть більш ефективно викликати розрив ланцюга. Крім того, електрони, що мають енергію 4-10 МеВ, можуть мати глибину проникнення від 5 до 30 мм або більше, наприклад, 40 мм. Необов'язково можна застосовувати електрони, що мають енергії від 0,8 до 2 МеВ.

89. Пучки електронів можуть вироблятися, наприклад, електростатичними генераторами, каскадними генераторами, трансформаторними генераторами, низько енергетичними прискорювачами з системою сканування, низько енергетичними прискорювачами з лінійним катодом, лінійними прискорювачами й імпульсними прискорювачами. Електрони, як джерело іонізуючого випромінювання, можуть підходити, наприклад, для відносно тонких стопок матеріалів, наприклад, менше 0,5 дюймів, наприклад, менше 0,4 дюймів, 0,3 дюймів, 0,2 дюймів, або менше 0,1 дюймів. У деяких варіантах реалізації енергія кожного електрона в електронному пучку становить приблизно від 0,3 МеВ до приблизно 2,0 МеВ (мільйонів електрон-вольт), наприклад, приблизно від 0,5 МеВ до приблизно 1,5 МеВ, або приблизно від 0,7 МеВ до приблизно 1,25 МеВ.

90. Електронно-променеві пристрої можна купити в Ion Beam Applications, Лувен-ла-Нев, Бельгія або Titan Corporation, Сан-Дієго, Каліфорнія. Типові енергії електронів можуть становити 1 МеВ, 2 МеВ, 4,5 МеВ, 7,5 МеВ або 10 МеВ. Типова потужність електронно-променевих пристроїв може складати 1 кВт, 5 кВт, 10 кВт, 20 кВт, 50 кВт, 100 кВт, 250 кВт або 500 кВт. Рівень деполімеризації сировини залежить від вживаної енергії електронів і дози, в той час як час експозиції залежить від потужності та дози. Типові дози можуть приймати значення від 1 кГр, 5 кГр, 10 кГр, 20 кГр, 50 кГр, 100 кГр або 200 кГр.

Пучки іонів

91. Частинки більш важкі, ніж електрони можна застосовувати для опромінення матеріалів, таких як вуглеводи, або матеріалів, які містять вуглеводи, наприклад, целюлозні матеріали, лігноцелюлозні матеріали, крохмалисті матеріали або будь-які їх суміші та інших речовин, що описані у даній заявці. Наприклад, можна застосовувати протони, ядра гелію, іони аргону, іони кремнію, іони неону, іони вуглецю, іони фосфору, іони кисню або іони азоту. У деяких варіантах реалізації частинки більш важкі, ніж електрони можуть викликати великі кількості розриву ланцюга (по відношенню до більш легких частинок). У деяких випадках позитивно заряджені частинки завдяки своїй кислотності можуть викликати великі кількості розриву ланцюга, ніж негативно заряджені частинки.

92. Пучки важких частинок можна отримувати, наприклад, за допомогою лінійних прискорювачів або циклотронів. У деяких варіантах реалізації енергія кожної частинки у пучку становить приблизно від 1,0 МеВ/атомних одиниць до приблизно 6000 МеВ/атомних одиниць, наприклад, приблизно від 3 МеВ/атомних одиниць до приблизно 4800 МеВ/атомних одиниць, або приблизно від 10 МеВ/атомних одиниць до приблизно 1000 МеВ/атомних одиниць.

93. У деяких варіантах реалізації пучки іонів для опромінення вуглецевмісних матеріалів, наприклад, матеріалів біомаси, можуть містити один або більше типів іонів. Наприклад, пучки іонів можуть містити комбінації двох або більше (наприклад, трьох, чотирьох або більше) різних типів іонів. Зразкові комбінації можуть містити іони вуглецю та протони, іони вуглецю й іони кисню, іони азоту і протони, та іони заліза і протони. В цілому комбінації будь-яких з іонів (або інших іонів), описаних у даній заявці, можна застосовувати для формування іонних пучків для опромінення. Зокрема, комбінації відносно легких і відносно важких іонів можна застосовувати в одному пучку іонів.

94. У деяких варіантах реалізації пучки іонів для опромінення матеріалів містять позитивно заряджені іони. Позитивно заряджені іони можуть містити, наприклад, позитивно заряджені іони водню (наприклад, протони), іони благородних газів (наприклад, гелію, неону, аргону), іони вуглецю, іони азоту, іони кисню, атоми кремнію, іони фосфору й іони металів таких, як іони натрію, іони кальцію та/або іони заліза. Не будучи обмеженими якою-небудь теорією, вважають, що такі позитивно заряджені іони хімічно поведуться як фрагменти кислот Льюїса при впливі на матеріали, ініціюванні та підтримці катіонних реакцій розриву ланцюга з розкриттям циклу в окислювальному середовищі.

95. У деяких варіантах реалізації пучки іонів для опромінення матеріалів містять негативно заряджені іони. Негативно заряджені іони можуть містити, наприклад, негативно заряджені іони

водню (наприклад, гідридні іони), і негативно заряджені іони різних щодо електронегативних ядер (наприклад, іони кисню, іони азоту, іони вуглецю, іони кремнію й іони фосфору). Не будучи обмеженими якою-небудь теорією, вважають, що такі негативно заряджені іони хімічно поведуться як фрагменти основ Льюїса при впливі на матеріали, викликаючи аніонні реакції розриву ланцюга з розкриттям циклу в середовищі, що відновлюється.

96. У деяких варіантах реалізації пучки для опромінення матеріалів містять нейтральні атоми. Наприклад, будь-який з одного або більше атомів водню, атомів гелію, атомів вуглецю, атомів азоту, атомів кисню, атомів неону, атомів кремнію, атомів фосфору, атомів аргону й атомів заліза, можна включити у пучки, які застосовують для опромінення матеріалів біомаси. В цілому, суміші будь-яких двох або більше, зазначених вище, типів атомів (наприклад, трьох або більше, чотирьох або більше, або навіть більше) можуть бути присутніми у пучках.

97. У деяких варіантах реалізації пучки іонів для опромінення матеріалів містять односторонні іони, такі як один або більше з H^+ , H^- , He^+ , Ne^+ , Ar^+ , C^+ , C^- , O^+ , O^- , N^+ , N^- , Si^+ , Si^- , P^+ , P^- , Na^+ , Ca^+ та Fe^+ . У деяких варіантах реалізації пучки іонів можуть містити багатозарядні іони, такі як один або більше з C^{2+} , C^{3+} , C^{4+} , N^{3+} , N^{5+} , N^{3-} , O^{2+} , O^{2-} , O^{22-} , Si^{2+} , Si^{4+} та Si^{4-} . В цілому, пучки іонів можуть також містити більш складні поліядерні іони, які несуть множинний позитивний або негативний заряд. У деяких варіантах реалізації в силу будови багатоядерного іона, позитивні чи негативні заряди можуть бути ефективно розподілені по суті за всією структурою іонів. У деяких варіантах реалізації позитивні чи негативні заряди можуть бути дещо локалізовані в частинах структури іонів.

Електромагнітне випромінювання

98. У варіантах реалізації, в яких опромінення проводять за допомогою електромагнітного випромінювання, електромагнітне випромінювання може мати, наприклад, енергію на один фотон (в електрон-вольтах) від більше 102 еВ, наприклад, більше 103, 104, 105, 106 або навіть більше 107 еВ. У деяких варіантах реалізації електромагнітне випромінювання має енергію на один фотон між 104 і 107, наприклад, між 105 і 106 еВ. Електромагнітне випромінювання може мати частоту, наприклад, більше 1016 Гц, більше 1017 Гц, 1018, 1019, 1020 або навіть більше 1021 Гц. У деяких варіантах реалізації електромагнітне випромінювання має частоту між 1018 і 1022 Гц, наприклад, між 1019 і 1021 Гц.

