



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 118249

(13) C2

(51) МПК

C12P 7/10 (2006.01)

C12P 7/16 (2006.01)

C12P 7/06 (2006.01)

C12P 5/02 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2014 00597	(72) Винахідник(и):	Медофф Маршалл (US)
(22) Дата подання заявки:	28.04.2009	(73) Власник(и):	КСІЛЕКО, ІНК., 360 Audubon Road, Wakefield, MA 01880, USA (US)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	26.12.2018	(74) Представник:	Петров Андрій Володимирович, реєстр. №139
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	61/049,419, 61/049,415, 61/049,413, 61/049,404, 61/073,496, 12/417,880	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	SU 741582 A1, 07.10.1983 RU 2000330 C1, 07.09.1993 RU 2041950 C1, 20.08.1995 Kumakura M. et al., Effect of radiation pretreatment of bagasse on enzymatic and acid hydrolysis. Biomass. – 1983. – Vol. 3. – № 3, – p. 199-208 Brenner W. et al., Radiation pretreatments for optimizing the sugar yield in the acid hydrolysis of waste cellulose. Radiation physics and chemistry. – 1979. - Vol. 14, № 3- 6, - p. 299-308 Dubey K.A. et al., Microstructural studies of electron beam- irradiated cellulose pulp. Radiation physics and chemistry. – 2004. – Vol. 69, № 5. – p. 395-400
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	30.04.2008, 30.04.2008, 30.04.2008, 30.04.2008, 18.06.2008, 03.04.2009		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	US, US, US, US, US, US		
(41) Публікація відомостей про заявку:	12.05.2014, Бюл.№ 9		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	26.12.2018, Бюл.№ 24		
(62) Номер та дата подання попередньої заявки, з якої виділено заявку, позначену кодом (21):	а201014296, 28.04.2009		

(54) ЦЕЛЮЛОЗНІ І ЛІГНОЦЕЛЮЛОЗНІ МАТЕРІАЛИ І СПОСОБИ І СИСТЕМИ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ТАКИХ МАТЕРІАЛІВ ОПРОМІНЕННЯМ

(57) Реферат:

Винахід стосується способу, який включає: опромінення лігноцелюлозної сировини біомаси пучком електронів, щоб спричинити розділення ланцюга сировини біомаси; охолодження опроміненої сировини біомаси шляхом контактування опроміненої сировини біомаси з текучим середовищем при температурі, більш низькій, ніж температура опроміненої сировини, повторне опромінення сировини біомаси пучком електронів, і оцукрювання повторно опроміненої сировини біомаси, в суміші з водним середовищем і мікроорганізмом і/або ферментом та додатково переробку продукту оцукрювання з одержанням палива.

UA 118249 C2

Даний винахід стосується переробки біомаси, а саме способів і систем для переробки біомаси.

Рівень техніки

Різні вуглеводи, такі як целюлозні і лігноцелюлозні матеріали, наприклад, у волокнистій формі, виробляють, переробляють і використовують у великих кількостях у множині сфер застосування. Часто такі матеріали використовують однократно, а потім викидають у вигляді відходів або просто вважають відходами, наприклад стічні води, макуха, деревна тирса і солома.

Суть винаходу

Біомаса може бути перероблена для зміни її структури на одному або декількох рівнях. Потім перероблену біомасу можна використовувати, наприклад, як джерело матеріалів і/або палива.

Головним чином, винахід стосується способів зміни молекулярної і/або надмолекулярної структури вихідної сировини біомаси. Як розглянуто нижче, в деяких варіантах здійснення способи включають опромінення і гасіння сировини біомаси. У інших варіантах здійснення способи включають опромінення сировини, охолодження сировини і знов опромінення сировини.

Вуглеводородмісні матеріали (наприклад, матеріали біомаси) або одержані з біомаси матеріали, такі як крохмальні матеріали, целюлозні матеріали, лігноцелюлозні матеріали, або матеріали біомаси, які являють собою або включають значну кількість низькомолекулярного цукру (наприклад, моносахариди, дисахариди або трисахариди), можна переробляти для зміни їх структури, і з структурно змінених матеріалів можна виготовляти продукти. Наприклад, багато які зі способів, описаних в даному описі, забезпечують целюлозні і/або лігноцелюлозні матеріали, які мають більш низьку молекулярну масу і/або кристалічність відносно природного матеріалу. Багато які зі способів забезпечують матеріали, які можуть більш легко утилізуватися різними мікроорганізмами для продукції корисних продуктів, таких як водень, спирти (наприклад, етанол або бутанол), органічні кислоти (наприклад, оцтова кислота), вуглеводні, співпродукти (наприклад, білки) або будь-які їх суміші. Багато які з одержаних продуктів, такі як етанол або н-бутанол, можна використовувати як паливо для енергопостачання автомобілів, вантажних автомобілів, тракторів, кораблів або поїздів, наприклад як паливо для двигунів внутрішнього згоряння або як сировину для паливного елемента. Багато які з одержаних продуктів також можна використовувати для енергопостачання повітряних суден, таких як літаки, наприклад, які мають реактивні двигуни, або вертольоти. Крім того, продукти, описані в даному описі, можна використовувати для генерування електричної енергії, наприклад, в загальноприйнятих парогенераторних установках або в теплових установках.

У одному аспекті винахід стосується способів, які включають гасіння сировини біомаси, яка опромінена для іонізації сировини біомаси, таким чином, щоб сировина мала перший рівень радикалів, які піддаються детекції за допомогою спектрометра електронно-спінового резонансу, настільки, щоб радикали знаходилися на другому рівні, більш низькому, ніж перший рівень.

У іншому аспекті винахід стосується способів, які включають опромінення сировини біомаси для іонізації сировини біомаси таким чином, щоб сировина мала перший рівень радикалів, які піддаються детекції за допомогою спектрометра електронно-спінового резонансу, і гасіння опроміненої сировини біомаси настільки, щоб радикали в гашеній сировині біомаси знаходилися на другому рівні, більш низькому, ніж перший рівень.

Деякі способи додатково включають переробку опроміненої і гашеної сировини біомаси для одержання продукту.

Деякі варіанти здійснення включають одну або декілька з наступних ознак.

Гасіння може включати гасіння радикалів до рівня, який більше не піддається детекції за допомогою спектрометра електронно-спінового резонансу, наприклад, приблизно менше ніж 10^{14} спінів. Гасіння може включати застосування тиску на біомасу, наприклад тиску приблизно більше ніж 1000 фунт/кв. дюйм (6,89 МПа). Тиск можна застосовувати спільно із застосуванням нагрівання. Гасіння може включати контактування біомаси з газом, здатним реагувати з радикалами, наприклад контактування біомаси з текучим середовищем, здатним проникати в біомасу і реагувати з радикалами. Гасіння також, або альтернативно, може включати контактування біомаси з антиоксидантом. У деяких випадках, сировина біомаси включає антиоксидант, диспергований в ній, і гасіння включає контактування антиоксиданта, диспергованого в сировині біомаси, з радикалами.

У іншому аспекті винахід стосується способу, який включає опромінення сировини біомаси, одержаної зменшенням одного або декількох розмірів окремих частин сировини біомаси, з використанням пристрою, що містить прискорювач, адаптований для прискорення частинок,

таких як електрони або іони, де пристрій здатний переробляти більше 1000 тонн матеріалу біомаси на рік, наприклад більше 10000, 25000, 50000, 100000 або навіть більше 1000000 тонн біомаси на рік.

У наступному аспекті, винахід стосується опромінення сировини біомаси, наприклад, іонізуючим випромінюванням електронів або іонів, для зміни молекулярної і/або надмолекулярної структури сировини біомаси, охолодження сировини біомаси і потім повторного опромінення сировини біомаси. Два застосовуваних випромінювання можуть бути однаковими або різними, наприклад, вони можуть бути одного типу, такого як електрони на одному рівні.

Також винахід стосується продуктів, одержаних такими способами, і систем для здійснення способів.

Деякі варіанти здійснення таких способів включають одну або декілька з наступних ознак.

Сировину біомаси можна охолоджувати до такої міри, щоб після охолодження біомаса мала температуру нижче її первинної температури до опромінення. Охолодження біомаси може включати контактування біомаси з текучим середовищем при температурі нижче первинної температури біомаси або нижче температури біомаси після опромінення.

Кожне опромінення сировини біомаси можна проводити у міру пневматичного транспортування сировини біомаси в текучому середовищі. Випромінювання можна застосовувати у міру того, як сировина біомаси потрапляє під дію сили тяжіння. Наприклад, біомаса може транспортуватися по першому стрічковому конвеєру на першій висоті і потрапляти на другий стрічковий конвеєр на другому рівні, більш низькому, ніж перший рівень, причому задній край першого стрічкового конвеєра і передній край другого стрічкового конвеєра утворюють зазор, і опромінення іонізуючим випромінюванням може бути застосоване до сировини біомаси у встановленому зазорі. У процесі опромінення біомаса може транспортуватися мимо гармати частинок і через пучок заряджених частинок. Сировина біомаси може мати об'ємну густину приблизно менше, ніж $0,25 \text{ г/см}^3$ в області нижче і/або вище пучка.