99. У деяких варіантах реалізації опромінення (за допомогою будь-якого джерела випромінювання або комбінації джерел) виконують до тих пір, поки матеріал не отримає дозу щонайменше 0,25 Мрад, наприклад, щонайменше 1,0 Мрад, щонайменше 2,5 Мрад, щонайменше 5,0 Мрад або щонайменше 10,0 Мрад. У деяких варіантах реалізації виконують до тих пір, поки матеріал не отримає дозу від 1,0 Мрад до 6,0 Мрад, наприклад, від 1,5 Мрад до 4,0 Мрад.

100. У деяких варіантах реалізації опромінення виконують при потужності дози від 5,0 до 1500,0 кілорад/год., наприклад, від 10,0 і 750,0 кілорад/год. або від 50,0 до 350,0 кілорад/год.

101. У деяких варіантах реалізації застосовують два або більше джерел випромінювання, таких як два або більше іонізуючих випромінювань. Наприклад, зразки можна обробляти у будь-якому порядку пучком електронів з наступним гамма опроміненням і УФ-випромінюванням, що має довжину хвилі приблизно від 100 нм до приблизно 280 нм. У деяких варіантах реалізації зразки можна обробляти за допомогою трьох джерел іонізуючого випромінювання, таких як пучок електронів, гамма-випромінювання та УФ-випромінювання з великою енергією.

Обробка звуком

102. Одну або більше послідовностей обробки звуком можна застосовувати для обробки матеріалів з широкого спектру різних джерел для вилучення цінних речовин з матеріалів, та отримання частково зруйнованого органічного матеріалу (коли застосовують органічні матеріали), який служить в якості вхідної сировини для подальших стадій та/або послідовності обробки. Обробка звуком може зменшити молекулярну масу та/або кристалічність матеріалів, таких як один або більше з будь-яких матеріалів, описаних у даній заявці, наприклад, одного або більше з джерел вуглеводів, таких як целюлозні або лігноцелюлозні матеріали або крохмалисті матеріали.

103. В одному способі перший матеріал, який містить целюлозу, що має першу середню чисельну молекулярну масу ($Mn1$) диспергують в середовищі, такому як вода, і обробляють звуком та/або іншим кавітаційним способом з отриманням другого матеріалу, який містить целюлозу, що має другу середню чисельну молекулярну масу ($Mn2$) менше, ніж перша середня чисельна молекулярна маса. Другий матеріал (або перший і другий матеріал у деяких варіантах реалізації) можна об'єднувати з мікроорганізмами (з або без ферментативної обробки), які можуть використовувати другий та/або перший матеріал для отримання палива, яке являє собою або містить водень, спирт, органічну кислоту, вуглеводень або будь-яку їх суміш.

104. Оскільки другий матеріал містить целюлозу з меншою молекулярною масою, ніж перший матеріал, і в деяких випадках також з меншою кристалічністю, то другий матеріал, як правило, більш диспергуючий, набухаючий та/або розчинний в розчині, що містить мікроорганізм, наприклад, в концентрації більше 10⁶ мікроорганізмів/мл. Ці властивості роблять другий матеріал більш сприйнятливим до хімічного, ферментативного та/або мікробного впливу в порівнянні з першим матеріалом, які можуть значно збільшити швидкість виробництва та/або рівень виробництва необхідного продукту, наприклад, етанолу. Обробка звуком може також стерилізувати матеріали, але її не слід застосовувати, якщо в цей час мікроорганізми повинні бути живі.

105. У деяких варіантах реалізації друга середня чисельна молекулярна маса (друга M_n) менше, ніж перша середня чисельна молекулярна маса (перша M_n), більше приблизно на 10 відсотків, наприклад, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50 відсотків, 60 відсотків, або навіть більше приблизно 75 відсотків.

106. У деяких випадках другий матеріал містить целюлозу з кристалічністю (C2) менше, ніж кристалічність (C1) целюлози у першому матеріалі. Наприклад, (C2) може бути менше, ніж (C1) більше приблизно на 10 відсотків, наприклад, 15, 20, 25, 30, 35, 40, або навіть більше приблизно 50 відсотків.

107. У деяких варіантах реалізації початковий індекс кристалічності (до обробки звуком) складає приблизно від 40 до приблизно 87,5 відсотків, наприклад, приблизно від 50 до приблизно 75 відсотків або приблизно від 60 до приблизно 70 відсотків, і індекс кристалічності після обробки звуком становить приблизно від 10 до приблизно 50 відсотків, наприклад, приблизно від 15 до приблизно 45 відсотків або приблизно від 20 до приблизно 40 відсотків. Проте, в деяких варіантах реалізації, наприклад, після потужної обробки звуком можливо отримати індекс кристалічності менше 5 відсотків. У деяких варіантах реалізації матеріал після обробки звуком по суті аморфний.

108. У деяких варіантах реалізації початкова середня чисельна молекулярна маса (до обробки звуком) становить приблизно від 200000 до приблизно 3200000, наприклад, приблизно від 250000 до приблизно 1000000 або приблизно від 250 000 до приблизно 700000, і середня чисельна молекулярна маса після обробки звуком складає приблизно від 50000 до приблизно 200000, наприклад, приблизно від 60000 до приблизно 150000 або приблизно від 70000 до приблизно 125000. Проте, в деяких варіантах реалізації, наприклад, після потужної обробки звуком можливо отримати середню чисельну молекулярну масу менше приблизно 10000 або навіть менше приблизно 5000.

109. У деяких варіантах реалізації другий матеріал може мати рівень окислення (O2) вище, ніж рівень окислення (O1) першого матеріалу. Більш високий рівень окислення матеріалу може допомогти при диспергуванні, набуханні та/або розчинності, подальшому підвищенню сприйнятливості матеріалу до хімічного, ферментативного або мікробного впливу. У деяких варіантах реалізації для підвищення рівня окислення другого матеріалу щодо першого матеріалу, проводять обробку звуком в окислювальному середовищі, з отриманням другого матеріалу, який більш окислений, ніж перший матеріал. Наприклад, другий матеріал може мати більше гідроксильних груп, альдегідних груп, кетонних груп, складноефірних груп і груп карбонових кислот, які можуть збільшити гідрофільність.

110. У деяких варіантах реалізації обробку звуком проводять у водному середовищі. При необхідності середовище може містити окислювач, такий як перекис (наприклад, перекис водню), агент, що диспергує, та/або буфер. Приклади агентів, що диспергують, включають іонні агенти, що диспергують, наприклад, лаурилсульфат натрію, та неіоногенні агенти, що диспергують, наприклад, поліетиленгліколь.

111. В інших варіантах реалізації обробку звуком проводять в неводному середовищі. Наприклад, обробку звуком можна проводити у вуглеводнях, наприклад, толуолі або гептані, простому ефірі, наприклад, діетиловому ефірі або тетрагідрофурані, або навіть в зрідженому газі, такому як аргон, ксенон або азот.

Піроліз матеріалів вихідної сировини

112. Одну або більше послідовностей обробки піролізом можна застосовувати для обробки вуглецевмісних матеріалів з широкого спектру різних джерел для вилучення цінних речовин з матеріалів, та отримання частково зруйнованого матеріалу, який служить в якості вхідної сировини для подальших стадій та/або послідовності обробки.

113. В одному прикладі перший матеріал, який містить целюлозу, що має першу середню чисельну молекулярну масу (MN_1), піроліз, наприклад, шляхом нагрівання першого матеріалу в трубчастій печі (у присутності або у відсутності кисню), з отриманням другого матеріалу, який містить целюлозу, що має другу середню чисельну молекулярну масу (MN_2) меншу, ніж перша

середня чисельна молекулярна маса. Другий матеріал (або перший і другий матеріал у деяких варіантах реалізації) об'єднують з мікроорганізмами (з або без кислотної обробки або ферментативного гідролізу), які можуть використовувати другий та/або перший матеріал для отримання палива, яке являє собою або вуглецевмісний спирт (наприклад, етанол або бутанол, такий як н-, втор- або трет-бутанол), органічну кислоту, вуглеводень або будь-яку їх суміш.