У іншому аспекті винахід стосується способів зміни молекулярної структури і/або надмолекулярної структури крохмального матеріалу або низькомолекулярного цукру, такої як сахароза, в сировині біомаси, що містить щонайменше приблизно 10 мас. % низькомолекулярного цукру. Способи включають переробку обробленої сировини біомаси для одержання продукту, причому оброблену сировину біомаси одержують попередньою обробкою сировини біомаси з використанням способу попередньої обробки, який змінює молекулярну структуру і/або надмолекулярну структуру частини крохмального матеріалу або низькомолекулярного цукру, вибраного з радіаційного опромінення, обробки ультразвуком, піролізу і окислення.

У іншому аспекті винахід стосується способів обробки сировини біомаси, що включає крохмальний матеріал, для зміни молекулярної структури і/або надмолекулярної структури крохмального матеріалу щонайменше одним способом, вибраним з групи, яка складається з радіаційного опромінення, обробки ультразвуком, піролізу і окислення.

Будь-який з вказаних вище аспектів винаходу в деяких варіантах здійснення може включати одну або декілька з представлених нижче ознак.

Спосіб, крім того, може включати обробку сировини біомаси одним або декількома іншими способами попередньої обробки, де інші способи попередньої обробки вибрані з обробки ультразвуком, піролізу і окислення.

Радіаційне опромінення може бути в формі пучка електронів, який можна застосовувати, наприклад, в загальному дозуванні приблизно від 10 Мрад до приблизно 50 Мрад. Радіаційне опромінення може являти собою іонізуюче випромінювання.

Переробка може включати виготовлення спалюваного палива. У деяких випадках, переробка включає конвертування опроміненого матеріалу з використанням мікроорганізму, здатного перетворювати щонайменше приблизно 1 мас. % біомаси в паливо.

У деяких варіантах здійснення переробка включає ферментацію сировини, аеробну або анаеробну, для одержання продукту, такого як паливо, наприклад етанол. Наприклад, переробка може включати контактування сировини з мікроорганізмом, здатним перетворювати щонайменше частину, наприклад щонайменше приблизно 1 мас. %, сировини в продукт. Мікроорганізм може бути природним мікроорганізмом або мікроорганізмом, одержаним способами інженерії. Наприклад, мікроорганізм може являти собою бактерію, наприклад целюлолітичну бактерію, гриб, наприклад дріжджі, рослину або одноклітинний організм, наприклад водорості, найпростіші або подібний грибам одноклітинний організм, наприклад слизисту плісняву. Коли організми є сумісними, можна використовувати їх суміші.

Продукт може включати одне або декілька з: водню, органічних кислот, білків, вуглеводнів і спиртів, наприклад етанол, н-пропанол, ізопропанол, н-бутанол і їх суміші. Інші приклади продуктів, які можна одержувати способами, описаними в даному описі, включають моно- і поліфункціональні C1-C6-алкілові спирти, моно- і поліфункціональні карбонові кислоти, C1-C6-вуглеводні і їх комбінації. Інші приклади спиртів включають метанол, етиленгліколь, пропіленгліколь, 1,4-бутандіол, гліцерин і їх комбінації. Карбонові кислоти включають мурашину кислоту, оцтову кислоту, пропіонову кислоту, масляну кислоту, валеріанову кислоту, капронову кислоту, пальмітинову кислоту, стеаринову кислоту, щавлеву кислоту, малонову кислоту, янтарну кислоту, глутарову кислоту, олеїнову кислоту, лінолеву кислоту, гліколеву кислоту, молочну кислоту, γ -гідроксимасляну кислоту і їх комбінації. Вуглеводні включають метан, етан, пропан, пентан, н-гексан і їх комбінації. Багато які з цих продуктів можна використовувати як паливо.

Крім того, спосіб може включати підготовку сировини біомаси шляхом зменшення одного або декількох розмірів окремих частин сировини біомаси.

У деяких випадках, сировина біомаси має внутрішні волокна, і сировину біомаси дроблять до такої міри, щоб її внутрішні волокна були по суті оголені. У деяких випадках, сировина біомаси може включати або може складатися з окремих волокон і/або частинок, що мають максимальний розмір приблизно не більше ніж 0,5 мм.

Сировина біомаси може бути одержана і потім попередньо оброблена, або попередньо оброблена і потім одержана. Спосіб попередньої обробки може бути вибраний, наприклад, з радіаційного опромінення, такого як радіаційне опромінення пучком електронів або іонів, обробки ультразвуком, піролізу і окислення. У деяких варіантах здійснення щонайменше один зі способів попередньої обробки, наприклад радіаційне опромінення, проводять на сировині біомаси в той час, коли сировина біомаси знаходиться під впливом повітря, азоту, кисню, гелію або аргону. У деяких варіантах здійснення попередня обробка може включати попередню обробку сировини біомаси паровим вибухом.

У деяких варіантах здійснення біомасу одержують зменшенням одного або декількох розмірів окремих частин біомаси, включаючи дроблення, вологе або сухе подрібнення, нарізання, стиснення, пресування або комбінації будь-якого з цих способів. Наприклад, дроблення можна проводити різальним пристроєм з обертовим ножом. Дроблення може приводити до волокон, що мають середнє співвідношення довжини і діаметра більше 5/1. У деяких варіантах здійснення одержана біомаса може мати площу поверхні BET більше 0,25 м²/г. Біомасу можна дробити до такої міри, щоб внутрішні волокна біомаси були по суті оголені. Біомасу можна дробити до такої міри, щоб вона мала об'ємну густину приблизно менше ніж 0,35 г/см³.

У деяких варіантах здійснення до сировини біомаси можна застосовувати два або більше способів попередньої обробки, наприклад радіаційне опромінення і обробку ультразвуком, радіаційне опромінення і окислення, радіаційне опромінення і піроліз, обробку ультразвуком і окислення, обробку ультразвуком і піроліз або окислення і піроліз. Два або більше процесів можна проводити в будь-якому порядку або приблизно в один і той же час.

У деяких варіантах здійснення зміна молекулярної структури і/або зміна надмолекулярної структури біомаси, наприклад целюлозного або лігноцелюлозного матеріалу або низькомолекулярного цукру або крохмального матеріалу, може включати зміну одного або декількох з: середньої молекулярної маси, середньої кристалічності, площі поверхні, міри полімеризації, пористості, розгалуження, прищепленої співполімеризації, розміру доменів або їх кількості, зміни типу або кількості хімічних функціональних груп і зміни молекулярної маси по формулі. Наприклад, зміна молекулярної структури і/або надмолекулярної структури може включати зменшення або одного, або обох з середньої молекулярної маси і середньої кристалічності або збільшення або одного, або обох з площі поверхні і пористості.

У деяких випадках, функціоналізована біомаса (біомаса, в якій змінені кількість і/або тип функціональних груп) є більш розчинною і більш легко утилізованою мікроорганізмами в порівнянні з нефункціоналізованою біомасою. Крім того, багато які з функціоналізованих матеріалів, описаних в даному описі, менш схильні до окислення і можуть мати підвищену тривалу стабільність в умовах навколишнього середовища.

У деяких варіантах здійснення щонайменше один спосіб попередньої обробки можна проводити на біомасі, в якій приблизно менше ніж 25 мас. % біомаси знаходиться в набухломому стані, де набухлий стан характеризується як наявність об'єму, який більше ніж на 2,5 % перевищує об'єм в ненабухломому стані. У інших варіантах здійснення біомаса змішана і включає засіб, що викликає набухання. Наприклад, в будь-якому способі, описаному в даному описі,

біомаса може бути змішана або може включати засіб, що викликає набухання, і доза радіаційного опромінення біомаси може складати приблизно менше ніж 10 Мрад.

Попередньо оброблений матеріал біомаси, крім того, може необов'язково включати буфер, такий як бікарбонат натрію або хлорид амонію, електроліт, такий як хлорид калію або хлорид натрію, фактор росту, такий як біотин, і/або пару основ, таких як урацил, поверхнево-активна речовина, мінерал або хелатуючий агент.

У деяких випадках, попередню обробку проводять в той час, коли сировина біомаси знаходиться під впливом повітря, азоту, кисню, гелію або аргону. Попередню обробку можна проводити під тиском, наприклад під тиском приблизно більше ніж 2,5 атмосфер (0,25 МПа). Способи, розкриті в даному описі, крім того, можуть включати окислення біомаси перед попередньою обробкою.

Сировина біомаси може включати, наприклад, папір, паперову продукцію, паперові відходи, деревину, пресовану деревину, деревну тирсу, сільськогосподарські відходи, стічні води, силос, трави, рисове лушпиння, макуху, бавовну, джут, прядиво, льон, бамбук, сизаль, абаку, соломі, серцевини кукурудзяних качанів, кукурудзяну соломі, просо, люцерну, сіно, кокосові волокна, синтетичну целюлозу, морську траву, водорості і їх суміші. У деяких випадках біомаса може включати синтетичний матеріал.

У деяких випадках біомаса може включати вуглевод, який включає один або декілька β -1,4-зв'язків і має середньочислову молекулярну масу приблизно від 3000 до 50000.

У деяких варіантах здійснення матеріал біомаси включає крохмаль, наприклад кукурудзяний крохмаль, пшеничний крохмаль, картопляний крохмаль або рисовий крохмаль, похідне крохмалю, або матеріал, який включає крохмаль, такий як продукт харчування або сільськогосподарська культура. Наприклад, крохмальний матеріал може являти собою аракчу, гречку, банан, ячмінь, маніоку, кудзу, кислицю, саго, сорго, звичайну домашню картоплю, солодку картоплю, таро, ямс або одне або декілька бобових, таких як кінські боби, сочевиця або горох.