114. Оскільки другий матеріал містить целюлозу з меншою молекулярною масою, ніж перший матеріал, і в деяких випадках також з меншою кристалічністю, то другий матеріал, як правило, більш диспергуючий, набухаючий та/або розчинний в розчині, що містить мікроорганізм, наприклад, в концентрації більше 10⁶ мікроорганізмів/мл. Ці властивості роблять другий матеріал більш сприйнятливим до хімічного, ферментативного та/або мікробного впливу в порівнянні з першим матеріалом, який може значно збільшити швидкість виробництва та/або рівень виробництва необхідного продукту, наприклад, етанолу. Піроліз може також стерилізувати перший і другий матеріали.

115. У деяких варіантах реалізації друга середня чисельна молекулярна маса (друга Mn) менше, ніж перша середня чисельна молекулярна маса (перша Mn), більше приблизно на 10 відсотків, наприклад, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50 відсотків, 60 відсотків, або навіть більше приблизно 75 відсотків.

116. У деяких випадках другий матеріал містить целюлозу з кристалічністю (C2) менше, ніж кристалічність (C1) целюлози у першому матеріалі. Наприклад, (C2) може бути менше, ніж (C1) більше ніж приблизно на 10 відсотків, наприклад, 15, 20, 25, 30, 35, 40, або навіть більше ніж приблизно на 50 відсотків.

117. У деяких варіантах реалізації початковий індекс кристалічності (до піролізу) становить приблизно від 40 до приблизно 87,5 відсотків, наприклад, приблизно від 50 до приблизно 75 відсотків або приблизно від 60 до приблизно 70 відсотків, і індекс кристалічності після піролізу становить приблизно від 10 до приблизно 50 відсотків, наприклад, приблизно від 15 до приблизно 45 відсотків або приблизно від 20 до приблизно 40 відсотків. Проте, в деяких варіантах реалізації, наприклад, після потужного піролізу можливо отримати індекс кристалічності менше 5 відсотків. У деяких варіантах реалізації матеріал після піролізу є по суті аморфним.

118. У деяких варіантах реалізації початкова середня чисельна молекулярна маса (до піролізу) становить приблизно від 200000 до приблизно 3200000, наприклад, приблизно від 250000 до приблизно 1000000 або приблизно від 250 000 до приблизно 700000, і середня чисельна молекулярна маса після піролізу становить приблизно від 50000 до приблизно 200000, наприклад, приблизно від 60000 до приблизно 150000 або приблизно від 70000 до приблизно 125000. Проте, в деяких варіантах реалізації, наприклад, після потужного піролізу можливо отримати середню чисельну молекулярну масу менше приблизно 10000 або навіть менше приблизно 5000.

119. У деяких варіантах реалізації другий матеріал може мати рівень окислення (O2) вище, ніж рівень окислення (O1) першого матеріалу. Більш високий рівень окислення матеріалу може сприяти диспергуванню, набухання та/або розчинності, подальшому підвищенню сприйнятливості матеріалу до хімічного, ферментативного або мікробного впливу. У деяких варіантах реалізації для підвищення рівня окислення другого матеріалу щодо першого матеріалу, проводять піроліз в окислювальному середовищі, з отриманням другого матеріалу, який більш окислений, ніж перший матеріал. Наприклад, другий матеріал може мати більше гідроксильних груп, альдегідних груп, кетонних груп, складноефірних груп і груп карбонових кислот, які можуть збільшити гідрофільність.

120. У деяких варіантах реалізації піроліз матеріалів є безперервним. В інших варіантах реалізації матеріал піддають піролізу протягом заздалегідь заданого часу, а потім залишають остигати протягом другого заздалегідь заданого часу, до наступного піролізу.

Окислення вихідних матеріалів сировини

121. Одну або більше послідовностей обробки окисленням можна застосовувати для обробки вуглецевмісних матеріалів з широкого спектру різних джерел для вилучення цінних речовин з матеріалів, та отримання частково зруйнованого та/або зміненого матеріалу, який служить в якості вхідної сировини для подальших стадій та/або послідовності обробки.

122. В одному способі перший матеріал, який містить целюлозу, що має першу середню чисельну молекулярну масу (перша Mn) і має перший вміст кисню (O1), окислюють, наприклад, шляхом нагрівання першого матеріалу в потоці повітря або повітря, збагаченого киснем, з отриманням другого матеріалу, який містить целюлозу, що має другу середню чисельну молекулярну масу (друга Mn) і має другий вміст кисню (O2), вище, ніж перший вміст кисню (O1).

123. Такі матеріали також можна об'єднувати з твердою речовиною та/або рідиною. Рідину та/або тверду речовину можуть містити мікроорганізми, наприклад, бактерії та/або ферменти. Наприклад, бактерії та/або ферменти можуть діяти на целюлозний або лігноцелюлозний матеріал для отримання палива, такого як етанол, або побічного продукту, такого як білок.

5 Паливо та побічні продукти описані у "ВОЛОКНИСТІ МАТЕРІАЛИ ТА КОМПОЗИТИ", заявці на патент США № 11/453951, поданої 15 червня 2006. Повний зміст кожної з вищевказаних заявок включено в дану заявку за допомогою посилання.

124. У деяких варіантах реалізації друга середня чисельна молекулярна маса не більше ніж на 97 відсотків менше першої середньої чисельної молекулярної маси, наприклад, не більше ніж на 95 відсотків, 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 або не більше 1,0 відсотків менше першої середньої чисельної молекулярної маси. Кількісне зменшення молекулярної маси буде залежати від області застосування. Наприклад, у деяких переважних варіантах реалізації, в яких пропонуються композити, друга середня чисельна молекулярна маса по суті така сама, як і перша середня чисельна молекулярна маса.

15 В інших областях застосування, таких як отримання етанолу або іншого палива або побічного продукту, зазвичай переважно більше кількісне зменшення молекулярної маси.

125. У деяких варіантах реалізації, в яких застосовують матеріали для отримання палива або побічного продукту, початкова середня чисельна молекулярна маса (до окислення) становить приблизно від 200000 до приблизно 3200000, наприклад, приблизно від 250000 до приблизно 1000000 або приблизно від 250 000 до приблизно 700000, і середня чисельна молекулярна маса після окислення становить приблизно від 50000 до приблизно 200000, наприклад, приблизно від 60000 до приблизно 150000 або приблизно від 70000 до приблизно 125000. Проте, в деяких варіантах реалізації, наприклад, після потужного окислення, можливо отримати середню чисельну молекулярну масу менше приблизно 10000 або навіть менше приблизно 5000.

126. У деяких варіантах реалізації другий вміст кисню становить щонайменше на приблизно п'ять відсотків вище, ніж перший вміст кисню, наприклад, 7,5 відсотків вище, 10,0 відсотків вище, 12,5 відсотків вище, 15,0 відсотків вище або 17,5 відсотків вище. У деяких переважних варіантах реалізації другий вміст кисню становить щонайменше приблизно на 20,0 відсотків вище, ніж перший вміст кисню у першому матеріалі. Вміст кисню вимірюють елементним аналізом шляхом піролізу зразка у печі при 1300 °C або вище. Відповідний елементний аналізатор являє собою аналізатор LECO CHNS-932 з високотемпературною піччю для піролізу VTF-900.

127. Зазвичай окислення матеріалу відбувається в окислювальному середовищі. Наприклад, окислення можна здійснювати або сприяти йому за допомогою піролізу в окислювальному середовищі, наприклад у повітрі або атмосфері аргону, збагаченого повітрям. Для сприяння окисленню можна додавати до матеріалу до або під час окислення різні хімічні речовини, такі як окислювачі, кислоти або основи. Наприклад, перед окисленням можна додавати перекис (наприклад, перекис бензоїлу).