У інших варіантах здійснення матеріал біомаси являє собою низькомолекулярний цукор або включає його. Наприклад, матеріали біомаси можуть включати щонайменше приблизно 0,5 мас. % низькомолекулярного цукру, наприклад щонайменше приблизно 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12,5, 25, 35, 50, 60, 70, 80, 90 мас. % або навіть щонайменше приблизно 95 мас. % низькомолекулярного цукру. У деяких випадках, біомаса складається по суті з низькомолекулярного цукру, наприклад більше ніж на 95 мас. %, наприклад 96, 97, 98, 99 мас. % або по суті 100 мас. % низькомолекулярного цукру. Матеріали біомаси, які включають низькомолекулярні цукри, можуть являти собою сільськогосподарські продукти або продукти харчування, такі як цукрова тростина і цукровий буряк або їх екстракт, наприклад сік цукрової тростини або цукрового буряка. Конкретні приклади низькомолекулярних цукрів включають целобіозу, лактозу, сахарозу, глюкозу і ксилозу, а також їх похідні. Переробка низькомолекулярних цукрів будь-яким зі способів, описаних в даному описі, може зробити кінцеві продукти більш розчинними і/або легше утилізованими мікроорганізмами.

У одному з аспектів спосіб конвертування проміжного матеріалу в продукт включає обробку опроміненого проміжного продукту мікроорганізмом, де проміжний матеріал одержаний опроміненням крохмального матеріалу і обробкою крохмального матеріалу ферментом.

У іншому аспекті спосіб конвертування проміжного матеріалу в продукт включає одержання проміжного матеріалу опроміненням крохмального матеріалу і обробку крохмального матеріалу ферментом, і обробку опроміненого проміжного продукту мікроорганізмом.

Інший аспект включає продукт, одержаний одним з вказаних вище способів.

У одному аспекті система для переробки сировини біомаси включає пристрій для опромінення, адаптований для іонізації сировини біомаси таким чином, щоб сировина мала перший рівень радикалів, що піддається детекції за допомогою спектрометра електронно-спінового резонансу; і пристрій для гасіння, адаптований для того, щоб гасити іонізовану сировину біомаси до такої міри, щоб радикали були на другому рівні, більш низькому ніж перший рівень.

У іншому аспекті система для переробки сировини біомаси включає один або декілька пристроїв для опромінення, адаптованих для опромінення сировини біомаси щонайменше двома різними дозами радіаційного опромінення; і пристрій для охолодження, адаптований для охолодження сировини біомаси між дозами радіаційного опромінення.

У деяких варіантах здійснення система також включає сировину біомаси, розташовану так, щоб вона іонізувалося пристроєм(ями) для опромінення.

У будь-якому зі способів або систем, розкритих в даному описі, можна застосовувати радіаційне опромінення з пристроєм, який знаходиться в сховищі.

Термін "волокнистий матеріал", як використовують в даному описі, являє собою матеріал, який включає множину пухких, дискретних і розділюваних волокон. Наприклад, волокнистий матеріал може бути одержаний з джерела волокон, що являє собою відбілений крафт-папір, шляхом дроблення, наприклад, за допомогою різального пристрою з обертовим ножом.

5 Термін "сито", як використовують в даному описі, означає елемент, здатний просівати матеріал відповідно до розміру. Приклади сит включають пластину, циліндр з отворами або подібні, або дротяне сито або матер'яну тканину.

Термін "піроліз", як використовують в даному описі, означає руйнування зв'язків в матеріалі з використанням теплової енергії. Піроліз може відбуватися, коли матеріал, що розглядається, знаходиться у вакуумі або занурений в газоподібну речовину, таку як окислювальний газ, наприклад повітря або кисень, або відновний газ, такий як водень.

Вміст кисню визначають за допомогою елементного аналізу шляхом піролізу зразка в печі, працюючій при 1300 °C або вище.

15 Термін "біомаса" стосується будь-якого нефосилізованого, тобто поновлюваного, органічного матеріалу. Різні типи біомаси включають рослинну біомасу (визначену нижче), мікробну біомасу, тваринну біомасу (будь-який побічний продукт тваринництва, відходи тваринництва і т. д.) і біомасу міських відходів (житлові відходи і відходи легкої промисловості з підлягаючими повторній переробці матеріалами, такими як викинений метал і скло).

20 Терміни "рослинна біомаса" і "лігноцелюлозна біомаса" стосуються практично будь-якого органічного матеріалу, що походить з рослин (деревного або недеревного). Рослинна біомаса може включати, але не обмежуватися ними, сільськогосподарські або продовольчі культури (наприклад, цукрову тростину, цукровий буряк або кукурудзяні зерна) або їх екстракт (наприклад, цукор з цукрової тростини і кукурудзяний крохмаль з кукурудзи), сільськогосподарські відходи і залишки, такі як кукурудзяна солома, пшенична солома, рисова солома, макуха цукрової тростини і т. п. Крім того, рослинна біомаса включає, але не обмежується ними, дерева, деревні енергетичні культури, деревні відходи і залишки, такі як тріски хвойного дерева, відходи з кори, деревна тирса, потоки відходів паперової і целюлозної промисловості, деревне волокно і т. п. Крім того, як інше джерело рослинної біомаси потенційно можна у великому масштабі вирощувати кормову посівну траву, таку як просо і т. п. Для міських територій, найкраща потенційна рослинна сировина біомаси включає відходи садівництва (наприклад, скошена трава, листя, обрізані частини дерев і вітролом) і відходи переробки овочів.

35 "Лігноцелюлозна сировина" являє собою будь-який тип рослинної біомаси, такий як, але не обмежуючись ними, біомаса недеревних рослин, сільськогосподарські культури, такі як, але не обмежуючись ними, трави, наприклад, але не обмежуючись ними, С4-трави, такі як просо, спартина, райграс, міскантус, двокитичник тростинний або їх комбінації, або залишки переробки цукру, такі як макуха або бурякова пульпа, сільськогосподарські залишки, наприклад соєва солома, кукурудзяна солома, рисова солома, рисове лушпиння, ячмінна солома, серцевина кукурудзяного качана, пшенична солома, солома коноли, вівсяна солома, вівсяне лушпиння, кукурудзяне волокно, утилізоване волокно деревної пульпи, деревна тирса, тверда деревина, наприклад дерево і тирса осики, м'яка деревина або їх комбінації. Крім того, лігноцелюлозна сировина може включати целюлозні матеріали відходів, такі як, але не обмежуючись ними, газетний папір, картон, деревна тирса і т. п.

45 Лігноцелюлозна сировина може включати один вид волокна або, альтернативно, лігноцелюлозна сировина може включати суміш волокон, джерелом яких є різна лігноцелюлозна сировина. Більше того, лігноцелюлозна сировина може містити свіжу лігноцелюлозну сировину, частково висушену лігноцелюлозну сировину, повністю висушену лігноцелюлозну сировину або їх комбінацію.

50 Для цілей даного винаходу, вуглеводи являють собою матеріали, які повністю складаються з одного або декількох сахаридних елементів або які включають один або декілька сахаридних елементів. Сахаридні елементи можуть бути функціоналізованими в області кільця за допомогою однієї або декількох функціональних груп, таких як групи карбонових кислот, аміногрупи, нітрогрупи, нітрозогрупи або нітрильні групи, і, проте, вважатися вуглеводами. Вуглеводи можуть бути полімерними (наприклад, рівними 10-меру, 100-меру, 1000-меру, 10000-меру або 100000-меру або перевищуючими їх), олігомерними (наприклад, рівними 4-меру, 5-меру, 6-меру, 7-меру, 8-меру, 9-меру або 10-меру або перевищуючими їх), тримерними, димерними або мономерними. Коли вуглеводи утворені з більш ніж одного повторюваного елемента, всі елементи можуть бути однаковими або різними.

Приклади полімерних вуглеводів включають целюлозу, ксилан, пектин і крохмаль, в той час як прикладами димерних вуглеводів є целобіоза і лактоза. Приклади мономерних вуглеводів включають глюкозу і ксилозу.

Вуглеводи можуть бути частиною надмолекулярної структури, наприклад, ковалентно приєднаної до структури. Приклади таких матеріалів включають лігноцелюлозні матеріали, такі як матеріали, що знаходяться в дереві.

Крохмальний матеріал є матеріалом, який являє собою крохмаль або похідне крохмалю або включає значні кількості крохмалю або похідного крохмалю, наприклад приблизно більше ніж 5 мас. % крохмалю або похідного крохмалю. Для цілей даного винаходу, крохмаль являє собою матеріал, який включає амілозу, амілопектин або їх фізичну і/або хімічну суміш, наприклад суміш амілози і пектину, що складає 20:80 або 30:70 мас. %. Наприклад, рис, кукурудза і їх суміші являють собою крохмальні матеріали. Похідні крохмалю включають, наприклад, мальтодекстрин, кислотнo-модифікований крохмаль, основнo-модифікований крохмаль, відбілений крохмаль, окислений крохмаль, ацетильований крохмаль, ацетильований і окислений крохмаль, фосфатно-модифікований крохмаль, генетично модифікований крохмаль і крохмаль, який є стійким до розщеплення.

Для цілей даного винаходу, низькомолекулярний цукор являє собою вуглевод або його похідне, що має молекулярну масу по формулі (за винятком вологовмісту) приблизно менше ніж 2000, наприклад приблизно менше ніж 1800, приблизно менше ніж 1600, приблизно менше ніж 1000, приблизно менше ніж 500, приблизно менше ніж 350 або приблизно менше ніж 250. Наприклад, низькомолекулярний цукор може являти собою моносахарид, наприклад глюкозу або ксилозу, дисахарид, наприклад целобіозу або сахарозу, або трисахарид.