40 128. Деякі окислювальні способи зниження стійкості використовують реакції Фентона або хімічні реакції типу Фентона. Такі способи описані, наприклад, у заявці на патент США № 12/639289, поданої 16 грудня 2009, зміст якої повністю включено в дану заявку за допомогою посилання.

129. Приклади окислювачів включають перекиси, такі як перекис водню та перекис бензоїлу, персульфати, такі як персульфат амонію, активовані форми кисню, такі як озон, перманганати, такі як перманганат калію, перхлорати, такі як перхлорат натрію, і гіпохлорити, такі як гіпохлорит натрію (побутовий відбілювач).

130. У деяких випадках під час контакту підтримують pH на рівні або нижче приблизно 5,5, так, наприклад, від 1 до 5, від 2 до 5, від 2,5 до 5 або від приблизно 3 до 5. Умови також можуть включати час контакту від 2 до 12 годин, наприклад, від 4 до 10 годин, або від 5 до 8 годин. У деяких випадках умови включають температуру, що не перевищує 300 °C, наприклад, не перевищує 250, 200, 150, 100 або 50 °C. В особливо необхідних випадках температура залишається по суті температурою навколишнього середовища, наприклад, на рівні або приблизно 20-25 °C. У деяких переважних варіантах реалізації один або більше окислювачів застосовують до першого целюлозного або лігноцелюлозного матеріалу, та одну або більше сполук у вигляді газу, наприклад, шляхом генерації озону in-situ за допомогою опромінення першого целюлозного або лігноцелюлозного матеріалу, та одну або більше сполук через повітря за допомогою пучка частинок, таких як електрони.

131. У конкретних переважних варіантах перший целюлозний або лігноцелюлозний матеріал спочатку диспергують у воді або у водному середовищі, яке містить одну або більше

диспергованих і/або розчинених у ній сполук, воду видаляють після закінчення часу замочування (наприклад, оборотну і вільну воду видаляють фільтруванням), а потім до комбінації застосовують один або більше окислювачів у вигляді газу, наприклад, шляхом генерації озону in-situ за допомогою опромінення першого целюлозного або лігноцелюлозного та однієї або більше сполук через повітря за допомогою пучка частинок, таких як електрони (наприклад, кожен з яких прискорюють різницею потенціалів між 3 MeV і 10 MeV). Замочування може відкривати внутрішні ділянки для окислення.

132. У деяких варіантах реалізації суміші містять одну або більше сполук і один або більше окислювачів, а мольне співвідношення однієї або більше сполук і одного або більше окислювачів становить приблизно від 1:1000 до приблизно 1:25, наприклад, приблизно від 1:500 до приблизно 1:25 або приблизно від 1:100 до приблизно 1:25.

133. У деяких переважних варіантах реалізації суміш додатково містить один або більше гідрокінон, такий як 2,5-диметоксигідрокінон (DMHQ) та/або один або більше бензохінон, такий як 2,5-диметокси-1,4-бензохінон (DMBQ), які можуть допомагати в реакції перенесення електронів.

134. У деяких переважних варіантах реалізації один або більше окислювачів електрохімічно генерують in-situ. Наприклад, перекис водню та/або озон можна отримати електрохімічним способом в контактній або реакційній посудині.

Інші процеси солюбілізації, зменшення стійкості або функціоналізації

135. Будь-який з процесів цього абзацу можна застосовувати окремо без будь-яких процесів, описаних у даній заявці, або у поєднанні з будь-якими процесами, описаними в даній заявці (у будь-якому порядку): паровим вибухом, обробкою кислотою (включаючи обробку концентрованими і розведеними мінеральними кислотами, такими як сірчана кислота, соляна кислота, і органічними кислотами, такими як трифтороцтова кислота), обробкою основами (наприклад, обробкою вапном або гідроксидом натрію), УФ-обробкою, шнековою екструзійною обробкою (дивись, наприклад, заявку на патент США № 12/417723, подану 18 листопада 2008, обробкою розчинником (наприклад, обробкою іонними рідинами) і криогенним помелом (дивись, наприклад, патент США № 7900857).

Отримання палива та/або інших продуктів за допомогою біообробки

136. Після виконання однієї або більше стадій обробки біомаси, описаних вище, складні вуглеводи, що містяться у фракціях целюлози і геміцелюлози, можна перетворювати на цукор із застосуванням процесу оцукрювання, як описано вище.

137. Отриманий розчин цукру можна перетворювати шляхом ферментації в різні продукти, такі як спирти, наприклад, етанол, або органічні кислоти. Продукт, що одержується, залежить від мікроорганізму, що застосовується, і умов, при яких відбувається біообробка. Ці стадії можна виконувати, наприклад, із застосуванням існуючого обладнання на підприємстві з виробництва етанолу з кукурудзи.

138. Зазвичай для ферментації застосовують різні мікроорганізми. Розчин цукру, отриманий шляхом оцукрювання лігноцелюлозних матеріалів, зазвичай містить ксилозу, а також глюкозу. Може бути бажано видалення ксилози, наприклад, за допомогою хроматографії, так деякі широко використовувані мікроорганізми (наприклад, дріжджі) не діють на ксилозу. Ксилозу можна зібрати та застосовувати у виробництві інших продуктів, наприклад, підсолоджувача ксиліту. Ксилозу можна видаляти до або після доставки розчину цукру на підприємство, на якому будуть виконувати ферментацію.

139. Мікроорганізми, що застосовуються можуть бути природними мікроорганізмами або генно-інженерними мікроорганізмами. Наприклад, мікроорганізм може являти собою бактерію, наприклад, целюлолітичну бактерію, гриб, наприклад, дріжджі, рослину або найпростіші, наприклад, водорості, найпростіші або грибоподібні найпростіші, наприклад, слизовики. Якщо організми сумісні, то можна застосовувати суміші організмів. Мікроорганізм може являти собою аеробний і анаеробний мікроорганізм. Мікроорганізм може являти собою гомоферментивний мікроорганізм (виробляє один або по суті єдиний кінцевий продукт). Мікроорганізм може являти собою гомооцетовокислий мікроорганізм, гомомолочнокислий мікроорганізм, пропіоновокислі бактерії, маслянокислі бактерії, бактерії, що виробляють бурштинову кислоту або 3-гідроксипропіонову кислоту. Мікроорганізм може належати до родів, вибраних з групи, що складається з *Clostridium*, *Lactobacillus*, *Moorella*, *Thermoanaerobacter*, *Propionibacterium*, *Propionispora*, *Anaerobiospirillum*, і *Bacteriodes*. У певних випадках мікроорганізм може являти собою *Clostridium formicoaceticum*, *Clostridium butyricum*, *Moorella thermoacetica*, *Thermoanaerobacter kivui*, *Lactobacillus delbrukii*, *Propionibacterium acidipropionici*, *Propionispora arboris*, *Anaerobiospirillum succiniciproducens*, *Bacteriodes amylophilus* або *Bacteriodes ruminicola*. Наприклад, мікроорганізм може являти собою рекомбінантний мікроорганізм, розроблений для

отримання необхідного продукту, такий як рекомбінантна *Escherichia coli* зі зміненим одним або більше генів, здатних кодувати білки, які керують продукуванням необхідного продукту (дивись, наприклад, патент США № 6852517, опублікований 8 лютого 2005 року).

140. Карбоксильні групи зазвичай знижують рН ферментаційного розчину, мають тенденцію інгібувати ферментацію деяких мікроорганізмів, таких *Pichia stipitis*. Відповідно, в деяких випадках бажано додавати основу та/або буфер до або під час ферментації для підвищення рН розчину. Наприклад, у ферментаційне середовище можна додавати гідроксид натрію або вапно для підвищення рН середовища в оптимальному діапазоні для мікроорганізму, що застосовується.

141. Ферментацію зазвичай проводять у водному розчинному середовищі, яке може містити джерело азоту або інші джерела поживних речовин, наприклад, сечовину, разом із вітамінами та мікроелементами і металами. В цілому переважно, щоб живильне середовище було стерильним, або, щонайменше мало низьке мікробне навантаження, наприклад, кількість бактерій. Стерилізацію живильного середовища можна здійснювати будь-яким бажаним способом. Однак, у переважних варіантах реалізації стерилізацію здійснюють шляхом опромінення живильного середовища або окремих компонентів живильного середовища перед змішуванням. Дозування випромінювання зазвичай якомога нижче, до тих пір поки виходять задовільні результати, щоб звести до мінімуму споживання енергії та кінцеву вартість. Наприклад, у багатьох випадках живильне середовище або компоненти живильного середовища можна обробляти в дозі радіації менше 5 Мрад, наприклад, менше 4, 3, 2 або 1 Мрад. У певних випадках живильне середовище обробляють в дозі приблизно від 1 до 3 Мрад.

Продукти хімічних реакцій

142. На фігурі 3 різні перетворення ксилози (3a) в її відкритій альдегідній формі у продукти. Для хімічного перетворення застосовують, наприклад, каталізatori придатні для перетворення цукру (наприклад, ксилози), отриманого з матеріалу біомаси, як описано в даній заявці, в корисні органічні продукти. Продукти можна безпосередньо перетворювати на продукт (наприклад, фурфурол 3b) або можна перетворювати через різні проміжні речовини, як показано на Фігурі 3. Перед перетворенням цукор (наприклад, ксилозу) можна виділяти, концентрувати та/або очищати з оцукреної біомаси із застосуванням різних способів, таких як перегонка, кристалізація, преципітація, хроматографія (наприклад, хроматографія з рухомим шаром сорбенту або вдосконалена хроматографія з рухомим шаром сорбенту), центрифугування, осадження, седиментація, флотація, ферментація (наприклад, ферментація інших цукрів, таких як глюкоза більшою мірою, ніж ксилоза) або їх комбінації та/або інших способів.

143. Хімічні перетворення можна виконувати в тій самій ємності, що й оцукрювання (наприклад, *in situ* відразу після оцукрювання), або направляти (факультативно через стадію очищення) у другу ємність для хімічної реакції. Наприклад, ємність для хімічної реакції може бути оснащена пристроєм регулювання температури, перемішуючим пристроєм, що може бути виготовлений так, щоб витримувати корозійні або розчинники, що розчиняють, виготовлена так, щоб витримувати тиск вище атмосферного. Ці хімічні перетворення також можна виконувати у безперервному режимі (наприклад, із застосуванням трубчастого реактора, проточного хімічного реактора з мішалкою) або напівбезперервному режимі.

144. Приклади хімічних перетворень ксилози у фурфурол і подальші продукти представлені на Фіг. 3. Хоча деякі з продуктів не мають стереохімічних атомів вуглецю, продукти 3d і 3f мають стереоцентри. Хімічні реакції, що передбачені в даній заявці, можуть призводити до чистих стереоізомерів або D, L сумішей, які можна розділити.

145. Хімічне перетворення ксилози (3a) в метилтетрагідрофуран (3f) можна виконувати у декілька стадій. На першій стадії ксилозу (3a) дегідрують та замикають в кільце з отриманням фурфуролу (3b), альтернативно званого фуранкарбоксальдегідом, який являє собою маслянистий, безбарвний гетероциклічний альдегід. Декілька каталітичних систем можуть успішно перетворювати ксилозу в фурфурол. Деякі можливі кислотні системи являють собою: цеоліт, підкислений $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$; сульфонову кислоту, поверхнево щеплений діоксид кремнію; 1-метилімідазол, $i\text{-BuC}(=\text{O})\text{Me}$; KI, KCl; 1-алкіл-3-метилімідазолні іонні рідини; NaCl, HCl, SiO_2 , цеоліт бета, функціоналізований сульфонову кислоту мезопористий діоксид кремнію MCM-41; перфторсульфонові смоли (Нафіон®), кислі глини, FeCl_3 , NaCl; підкладку з мезопористого діоксиду кремнію; сульфонову кислоту на підкладці з SBA-15, SiO_2 , H_2SO_4 ; тетраетилортосилікат, 3-(меркаптопропіл)-триметоксисилан, LaCl_3 ; мікропористий кремнійалюмофосфат; ZrO_2 , вольфрамат; LSC смола; Al_2O_3 , вольфрамат; сульфовані TiO_2 ; V_2O_5 , H_3PO_4 ; ZrO_2 , Al_2O_3 , $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$; SiO_2 , MgCl_2 ; HCl, мікрохвильове випромінювання;

амберлист 15; Cs_2CO_3 , SiO_2 . Ці реакції можна проводити при підвищених температурах і/або підвищеному тиску.

146. Фурфурол застосовують як розчинник для очищення мастил, як фунгіцид і гербіцид. Фурфурол також є хімічною проміжною речовиною для виробництва метилтетрагідрофурану (3f), який являє собою важливий промисловий розчинник. На додаток до цього, фурфурол (3b) може служити як структурна одиниця для іншого потенційного транспортного палива. Фурфурол являє собою важливу хімічну вихідну сировину, що поновлюється, не на основі нафти. Його високо цінують за термостійкістю властивості, механічну міцність та стійкість до корозії. Фурфурол застосовують в хімічній промисловості як проміжну речовину в синтезі хімічних продуктів, таких як нейлон, мастильні матеріали, розчинники, клейкі речовини, медикаменти, та пластмаси.

147. Фурфурол також є хімічною проміжною речовиною для фурфурилового спирту, так при відновленні альдегідної групи фурфуролу утворюється фурфуриловий спирт (3c). Фурфуриловий спирт також є цінною хімічною проміжною речовиною та його можна деароматизувати до тетрагідрофурилового спирту (3d). Деякі промислові процеси перераховані нижче.

148. При двостадійному процесі біомасу (наприклад, рослинні матеріали), що містить ксилізу, змішують з кислотою (наприклад, розбавленою сірчаною кислотою) або ферментом, що оцукрює, з отриманням цукру, в тому числі ксилізи. На другій стадії, наприклад, взаємодіючи з кислотою (наприклад, розбавленою сірчаною кислотою факультативно з першої стадії), ксиліза замикається в кільце з втратою трьох молей води з отриманням фурфуролу. Продукт можна виділити з суміші кислоти та нерозщепленої біомаси за допомогою перегонки з водяною парою.

149. Фурфурол (3b) являє собою універсальну хімічну проміжну речовину і його можна застосовувати для отримання інших фуранових хімічних речовин, таких як фуранкарбонова кислота за допомогою окислення, і власне фуран (3g) за допомогою декарбонілування у паровій фазі, що каталізується палладієм. Фурфуриловий спирт (3c) можна отримувати шляхом каталітичного відновлення фурфуролу. При відновленні альдегідної групи фурфуролу (3b) може утворюватися фурфуриловий спирт. Наприклад, альдегід можна відновлювати за допомогою NaBH_4 в метанолі протягом однієї години (наприклад, з виходом продукту більше 10 %, наприклад, більше 20 %, більше 30 %, більше 40 %, більше 50 %, більше 60 %, більше 70 %, більше 80 %). Інші реагенти, які можна застосовувати для цього перетворення, включають FeCl_3 , ZnCl_2 ; NiCl_2 , Al_2O_3 ; Pt , TiO_2 , SiO_2 ; $(\text{NH}_4)_2\text{HCO}_2$, Ni ; $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$; CuO , Cr_2O_3 , SiO_2 .

150. Фурфуриловий спирт (3c), який також називають 2-фурилметанол або 2-фуранкарбінол (3c), являє собою органічну сполуку, що містить фуран, заміщений гідроксиметильною групою. Фурфуриловий спирт в чистому вигляді являє собою прозору безбарвну рідину, але стає бурштинового кольору при тривалому зберіганні. Він має слабкий запах гару і гіркий смак. Він змішується з водою, але нестійкий у воді. Він розчинний у звичайних органічних розчинниках. При обробці кислотами, теплом і/або каталізаторами, фурфуриловий спирт можна підготувати для полімеризації в смоли, поліфурфуриловий спирт. Його також можна застосовувати як розчинник і як інгредієнт для виробництва різних хімічних продуктів, таких як смоли для коркового лиття, клейкі речовини та зволожуючі агенти.