Спалюване паливо являє собою матеріал, здатний згоряти в присутності кисню. Приклади спалюваних палив включають етанол, н-пропанол, н-бутанол, водень і суміші будь-яких двох або більше з них.

Засоби, що викликають набухання, як використовують в даному описі, являють собою матеріали, які викликають видиме набухання, наприклад підвищення об'єму целюлозних і/або лігноцелюлозних матеріалів відносно ненабухлого стану, що становить 2,5 %, при застосуванні таких матеріалів у вигляді розчину, наприклад водного розчину. Їх приклади включають лужні речовини, такі як гідроксид натрію, гідроксид калію, гідроксид літію і гідроксиди амонію, підкислювачі, такі як мінеральні кислоти (наприклад, сірчана кислота, хлористоводнева кислота і фосфорна кислота), солі, такі як хлорид цинку, карбонат кальцію, карбонат натрію, сульфат бензилтриметиламонію, і основні органічні аміни, такі як етилендіамін.

"Роздроблений матеріал", як використовують в даному описі, являє собою матеріал, який включає окремі волокна, в яких щонайменше приблизно 50 % окремих волокон мають відношення довжина/діаметр (IVD) щонайменше приблизно 5, і які мають об'ємну густину в нестисненому стані приблизно менше ніж 0,6 г/см. Таким чином, роздроблений матеріал відрізняється від матеріалу, який є нарізаним, порубаним або розтертим.

Зміна молекулярної структури сировини біомаси, як використовують в даному описі, означає зміну розташування хімічних зв'язків, наприклад типу і кількості функціональних груп або конформації структури. Наприклад, зміна молекулярної структури може включати зміну надмолекулярної структури матеріалу, окислення матеріалу, зміну середньої молекулярної маси, зміну середньої кристалічності, зміну площі поверхні, зміну міри полімеризації, зміну пористості, зміну міри розгалуження, прищеплену співполімеризацію з іншими матеріалами, зміну розміру кристалічного домену або зміну розміру всього домену.

Даний опис включає як посилання повний зміст міжнародної заявки № PCT/US2007/022719, поданої 26 жовтня 2007 року. Повний опис кожної з наступних патентних заявок США включений в даний опис за допомогою посилань: попередні заявки США з серійними номерами 61/049391; 61/049394; 61/049395; 61/049404; 61/049405; 61/049406; 61/049407; 61/049413; 61/049415 і 61/049419, всі з яких подані 30 квітня 2008 року; попередні заявки США з серійними номерами 61/073432; 61/073436; 61/073496; 61/073530; 61/073665 і 61/073674, всі з яких подані 18 червня 2008 року; попередня заявка США з серійним номером 61/106861, подана 20 жовтня 2008 року; попередні заявки США з серійними номерами 61/139324 і 61/139453, обидві, подані 19 грудня 2008 року, і патентні заявки США з серійними номерами 12/417707; 12/417720; 12/417840; 12/417699; 12/417731; 12/417900; 12/417880; 12/417723; 12/417786 і 12/417904, всі подані 3 квітня 2009 року.

Якщо не визначено інакше, всі технічні і наукові терміни, використовувані в даному описі, мають те ж значення, яке звичайно мають на увазі фахівці в галузі, до якої належить даний винахід. Незважаючи на те, що на практиці або при тестуванні даного винаходу можна використовувати способи і матеріали, схожі або еквівалентні способам або матеріалам,

описаним в даному описі, придатні способи і матеріали описані нижче. Всі публікації, додатки, патентні заявки, патенти і інші посилання, наведені або прикладені до даного опису, включені в нього за допомогою посилань у всій їх повноті. У випадку суперечності, потрібно керуватися даним описом. Крім того, матеріали, способи і приклади є тільки ілюстративними і не призначені для обмеження. Інші ознаки і переваги винаходу стануть очевидними з представленого нижче докладного опису і формули винаходу.

Опис креслень

На фіг. 1 представлена блок-схема, що ілюструє конверсію біомаси в продукти і побічні продукти.

На фіг. 2 представлена блок-схема, що ілюструє конверсію джерела волокна в перший і другий волокнистий матеріал.

На фіг. 3 представлений вигляд поперечного перерізу різального пристрою з обертовим ножом.

На фіг. 4 представлена блок-схема, що ілюструє конверсію джерела волокна в перший, другий і третій волокнистий матеріал.

На фіг. 5 представлена блок-схема, що ілюструє ущільнення матеріалу.

На фіг. 6 представлено перспективне зображення преса для гранулювання.

На фіг. 7A представлений ущільнений волокнистий матеріал у формі гранул.

На фіг. 7B представлений поперечний переріз порожнистих гранул, в яких центр порожнини знаходиться на одній лінії з центром гранули.

На фіг. 7C представлений поперечний переріз порожнистої гранули, в якій центр порожнини зміщений відносно центра гранули.

На фіг. 7D представлений поперечний переріз тридольної гранули.

На фіг. 8 представлена блок-схема, що ілюструє послідовність обробки для переробки сировини.

На фіг. 9 представлений перспективний вигляд в перерізі гамма-випромінювача, що знаходиться в бетонному сховищі.

На фіг. 10 представлений збільшений перспективний вигляд області R з фіг. 9.

На фіг. 11 представлена блок-схема, що ілюструє послідовність попередньої обробки сировини опроміненням пучком електронів.

На фіг. 11A представлено схематичне одержання іонізованої біомаси і потім окисленої або гашеної.

На фіг. 11B представлений схематичний вигляд збоку системи для опромінення матеріалу з низькою об'ємною густиною, і на фіг. 11C представлений поперечний переріз системи, зроблений вздовж 11C-11C.

На фіг. 11D представлений схематичний вигляд поперечного перерізу системи з псевдозрізженим шаром для опромінення матеріалу з низькою об'ємною густиною.

На фіг. 11E представлений схематичний вигляд збоку іншої системи для опромінення матеріалу з низькою об'ємною густиною.

На фіг. 12 представлений схематичний вигляд системи для обробки ультразвуком технологічного потоку целюлозного матеріалу в рідкому середовищі.

На фіг. 13 представлений схематичний вигляд пристрою для обробки ультразвуком, що має два перетворювачі, приєднані до одного рупора.

На фіг. 14 представлена блок-схема, що ілюструє систему для піролітичної попередньої обробки сировини.

На фіг. 15 представлений вигляд поперечного перерізу збоку камери для піролізу.

На фіг. 16 представлений вигляд поперечного перерізу збоку камери для піролізу.

На фіг. 17 представлений вигляд поперечного перерізу збоку піролізера, який включає нагрітий волосок.

На фіг. 18 представлений схематичний вигляд поперечного перерізу збоку піролізера по точці Кюри.

На фіг. 19 представлений схематичний вигляд поперечного перерізу збоку пічного піролізера.

На фіг. 20 представлений схематичний вигляд поперечного перерізу зверху лазерного пристрою для піролізу.

На фіг. 21 представлений схематичний вигляд поперечного перерізу зверху пристрою для миттєвого піролізу з вольфрамовим волоском.

На фіг. 22 представлена блок-схема, що ілюструє систему для окислювальної попередньої обробки сировини.

На фіг. 23 представлена блок-схема, що ілюструє загальний вигляд процесу конвертування джерела волокна в продукт, наприклад етанол.

На фіг. 24 представлений вигляд поперечного перерізу пристрою для парового вибуху.

На фіг. 25 представлений схематичний вигляд поперечного перерізу гібридного пристрою для обробки пучком електронів/ультразвуком.

На фіг. 26 представлена блок-схема, що ілюструє процес сухого подрібнення кукурудзяних зерен.

На фіг. 27 представлена блок-схема, що ілюструє процес вологого подрібнення кукурудзяних зерен.

На фіг. 28 представлений знімок, одержаний за допомогою скануючого електронного мікроскопа, волокнистого матеріалу, одержаного з паперу з багатошаровим покриттям, при збільшенні 25×. Волокнистий матеріал одержували на різальному пристрої з обертовим ножом з використанням сита з отворами 1/8 дюйма (0,32 см).

На фіг. 29 представлений знімок, одержаний за допомогою скануючого електронного мікроскопа, волокнистого матеріалу, одержаного з відбіленого крафт-картону, при збільшенні 25×. Волокнистий матеріал одержували на різальному пристрої з обертовим ножом з використанням сита з отворами 1/8 дюйма (0,32 см).

На фіг. 30 представлений знімок, одержаний за допомогою скануючого електронного мікроскопа, волокнистого матеріалу, одержаного з відбіленого крафт-картону, при збільшенні 25×. Волокнистий матеріал двічі дробили на різальному пристрої з обертовим ножом з використанням сита з отворами 1/16 дюйма (0,16 см) при кожному дробленні.

На фіг. 31 представлений знімок, одержаний за допомогою скануючого електронного мікроскопа, волокнистого матеріалу, одержаного з відбіленого крафт-картону, при збільшенні 25×. Волокнистий матеріал три рази дробили на різальному пристрої з обертовим ножом. У ході першого дроблення використовували сито з отворами 1/8 дюйма (0,32 см); в ході другого дроблення використовували сито з отворами 1/16 дюйма (0,16 см), і в ході третього дроблення використовували сито з отворами 1/32 дюйма (0,08 см).