151. Фурфуриловий спирт (3c) застосовують у ракетній техніці як паливо, яке запалюється за допомогою окислювача білої азотної кислоти, що димить, або червоної азотної кислоти, що димить. Завдяки своїй низькій молекулярній масі, фурфуриловий спирт (3c) може просочувати клітини деревини, де його можна полімеризувати та сполучити з деревиною під впливом тепла, опромінення, та/або каталізаторів або додаткових реагентів (наприклад, за допомогою способів, описаних у патенті США 7846295, зміст якого повністю включено в дану заяву за допомогою посилання). Оброблена деревина має підвищену стійкість до вологи, стабільність розмірів, твердість, стійкість до мікробіологічного розкладання та стійкість до комах; каталізatori можуть включати хлорид цинку, лимонну або мурашину кислоту, або борати.

152. Деароматизацію фурфурилового спирту (3c) в тетрагідрофуриловий спирт (3d) можна виконувати із застосуванням декількох металевих каталізаторів при високому тиску (наприклад, від 10 до 8000 фунтів/кв.дюйм) і температурах (наприклад, від 50 до 400 °C). Наприклад, каталізатор може бути вибраний з: Ru наночастинок на підкладці гекториту; борида нікелю/ SiO_2 ; скелетного Ni ; L-серину, альгінової кислоти, платинового комплексу; Na_2O , ZnO , NiO , Al_2O_3 ; Ni , Al , Mo , Si , Ca ; Rh-PPH_3 комплексу; RuO_2 ; Ru ; Ru/TiO_2 ; Al/Ni сплаву; борида нікелю, борида нікелю/кобальту; NiO , серед іншого. Реакції гідратування займають від хвилин (або годин) до днів (або декілька днів). Тетрагідрофуриловий спирт являє собою гігроскопічну безбарвну рідину, що змішується з водою; його застосовують як розчинник для смол, в шкіряних барвниках і нейлоні.

Тетрагідрофуриловий спирт можна застосовувати як нешкідливі розчинники в агрохімічних складах і як ад'ювант, для допомоги гербіцидам у проникненні в структуру листа. Дигідропіран можна отримати шляхом дегідратації тетрагідрофурилового спирту на оксиді алюмінію при 300-400 °C.

153. 2-Метилтетрагідрофуран (3f) являє собою органічну сполуку з молекулярною формулою $\text{CH}_3\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$. Це легко займиста рідина. Її в основному застосовують як заміну ТГФ в спеціалізованих прикладних задачах через переважні експлуатаційні показники в цих прикладних задачах, наприклад, для одержання більш високих температур реакції, або більш легкого поділу завдяки розчинності, зміни кислотності та зміни донорних властивостей кисню в кільці 2-метилтетрагідрофурану. Також її застосовують в електролітичних складах для вторинних літєвих електродів і як компонент в альтернативних видах палива. Це цінний розчинник для низькотемпературних реакцій. 2-Метилтетрагідрофуран утворює скло, яке не кристалізується, і часто застосовується як розчинник для спектроскопічних досліджень при -196 °C. Метилтетрагідрофуран має стереоцентр в альфа-положенні до кисню. Метилтетрагідрофуран, що утворюється в даних хімічних реакціях, може являти собою суміш стереоізомерів 50:50 або бути збагачений одним із енантіомерів.

154. Іншим широко поширеним видом застосування 2-метилтетрагідрофурану є його застосування як розчинника для реактиву Грін'єра, що застосовується в металоорганічних і двофазних хімічних процесах, завдяки здатності атома кисню до координації з магнієвим іонним компонентом реактиву Грін'єра, або з азеотропними сухими продуктами. Застосування 2-метилтетрагідрофурану забезпечує дуже чистий водно-органічний фазовий поділ. Його часто застосовують, але він дорожчий для заміни тетрагідрофурану.

155. 2-Метилтетрагідрофуран схвалений Міністерством енергетики США в якості добавки до бензину. Фурфурол та інші частково гідровані/відновлені фурильні сполуки між ним і 2-метилтетрагідрофураном (фурфуриловий спирт, метилфуран, тетрагідрофуриловий спирт) мають тенденцію до полімеризації та досить летючі. 2-метилтетрагідрофуран, однак, є більш стабільним і менш летючим, і, таким чином, підходить для застосування як моторне паливо.

156. 2-Метилтетрагідрофуран має один стереоцентр, так що існує у двох енантіомерних формах. У деяких процесах, що включають гідрування, утворюється рацемічна суміш двох енантіомерів. Асиметричний синтез (S)-(+)-2-метилтетрагідрофурану можна отримати за допомогою хірального каталітичного гідрування, наприклад, застосовуючи каталізатори на підкладці, такі як родієві комплекси на ваті.

157. Перетворення 3с в 3е включає гідрогеноліз. 3е можна перетворити на 3f за допомогою гідрування у паровій фазі з застосуванням нікелю Ренея при 200 °C. Фурфурол (3b) можна каталітично перетворити на фуран (3g) за допомогою комплексів металів. Наприклад, реакції можуть протікати через метал-ацилгідриди. Cu/Mo комплекс з нерухомим шаром може каталізувати таке перетворення при високих тисках і температурах (наприклад, між 10 і 20 тисяч фунтів/кв.дюйм і від 50 до 400 °C) при безперервному потоці водню. Також застосовували каталітичні комплекси Pd і Ni, але вони виявилися менш селективними (що призводило до відкриття кільця і C4 сполук). Гідрування фурану (3g) в тетрагідрофуран (3h) можна виконувати при високому тиску і температурі у водні з застосуванням металевих каталізаторів, таких як нікель Ренея, Ru і Pt.

158. Похідні продукти фурфуролу великі та включають, але не обмежуються, фурфуриловий спирт, левулінову кислоту, тетрагідрофуриловий спирт, дигідропіран, фуранкарбонову кислоту, метилфуран, метилтетрагідрофуран, фуран, тетрагідрофуран, пірол, тіофуран, 1,4-бутандіол, малеїновий ангідрид, фурфуриламін, фуранакрилову кислоту, фуранакрилонітрил, фурфуриліденакролеїн, алкілфурфуриліденокетон, продукт реакції Дільса-Альдера з цикlopентадієном та інші дієни і дієнофіли та поліфурфуриловий спирт.

159. Похідні продукти фурфуролу можуть являти собою продукти з схеми багатостадійних реакцій. Проміжні речовини в схемі реакції можна виділити до наступних реакцій. Наприклад, фурфурол можна виділити й очистити до перетворення у фурфуриловий спирт.

Приклади

160. Якщо не вказано інше, реактиви отримані від Alfa Chemical, Кінгс-Пойнт, Нью-Йорк; Sigma Aldrich Chemical, Сент-Луїс, Міссурі.

Приклад I: Перетворення ксилози у фурфурол з оцтовою кислотою

161. В 1 л посудину високого тиску, оснащену конденсатором випаровування (реактор з нержавіючої сталі Parr, Parr Instrument Company, Молін, Іллінойс), додавали 20 грам ксилози, 0,2 мл крижаної оцтової кислоти та 400 мл води. Посудину нагрівали до 185 °C і рідини переганяли з реактора. Загальний час нагрівання становив дві години. Більшу частину

фурфуролу вилучали з дистилляту. Вихід фурфуролу визначали за допомогою газової хроматографії, який становив 39 відсотків.

Приклад 2: Перетворення ксилози у фурфурол

162. В 1 л посудину високого тиску, оснащену конденсатором випаровування (реактор з нержавіючої сталі Parr, Parr Instrument Company, Молін, Іллінойс), додавали 50 грам ксилози і 500 мл води. Реактор нагрівали до 185 °C, перемішували при 350 об/хв і тиск становив 145 фунтів/кв.дюйм. Вихід фурфуролу становив 45 відсотків.

Приклад 3: Перетворення ксилози у фурфурол при додаванні хлориду кальцію.

163. В 1 л посудину високого тиску, оснащену конденсатором випаровування (реактор з нержавіючої сталі Parr, Parr Instrument Company, Молін, Іллінойс), додавали 30 грам ксилози (від Cascade Analytical Reagents and Biochemicals, Корвалліс, Орегон), 300 мл метилтетрагідрофурану, 30 грам хлориду кальцію та 150 мл води. Реактор нагрівали до 200 °C протягом чотирьох годин. Вихід фурфуролу становив 55 відсотків.

Приклад 4: Перетворення ксилози у фурфурол; безперервна обробка.

164. Ксилозу розчиняли у воді до 0,66 моль/л. Цей розчин прокачували через нагрітий трубчастий реактор. При 180 °C вихід фурфуролу становив менше 5 відсотків. При 200 °C вихід становив 13 % при тривалості обробки 10 хвилин. При 220 °C при тривалості обробки 10 хвилин вихід досягав 40.

165. В інших прикладах, крім наведених у даній заявці, або якщо явно не вказано інше, всі чисельні діапазони, кількості, величини і відсотки, такі як для кількості матеріалів, вмісту речовин, часу і температури реакції, співвідношення кількостей та іншого в наступній частині опису і формулі винаходу, що додається, можуть бути прочитані як якщо б їм передувало слово "приблизно", хоча термін "приблизно" може явно не стояти з величиною, кількістю або діапазоном. Відповідно, якщо не вказано інше, числові параметри, викладені в наступному описі та формулі винаходу, що додається, являють собою наближені значення, які можуть змінюватися в залежності від необхідних властивостей, які повинні бути отримані відповідно до даного винаходу. Щонайменше, і без наміру обмежити застосування доктрини еквівалентів у рамках формули винаходу, кожен числовий параметр щонайменше слід розглядати у світлі кількості наведених значущих цифр і з застосуванням звичайних методів округлення.

166. Незважаючи на те, що числові діапазони та параметри, запропоновані в широкій сфері застосування винаходу, є приблизними, чисельні значення, викладені в конкретних прикладах, наведені настільки точно, наскільки це можливо. Проте, будь-яке чисельне значення, за визначенням містить помилку, що неминуче витікає з стандартного відхилення, обумовленого відповідними тестовими вимірами. Крім того, коли в даній заявці вказані чисельні діапазони, ці діапазони включають перераховані крайні точки діапазону (наприклад, можуть використовуватися початкові та кінцеві точки). При використанні в даній заявці масових відсотків, чисельні значення представлені відносно загальної маси.

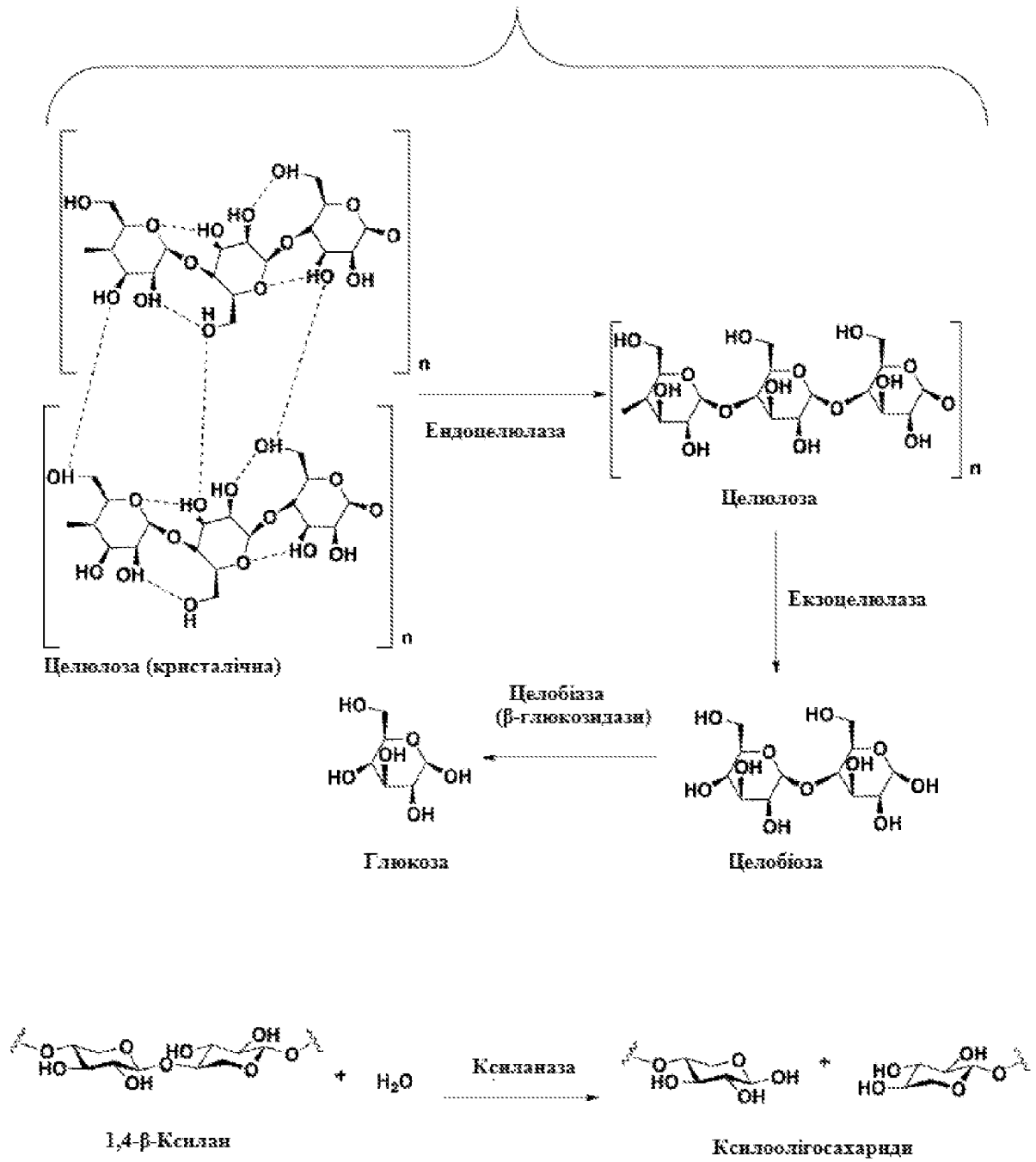
167. Крім того, слід розуміти, що будь-який числовий діапазон, наведений у даній заявці, передбачає включення всіх піддіапазонів, що входять до нього. Наприклад, діапазон від "1 до 10" передбачає включення всіх піддіапазонів між (та включаючи) наведеним мінімальним значенням 1 і наведеним максимальним значенням 10, тобто, що має мінімальне значення рівне або більше 1, і максимальне значення, рівне або менше 10. Передбачається, що терміни "один" або "форми однини", які використовуються у даній заявці, включають в себе "щонайменше один" або "один або більше", якщо не вказано інше.

168. Будь-який патент, публікація або інший викладений матеріал, повністю або частково, який вказаний в даному документі, як включений в дану заявку за допомогою посилання, включений тільки в тому обсязі, в якому включений матеріал не суперечить існуючим визначенням, твердженням або іншим викладеним матеріалам, наведеним у даному описі. Таким чином, та в необхідному обсязі опис, як явно зазначено в даному документі замінює собою будь-які суперечливі матеріали, включені в дану заявку за допомогою посилання. Будь-який матеріал, або його частина, як вказано тут, включений у дану заявку за допомогою посилання, але суперечить існуючим визначенням, твердженням або іншим викладеним матеріалам, наведеним у даному описі, буде включений тільки в тому обсязі, при якому не виникає ніяких конфліктів між цим включеним матеріалом та існуючим розкриттям матеріалу.