На фіг. 32 представлений схематичний вигляд збоку пристрою для обробки ультразвуком, і на фіг. 33 представлений вигляд поперечного перерізу через комірку для переробки з фіг. 32.

На фіг. 34 представлений знімок, одержаний за допомогою скануючого електронного мікроскопа, волокнистого матеріалу, одержаного шляхом дроблення проса на різальному пристрої з обертовим ножом, при збільшенні 1000×, і подальшого пропускання роздробленого матеріалу через сито з отворами 1/32 дюйма (0,08 см).

На фіг. 35 і 36 представлені знімки, одержані за допомогою скануючого електронного мікроскопа, волокнистого матеріалу з фіг. 34 після опромінення гамма-променями в дозі 10 Мрад і 100 Мрад, відповідно, при збільшенні 1000×.

На фіг. 37 представлені знімки, одержані за допомогою скануючого електронного мікроскопа, волокнистого матеріалу з фіг. 34 після опромінення дозою 10 Мрад і обробки ультразвуком, при збільшенні 1000×.

На фіг. 38 представлені знімки, одержані за допомогою скануючого електронного мікроскопа, волокнистого матеріалу з фіг. 34 після опромінення дозою 100 Мрад і обробки ультразвуком, при збільшенні 1000×.

На фіг. 39 представлений інфрачервоний спектр крафт-картону, нарізаного на різальному пристрої з обертовим ножом.

На фіг. 40 представлений інфрачервоний спектр крафт-паперу з фіг. 39 після опромінення гамма-випромінюванням в дозі 100 Мрад.

На фіг. 41 представлений схематичний вигляд процесу конверсії біомаси.

На фіг. 42 представлений схематичний вигляд іншого процесу конверсії біомаси.

Докладний опис

У даному винаході описані системи і способи, в яких можна використовувати різні матеріали біомаси, такі як целюлозні матеріали, лігноцелюлозні матеріали, крохмальні матеріали або матеріали, які являють собою або включають низькомолекулярні цукри, такі як матеріали сировини. Такі матеріали часто легкодоступні, але їх важко переробляти, наприклад, шляхом ферментації, або вони можуть давати недостатній вихід при малій швидкості. У деяких випадках, складність переробки є наслідком, щонайменше частково, неподатливості сировини. У даному винаході описані стадії переробки, які можуть зменшити цю неподатливість і, тим самим, полегшити конверсію сировини біомаси в бажаний продукт.

У способах, описаних в даному винаході, матеріали сировини спочатку фізично підготовляють для переробки, часто шляхом зменшення розміру вихідних матеріалів сировини. Потім фізично підготовлену сировину можна попередньо обробляти або переробляти з

використанням одного або декількох з: радіаційного опромінення (яке в деяких випадках може відбуватися в контрольованих температурних умовах), обробки ультразвуком, окислення, піролізу і парового вибуху. Різні системи і способи попередньої обробки можуть використовувати в комбінаціях по дві, три або навіть чотири з цих технологій. У даному описі

5 описані інші технології, які можна використовувати для посилення переробки сировини, наприклад охолодження сировини між стадіями опромінення і гасіння сировини біомаси після опромінення.

Також в даному винаході описані функціоналізовані матеріали, що мають бажані типи і кількості функціональних груп, таких як групи карбонових кислот, енольні групи, альдегідні

10 групи, кетонні групи, нітрильні групи, нітрогрупи або нітрозогрупи, які можна одержувати з використанням способів, описаних в даному винаході. Такі функціоналізовані матеріали можуть бути, наприклад, більш розчинними, легше утилізованими різними мікроорганізмами або вони можуть бути більш стабільними протягом тривалого часу, наприклад менш схильними до окислення.

15 У деяких випадках, сировина може включати низькомолекулярні цукри або крохмальні матеріали, як детально розглянуто в даному описі.

ТИПИ БІОМАСИ

Як правило, будь-який матеріал біомаси, який являє собою або включає вуглеводи, що повністю складаються з одного або декількох сахаридних елементів або включають один або

20 декілька сахаридних елементів, можна переробляти будь-яким зі способів, описаних в даному описі. Наприклад, матеріал біомаси може являти собою целюлозні або лігноцелюлозні матеріали, крохмальні матеріали, такі як зерна кукурудзи, зерна рису або інші корми, або матеріали, які являють собою або включають один або декілька низькомолекулярних цукрів, таких як сахароза або целобіоза.

25 Наприклад, такі матеріали можуть включати папір, паперову продукцію, деревину, споріднені деревині матеріали, пресовану деревину, трави, рисове лушпиння, макуху, бавовну, джут, прядиво, льон, бамбук, сизаль, абаку, соломі, серцевини кукурудзяних качанів, кокосові волокна, водорості, морську траву, синтетичну целюлозу або будь-які їх суміші. Придатні матеріали включають матеріали, наведені в розділі "Суть винаходу", вище.

30 Джерела волокон включають джерела целюлозних волокон, включаючи папір і паперову продукцію (наприклад, папір з багатошаровим покриттям і крафт-папір), і лігноцелюлозні джерела волокон, включаючи деревину і споріднені деревині матеріали, наприклад пресовану деревину. Інші придатні джерела волокон включають природні джерела волокон, наприклад трави, рисове лушпиння, макуху, джут, прядиво, льон, бамбук, сизаль, абаку, соломі, серцевини кукурудзяних качанів, кокосові волокна; джерела волокон з високим вмістом а-целюлози, наприклад бавовну; і синтетичні джерела волокон, наприклад екструдовану пряжу (орієнтовану пряжу або неорієнтовану пряжу). Природні або синтетичні джерела волокон можна одержувати з клаптів первинних текстильних матеріалів, наприклад залишків, або вони можуть

40 являти собою використані відходи, наприклад лахміття. Коли як джерела волокон використовують паперову продукцію, вони можуть являти собою натуральні матеріали, наприклад шматки первинних матеріалів, або вони можуть являти собою використані відходи. Крім первинних вихідних матеріалів, також як джерела волокон можна використовувати відходи використаних продуктів, промислові (наприклад, субпродукти) відходи і відходи переробки (наприклад, скидні води від переробки паперу). Також джерело волокон може бути одержане або утворене з відходів людини (наприклад, стічні води), тварин або рослин. Додаткові джерела

45 волокон описані в патентах США №№ 6448307, 6258876, 6207729, 5973035 і 5952105.

Мікробна біомаса включає біомасу, яка одержана з одноклітинних організмів і/або багатоклітинних організмів, що зустрічаються в природі або генетично модифіковані, наприклад організмів з океану, озер, водоймищ, наприклад, з солоною водою або прісною водою, або

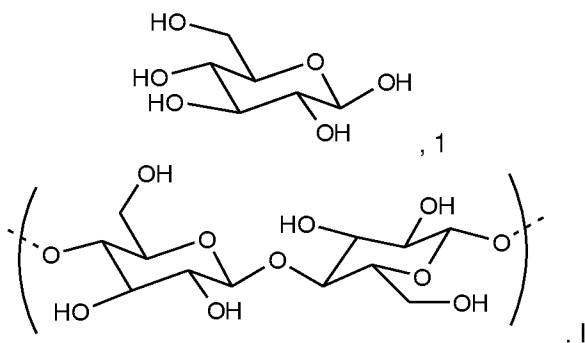
50 організмів суші, і містить джерело вуглецю (наприклад, целюлози). Мікробна біомаса може включати, але не обмежуючись ними, наприклад, одноклітинні організми (наприклад, тварини (наприклад, найпростіші, такі як джгутикові, амебоподібні, інфузорії і споровики) і рослини (наприклад, водорості, такі як альвеолобіонти, хлорарахніофіти, криптомонади, еугленіди, глаукофіти, гаплофіти, червоні водорості, стромінопілі і зелені водорості)), морську траву,

55 планктон (наприклад, макропланктон, мезопланктон, мікропланктон, нанопланктон, пікопланктон і фемптопланктон), фітопланктон, бактерії (наприклад, грампозитивні бактерії, грамнегативні бактерії і екстремофіли), дріжджі і/або їх суміші. У деяких випадках, мікробну біомасу можна одержувати з природних джерел, наприклад з океану, озер, водоймищ, наприклад, з солоною водою або прісною водою, або з джерел на суші. Альтернативно або

додатково, мікробну біомасу можна одержувати з культуральних систем, наприклад великомасштабних сухих і вологих культуральних систем.

Біомаса тварин включає будь-який матеріал органічних відходів, такий як матеріал, одержаний з тваринних відходів або екскрементів, або матеріал, одержаний з відходів або екскрементів людини (наприклад, компост і стічні води).

У деяких варіантах здійснення вуглевод являє собою або включає матеріал, який має один або декілька β -1,4-зв'язків і має середньочислову молекулярну масу приблизно 3000-50000. Такий вуглевод являє собою або включає целюлозу (I), яка утворена з β -глюкози 1 шляхом конденсації β -(1 $\rightarrow$ 4)-глікозидних зв'язків. Цей зв'язок протилежний α -(1 $\rightarrow$ 4)-глікозидним зв'язкам, присутнім в крохмалі і інших вуглеводах.



15 Крохмальні матеріали

Крохмальні матеріали включають сам крохмаль, наприклад кукурудзяний крохмаль, пшеничний крохмаль, картопляний крохмаль або рисовий крохмаль, похідне крохмалю або матеріал, який включає крохмаль, такий як продукт харчування або сільськогосподарська культура. Наприклад, крохмальний матеріал може являти собою аракчу, гречку, банан, ячмінь, маніоку, кудзу, кислицю, саго, сорго, звичайну домашню картоплю, солодку картоплю, таро, ямс або одне або декілька бобових, таких як кінські боби, сочевиця або горох. Також крохмальним матеріалом є суміш двох або більше крохмальних матеріалів. Джерела крохмалю включають, наприклад, пшеницю, ячмінь, кукурудзу і картоплю. У конкретних варіантах здійснення крохмальний матеріал одержаний з кукурудзи. Різні кукурудзяні крохмалі і їх похідні описані в "Corn Starch", Corn Refiners Association (11 видання, 2006 рік), що додається до даного опису у вигляді додатка А.

Крохмаль (наприклад, CAS# 9005-25-8 і хімічна формула $(C_6H_{10}O_5)_n$), як правило, містить суміш амілози і амілопектину (звичайно у співвідношенні 20:80 або 30:70) і, як правило, існує у вигляді гомополімеру з повторюваних елементів ангідроглюкози з α -глікозидним положенням глюкози на сусідньому елементі крохмалю через геміацетальні зв'язки. Молекули крохмалю, утворені в основному 1,4-зв'язками, називають амілозою, і 1,6-зв'язки служать як точка розгалуження в розгалужених молекулах крохмалю, званих амілопектином.

Гранулярна структура

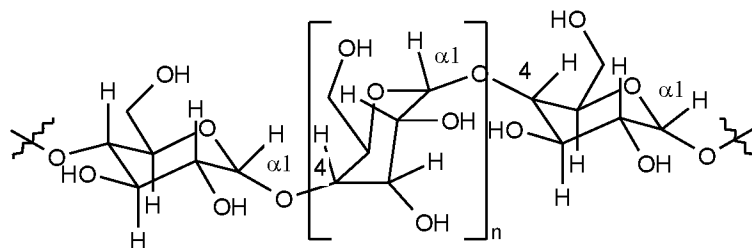
Таблиця 1

Розмір гранул різних крохмалів

Тип крохмалю	Діапазон розміру гранул (мкм) (лічильник Coulter)	Середній розмір (мкм)
Воскоподібний рис	2-13	5,5
Кукурудза з високим вмістом амілози	4-22	9,8
Кукурудза	5-25	14,3
Маніока	3-28	14
Сорго	3-27	16
Пшениця	3-34	6,5, 19,5
Солодка картопля	4-40	18,5
Маранта	9-40	23
Саго	15-50	33
Картопля	10-70	36
Канна (австралійська маранта)	22-85	53

Рослини запасують крохмаль в спеціалізованих органелах, які називаються амілопластами, де він відкладається з утворенням гранул. Ці гранули складаються із знову синтезованого крохмалю, нашарованого навколо ядра гілumu, і їх діаметр варіює від 2 до 130 мікрометрів. Розмір і форма гранули є характеристикою походження рослини і служить як спосіб ідентифікації джерела конкретного крохмалю (таблиця 1). Структура гранули зерна є кристалічною, де молекули крохмалю орієнтовані таким чином, щоб утворювати радіально орієнтовані кристали, що дають початок феномену подвійного променезаломлення. Коли через крохмальну гранулу направляють пучок поляризованого світла, гранула ділиться темними лініями на чотири клиноподібних сектори. Ця поперечна штриховка або перетинання є характерними для сферокристалічних структур.

Амілоза

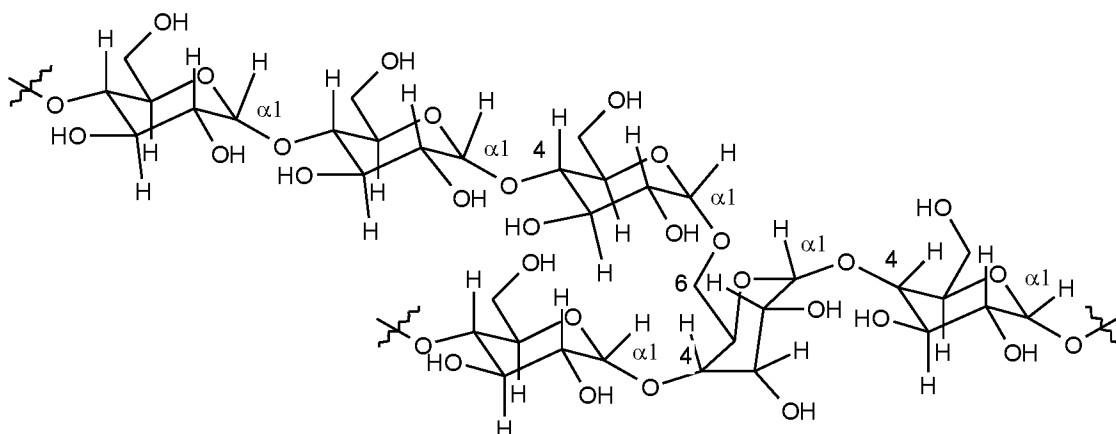


Фігура 2. Репрезентативна часткова структура амілози

Молекули амілози складаються з окремих здебільшого нерозгалужених ланцюгів з 500-20000 елементами α -(1,4)-D-глюкози, залежно від джерела. α (1,4)-зв'язки забезпечують утворення спіральної структури. Структурна формула амілози представлена на фігурі 2, де кількість повторюваних субодиниць глюкози (n) може становити багато тисяч (звичайно в діапазоні від 300 до 3000). Амілозний крохмаль важче розщеплюється, ніж амілопектин; однак він займає менше простору, так що він є переважним для запасання в рослинах. Амілоза становить приблизно 30 % від крохмалю, що запасується, в рослинах. Травний фермент амілаза діє на кінцях молекули крохмалю, розщеплюючи її на цукри.

Молекули амілози беруть участь в утворенні гелю, оскільки лінійні ланцюги можуть бути орієнтовані паралельно один одному, зсуваючись досить близько один до одного з утворенням зв'язку. Можливо внаслідок легкості, з якою молекули амілози зміщуються одна відносно одної в клейстері, вони не додають значного внеску у в'язкість.

Амілопектин



Фігура 3. Репрезентативна часткова структура амілопектину

Амілопектин утворений не випадковим α -(1,6)-розгалуженням α -(1,4)-D-глюкозної структури амілозного типу. Як можна бачити на фігурі 3, елементи глюкози зв'язані лінійно α -(1,4)-зв'язками. Розгалуження відбувається через α (1,6)-зв'язки, що зустрічаються кожні 24-30 елементів глюкози, і його визначають за допомогою ферментів, які розщеплюють розгалужувану

структуру. Кожна молекула амілопектину містить мільйон або близько до цього залишків, приблизно 5 % з яких утворюють точки розгалуження.

Розгалужені молекули амілопектину додають в'язкість клейстеру внаслідок його ролі в підтриманні набухлої гранули. Бічні ланцюги і об'ємна форма молекул амілопектину утримує їх від орієнтації, достатньої близької для утворення водневих зв'язків однієї з одною, так що вони звичайно не беруть участь в утворенні гелю.

Джерело

Рослини гідролізують крохмаль, вивільняючи субодиниці глюкози, коли потрібна енергія. Значно більшим джерелом крохмалю є кукурудза (маїс), і іншими широко використовуваними джерелами є пшениця, картопля, тапіока і рис.

Відносні співвідношення амілози і амілопектину і точок розгалуження через 1,6-зв'язок визначаються генетично і є відносно постійними для кожного типу крохмалю. Наприклад, аміло-кукурудза містить більше 50 % амілази, і "воскоподібна" кукурудза практично не має її (~3 %).

Неперероблений крохмаль

Крохмаль, одержаний способом вологого подрібнення кукурудзи і потім висушений, називають звичайним, регулярним або немодифікованим кукурудзяним крохмалем. Існують різні форми кукурудзяного крохмалю, включаючи тонкоподрібнені або грубодисперсні порошки, пластівці, крупинки або навіть більш великі частинки. Немодифікований крохмаль може бути мінімально перероблений корекцією рН, обробкою помірним нагріванням або додаванням невеликих кількостей хімічних реагентів або ад'ювантів до або після сушіння для оптимізації параметрів. Як приклад, ферментативну конверсію крохмалю в цукри можна прискорювати корекцією рН крохмалю.

Значно більш застосовуваним полісахаридом в раціоні людини є крохмаль. Крохмаль (зокрема кукурудзяний крохмаль) використовують при приготуванні згущених продуктів харчування, таких як соуси. У промисловості, його використовують при виготовленні клеїв, паперу, тканин і як основу при виготовленні кондитерських виробів, таких як жувальний мармелад і желеїні боби. Паперове виробництво є найбільш великим нехарчовим застосуванням крохмалю по всьому світу, що використовує мільйони метричних тонн щорічно. У звичайному аркуші копіювального паперу, наприклад, вміст крохмалю може бути до 8 %. У паперовому виробництві використовують як хімічно модифіковані, так і немодифіковані крохмалі.

Хімічний склад крохмалю, органічних молекул з високим вмістом кисню, робить крохмаль чудовим продуктом для застосування як хімічної сировини.