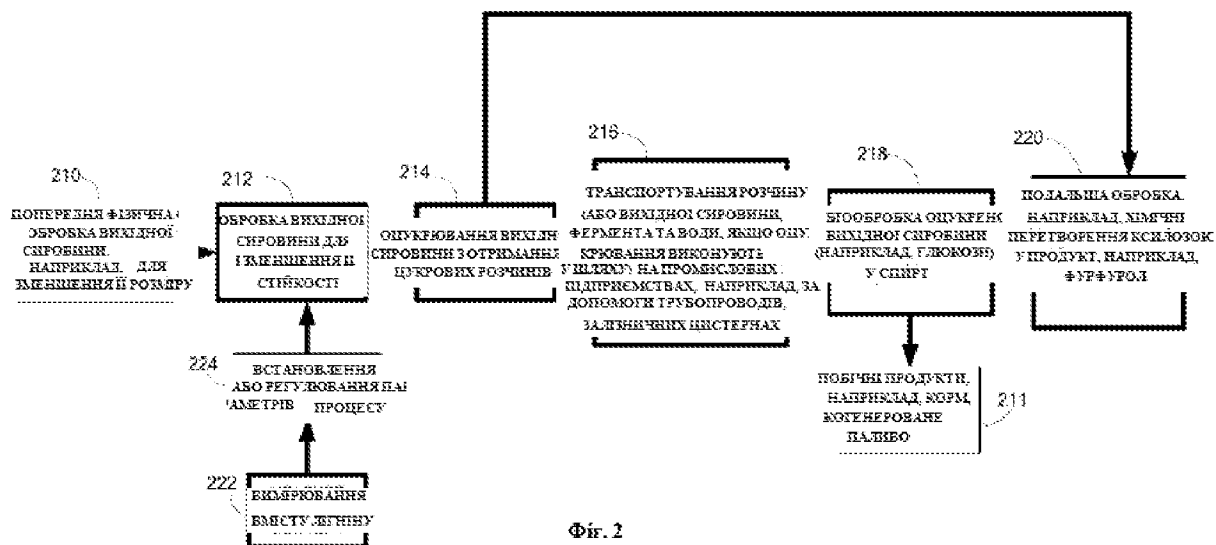
169. У той час як даний винахід детально показаний та описаний посиланнями на переважний варіант його реалізації, фахівцям у даній галузі техніки буде зрозуміло, що можна зробити різні зміни у формі та деталях без відступу від обсягу винаходу, що охоплюється прикладеною формулою винаходу.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

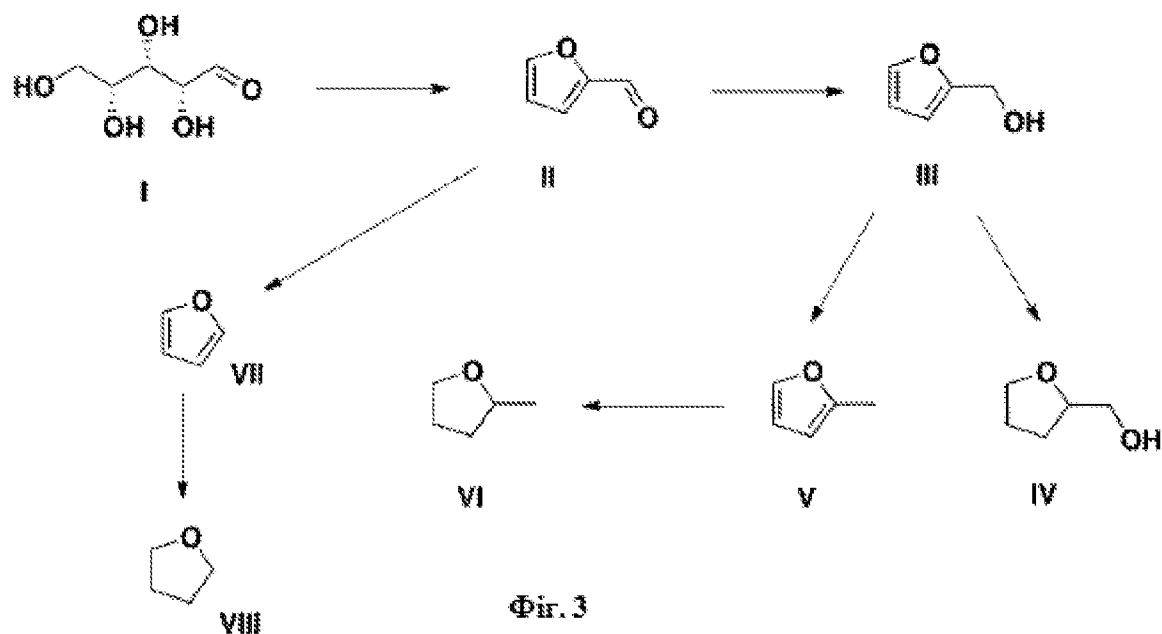
1. Спосіб перетворення цукру на фурфуроловий спирт, який полягає в тому, що хімічно перетворюють ксилозу на фурфурол, а потім відновлюють фурфурол до фурфуролового спирту, причому ксилозу одержують шляхом обробки біомаси опроміненням для зниження стійкості біомаси та шляхом оцукрювання біомаси одним або декількома ферментами з одержанням цукрів, включаючи ксилозу і глюкозу, причому цукри піддають ферментації для ферментації цукрів, що не являють собою ксилозу, до більшого ступеня, ніж ксилози, і де ксилозу відділяють від глюкози за допомогою хроматографії з псевдорухомим шаром.
2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що хімічне перетворення додатково включає перетворення ксилози за допомогою кислотного каталізатора, причому, необов'язково, кислотний каталізатор вибраний з групи, що складається з підкислених цеолітів, підкисленого діоксиду кремнію, поверхнево прищепленого діоксиду кремнію, функціоналізованого мезопористого діоксиду кремнію, полікислот, кислотно-функціоналізованих полімерів, полісульфонових кислот, поліоцтових кислот, поліфосфонових кислот, полістиролсульфононових кислот, тетраортосилікатів, 3-(меркаптопропіл)-триметоксисилану, кислот Льюїса, мікропористого кремнійалюмофосфату, оксидів металів, ZrCb, Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, V₂O₅, солей сірчаної кислота, (NH₄)₂SO₄, галогенідів металів, MgCb, LaCl₃, FeC₃, карбонатів металів, Cs₂CO₃, іонних рідин, оксидів вольфраму, вольфраматів, фосфорної кислоти, фосфонові кислоти, сірчаної кислоти, хлористоводневої кислоти, азотної кислоти, перфторсульфонові смоли та їх комбінації.
3. Спосіб за п. 1 або 2, який **відрізняється** тим, що перетворення включає застосування тиску більше атмосферного до ксилози, або перетворення включає нагрівання ксилози до температури від більше 50 до 320 °C.
4. Спосіб за п. 1, що додатково включає виділення фурфуролового спирту або фурфуролу.
5. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що один або декілька ферментів являють собою ферментний комплекс, що містить ксиланазу.
6. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що біомаса містить геміцелюлозу, яка додатково містить ксилан, глюкороноксиан, арабінооксиан, глюкоманан і/або ксилотрикан.
7. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що опромінення включає дозу опромінення від 10 до 200 Мрад.
8. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що опромінення здійснюють пучком електронів, причому потужність пучка електронів становить від 0,5 до 10 MeV.
9. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що біомаса вибрана з групи, що складається з паперу, паперових виробів, паперових відходів, деревини, пресованої деревини, тирси, сільськогосподарських відходів, стічних вод, силосу, трави, пшеничної соломи, рисового лушпиння, багасу, бавовни, джуту, пеньки, льону, бамбука, сизалю, абаки, соломи, кукурудзяних качанів, кукурудзяної соломи, люцерни, сіна, кокосових волокон, морських водоростей, водоростей та їх суміші.



Фіг. 1



Фіг. 2



Фіг. 3

Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601