Генетично модифікований крохмаль

Генетично модифікований крохмаль, який стосується крохмалю з одержаних способами генетичної інженерії рослин, є модифікованим для зниження необхідності в хімічній переробці (знижуючи вартість, токсичність або екологічно нешкідливі процеси) або для продукції нових вуглеводів, які можуть не зустрічатися в природі в рослинах, що збираються у вигляді врожаю. Модифікація в цьому значенні стосується генетичної інженерії ДНК рослин, але не подальшої переробки або обробки крохмалю або крохмальних гранул.

Генетично модифікований крохмаль представляє особливий інтерес при виготовленні біодергадовних полімерів і нецелюлозної сировини в паперовій промисловості, а також при створенні нових харчових добавок. Наприклад, воскоподібну кукурудзу широко досліджували в 1950 завдяки її бажаним властивостям. Крохмаль воскоподібної кукурудзи, який по суті являє собою 100 % амілопектин, дає клейстер, який є практично прозорим при охолодженні, не застигає і, коли його сушать у вигляді тонких плівок, дає розчинне покриття, що просвічується, яке часто використовується для згущення широкої множини приготавливаних харчових продуктів. Генетична модифікація цього крохмалю для випробування амілози і підвищення її вмісту потенційно може привести до чудового плівкоутворювального матеріалу, і він може бути скручений у волокно. Дослідження в цій галузі привели до комерційної розробки двох гібридів кукурудзи, один з яких містить приблизно 55 %, а інший містить приблизно 70 % амілози, і нещодавно в дослідженнях був одержаний крохмаль з 80 % амілози.

Модифікований крохмаль

Модифікований крохмаль являє собою харчову добавку, яку одержують обробкою крохмалю або крохмальних гранул, що приводить до часткової деградації крохмалю. Модифікований крохмаль використовують як загусник, стабілізатор або емульгатор. Крім харчових продуктів, модифікований крохмаль також зустрічається в фармацевтичних препаратах. Крохмалі модифікують по ряду причин, в тому числі, для підвищення їх стійкості до надмірного нагрівання, кислот і заморожування, для зміни їх текстури або для подовження або скорочення часу желатинізації.

Кислотно-модифікований крохмаль

Оброблений кислотою крохмаль, який звичайно просто називається "модифікованим крохмалем", одержують обробкою крохмалю або крохмальних гранул неорганічними кислотами. Основною реакцією, яка відбувається в ході обробки кислотою, є гідроліз глікозидних зв'язків в молекулах крохмалю. Кислотна модифікація зменшує довжину ланцюга крохмалю, але по суті не змінює конфігурації молекули. У цьому способі суспензію крохмаль-вода струшують, піддаючи м'якій обробці розбавленою мінеральною кислотою при підвищених температурах, але нижче температури желатинізації крохмалю. При досягненні бажаної в'язкості, кислоту нейтралізують карбонатом натрію і крохмаль фільтрують, промивають і сушать.

Окислений кукурудзяний крохмаль

Іншим способом зниження в'язкості є окислення. Незважаючи на те, що можна використовувати такі окислювачі, як хлор, пероксид водню і перманганат калію, окислені крохмалі, одержані способом вологого подрібнення, практично завжди виготовляють з використанням як окислювача гіпохлориту натрію. Водні суспензії крохмалю при струшуванні обробляють розбавленим гіпохлоритом натрію, що містить невеликий надлишок гідроксиду натрію (NaOH), і нагрівають до 120 °F (49 °C). Коли досягають бажаної в'язкості, окислену суспензію крохмалю обробляють відновником, таким як бісульфіт натрію, для видалення надлишку гіпохлориту, коректують рН і крохмаль фільтрують, промивають і, нарешті, сушать. Обробка крохмалю окислювачем випадковим чином перетворює гідроксильні групи в карбоксильні або карбонільні групи, що приводить до розщеплення сусіднього глікозидного зв'язку. Окислені крохмалі використовують в бездріжджовому тісті і в паніровці, оскільки вони досить добре прилипають до м'яса.

Декстрини

Декстрини являють собою групу низькомолекулярних вуглеводів, одержуваних сухим нагріванням або випаленням немодифікованого крохмалю з кислотним або лужним каталізатором, або без нього. У інших способах декстринізації використовують псевдозрідений шар, де немодифікований крохмаль поміщають в реактор і суспендують або "флюїдизують" в потоці нагрітого повітря. Потім крохмаль підкисляють і нагрівають до одержання необхідного кінцевого продукту. У процесі декстринізації, гранула не руйнується, однак порушується цілісність гранули. Коли декстрини суспендують у воді і нагрівають, гранули набухають і розділяються на шари, які в кінцевому результаті вивільняються і диспергуються. Декстрини являють собою суміші лінійних α -(1,4)зв'язаних полімерів D-глюкози, що починаються α -(1,6)-зв'язком. Промислову продукцію, як правило, проводять кислотним гідролізом картопляного крохмалю.

Декстрини являють собою розчинні у воді тверді речовини від білого до ясно-жовтого кольору, які є оптично активними. При аналізі, декстрини можна виявляти розчином йоду, що дає червоне забарвлення.

Існує три основних типи декстринів: білі, жовті і британська камедь. Білі декстрини мають білий колір і мають знижену в'язкість і розчинність в холодній воді в діапазоні від 5 до більше 90 %. Білі декстрини використовують для одержання дуже м'яких гелів. Жовті декстрини (одержувані при меншій кількості кислоти, більш високих температурах і більш тривало) мають жовтий колір і мають більш високу розчинність у воді. Жовті декстрини використовують для одержання клейстеру з високим вмістом твердих частинок, які є дуже клейкими і, при нанесенні у вигляді тонких плівок, швидко висихають. Нарешті, британські камеді одержують додаванням невеликої кількості кислоти до дуже сухого крохмалю, або без її додавання, і потім випаленням при поступово зростаючій температурі. Вони мають колір від жовтуватого-коричневого до коричневого, і їх використовують для одержання від практично твердих гелів через дуже м'які гелі до в'язких рідин.

Циклодекстрини

Циклодекстрини являють собою невідновні циклічні олігосахариди глюкози, що утворюється при каналізованій цикломальтодекстринглюканотрансферазою деградації крохмалю. Три поширених циклодекстрини мають 6, 7 або 8 D-глюкопіранозильних залишків (α -, β - і γ -циклодекстрин, відповідно), зв'язаних α -1,4-глікозидними зв'язками (фігура 4). Всі три циклодекстрини мають схожі структури (довжини і орієнтації зв'язків), за винятком структурної необхідності в розміщенні різної кількості залишків глюкози. Вони являють собою необмежені молекули чашоподібної форми (укорочений конус), скріплені водневими зв'язками між 3-OH і 2-OH-групами навколо зовнішнього краю. Циклодекстрини використовують для інкапсулювання з метою контрольованого вивільнення смакових речовин, маскування неприємних запахів і смаків, стабілізації емульсій, підвищення піноутворювальної здатності і контролю або маскування кольору.

Похідні крохмалю (поперечнозшиті і стабілізовані)

Крохмаль можна хімічно перетворити в похідне по первинних і вторинних положеннях гідроксилів, що надає властивості, відмінні від властивостей, що зустрічаються в вихідному крохмалі. Передбачувано, це відбувається внаслідок руйнування водневих зв'язків. Два типи похідних виготовляють комерційно: поперечнозшиті/інгібовані і стабілізовані. Поперечнозшиті крохмалі, які іноді називаються інгібованими крохмалю, одержують реакцією гідроксильних груп на двох різних молекулах в гранулі з біфункціональним агентом. Як поперечнозшивальні агенти можна використовувати такі реагенти, як оксихлорид фосфору або триметафосфат натрію. Дуже невеликі кількості цих засобів можуть надавати виражений ефект на характеристики клейстеру.

Крохмаль можна стабілізувати проти гелеутворення з використанням багатофункціональних реагентів. Ці реагенти реагують з гідроксильними групами на крохмалі, вносячи групи замісників, які перешкоджають ефектам утворення водневих зв'язків, тим самим підвищуючи його здатність до змішування з водою або в'язкість, або надаючи молекулі крохмалю позитивний заряд. Реагенти, використовувані для стабілізації крохмалю шляхом руйнування водневих зв'язків, включають оксид етилену для одержання гідроксietилкрохмалю, оцтовий ангідрид для одержання ацетатів крохмалю, янтарний ангідрид для одержання сукцинатів крохмалю, ортофосфат мононатрію або триполіфосфат натрію для одержання фосфатів крохмалю, і оксид пропілену для одержання гідроксипропіл крохмалі в. Реагенти, які надають позитивний заряд молекулі крохмалю, включають третинні або четвертинні аміни для одержання катіонних крохмалів.

Попередньо желатинізований крохмаль

Суспензії багатьох крохмалів і похідних крохмалю можна желатинізувати і сушити для одержання широкої множини попередньо желатинізованих крохмалів. Це проводять в одnobарабанній сушарці за допомогою валиків для нанесення. Суспензію крохмалю нагрівають для її желатинізації, відразу сушать і розтирають до бажаних параметрів гранул. Попередньо желатинізований крохмаль використовують для згущення десертів миттєвого приготування, таких як пудинги, забезпечуючи згущення продуктів харчування при додаванні холодної води або молока. Аналогічно, гранули сирного соусу (такого як в макаронах з сиром або лазаньї) або гранули підливки можна згущувати в киплячій воді без утворення грудок продукту. Комерційні начинки в піцу, що містять модифікований крохмаль, густішають при нагріванні в печі, утримуючи їх зверху піци, а потім стають текучими при охолодженні.

Відбілені крохмалі

Відбілювання шляхом дуже м'якого окислення проводять з використанням гіпохлориту натрію, хлориту натрію, пероксиду водню, перманганату калію, пероцтової кислоти або персульфату амонію з діоксидом сірки. Взаємодія з молекулами крохмалю повинна бути дуже невеликою, щоб не відбувалося змін фізичних властивостей крохмалю або його розчину, за винятком кольору. Теоретично, відбувається утворення невеликої кількості альдегідних або карбоксильних груп. У кінцевому продукті залишаються тільки слідові кількості хлориду натрію, сульфату натрію або ацетату натрію. Відбілений крохмаль виділяють на безперервних фільтрах або центрифугах з використанням великих кількостей води для видалення слідових кількостей неорганічних солей, утворених з відбілювача, сушать і упаковують.

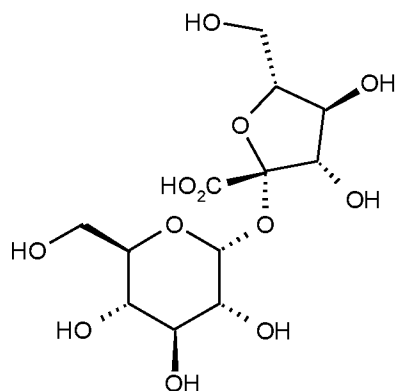
Низькомолекулярні цукри

Матеріали біомаси, які включають низькомолекулярні цукри, можуть включати, наприклад, щонайменше приблизно 0,5 мас. % низькомолекулярного цукру, наприклад щонайменше приблизно 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12,5, 25, 35, 50, 60, 70, 80, 90 мас. % або навіть щонайменше приблизно 95 мас. % низькомолекулярного цукру. У деяких випадках, біомаса по суті складається з низькомолекулярного цукру, наприклад, більше ніж на 95 мас. %, наприклад, 96, 97, 98, 99 мас. % або по суті 100 мас. % низькомолекулярного цукру.

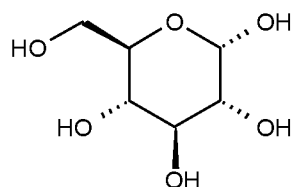
Матеріали біомаси, які включають низькомолекулярні цукри, можуть являти собою сільськогосподарські продукти або харчові продукти, такі як цукрова тростина або цукровий буряк, або їх екстракт, наприклад сік цукрової тростини або сік цукрового буряка. Матеріали біомаси, які включають низькомолекулярні цукри, можуть являти собою по суті чисті екстракти, такі як нерафінований або кристалізований столовий цукор (сахароза). Низькомолекулярні цукри включають похідні цукрів. Наприклад, низькомолекулярні цукри можуть бути олігомерними (наприклад, рівними 4-меру, 5-меру, 6-меру, 7-меру, 8-меру, 9-меру або 10-меру або перевищуючими їх), тримерними, димерними або мономерними. Коли вуглеводи утворені більше ніж одним повторюваним елементом, всі повторювані елементи можуть бути однаковими або різними.

Конкретні приклади низькомолекулярних цукрів включають целобіозу, лактозу, сахарозу, глюкозу і ксилозу, а також їх похідні. У деяких випадках, похідні цукрів більш швидко розчиняються в розчині або утилізуються мікробами для продукції корисного матеріалу, такого як етанол або бутанол. Декілька таких цукрів і похідних цукрів представлені нижче.

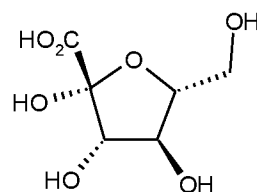
5



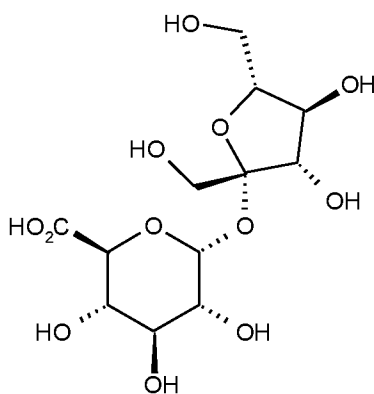
1'-MAS
(1'-монокислота сахарози)



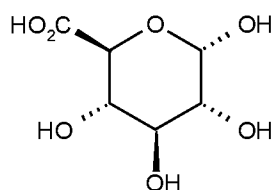
Глюкоза



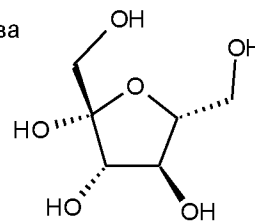
2-кетоглюконова кислота



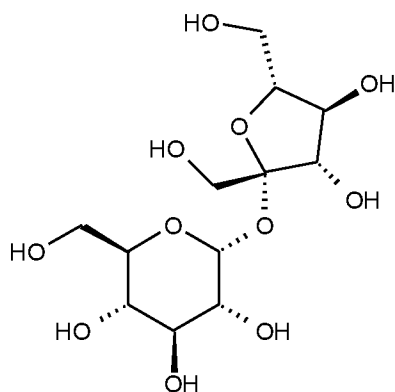
6-MAS
6-монокислота сахарози



Глюкуронова
кислота



Фруктоза



Сахароза

10

Етанол з низькомолекулярних цукрів

Більше за половину світового виробництва етанолу продукується з цукрів або побічних продуктів цукрів, причому Бразилія безсумнівно є світовим лідером. На даний час, в США відсутнє комерційне виробництво етанолу з цукрової тростини або цукрового буряка, де 97 % етанолу виробляють з кукурудзи.

- 5 Технологічно, спосіб виробництва етанолу з цукру простіше, ніж конвертування кукурудзи в етанол. Конвертування кукурудзи в етанол вимагає додаткового приготування (способом вологого подрібнення) і застосування ферментів, в той час як конверсія цукру вимагає тільки процесу дріжджової ферментації. Потреба в енергії для конвертування цукру в етанол приблизно в два рази менше, ніж для кукурудзи. Однак технологія і прямі витрати енергії є
- 10 тільки одним з декількох факторів, які визначають доцільність виробництва етанолу. Інші фактори включають відносну вартість виробництва (включаючи сировину), швидкості конверсії, близькість до технологічного обладнання, альтернативні ціни і урядову політику, конструкцію обладнання і вартість переробки. Оскільки в інших країнах було показано, що виробництво етанолу з цукру може бути економічно доцільним і проводиться пошук іншої нової сировини, в
- 15 США зріс інтерес до виробництва етанолу з цукру. У відповідь на зростаючий інтерес до цукру і етанолу, USDA опублікував звіт про дослідження в липні 2006 року під назвою: "The Economic Feasibility of Ethanol Production from Sugar in the United States", який включений в даний опис як посилання у всій своїй повноті. У звіті показано, що при поточних ринкових цінах на етанол, конвертування цукрової тростини, цукрового буряка і меляси в етанол може бути прибутковим
- 20 (див. таблицю 1).

Таблиця 1

Поточні ринкові ціни на етанол

Сировина	Загальна вартість		Вартість переробки	
Кукурудза (вологе подрібнення/сухе подрібнення)	\$	1,03/1,05	\$	0,63/0,52
Сира цукрова тростина	\$	2,40	\$	0,92
Сирий цукровий буряк	\$	2,35	\$	0,77
Меляса**	\$	1,27	\$	0,36
Нерафінований цукор**	\$	3,48	\$	0,36
Рафінований цукор**	\$	3,97	\$	0,36

* На галон (3,8 л).

**Не включає витрати на транспортування.

Цукровий буряк

- 25 Цукровий буряк являє собою однорічну культуру, вирощувану в 11 штатах в різних кліматичних умовах, від жаркого клімату долини Імперіал в Каліфорнії до більш холодного клімату Монтани і Північної Дакоти. Побічні продукти цукрового буряка включають бурякову пульпу, яку можна продавати для кормів для тварин, і мелясу, яку також можна продавати для кормів для тварин або далі переробляти для екстракції більшої кількості цукру.

- 30 Обладнання для переробки цукрового буряка конвертує сирий цукровий буряк безпосередньо в рафінований цукор в однастадійному процесі. Тим часом як площа культивування цукрового буряка дещо знизилася з 1990 років, виробництво цукру насправді зросло внаслідок інвестицій в нове обладнання для переробки, впровадження нових технологій, вдосконалених сортів культури і посилені технології витягання цукру з меляси. Цукровий буряк є дуже об'ємним і відносно дорогим для транспортування, і він повинен бути
- 35 перероблений досить швидко, до руйнування сахарози. Таким чином, всі підприємства по переробці цукрового буряка розташовані в областях вирощування.

Цукрова тростина

- 40 Цукрова тростина являє собою багаторічну тропічну культуру, вирощувану в чотирьох штатах: у Флориді, на Гавайях, в Луїзіані і Техасі. Побічні продукти переробки цукрової тростини включають мелясу і макуху, волокнистий матеріал, який залишається після пресування цукрової тростини для одержання цукру. Макуху часто спалюють як паливо для збільшення потужності млинів цукрової тростини. Цукрову тростину спочатку переробляють в нерафінований цукор на млинах поблизу тростинних полів. Подібно буряку, тростина є об'ємною і відносно дорога для транспортування, і вона повинна бути перероблена настільки швидко, наскільки це можливо,

для зведення до мінімуму руйнування сахарози. Потім нерафінований цукор транспортують на рафінувальний завод для виробництва рафінованого цукру.

За останнє десятиріччя, цукровий буряк досяг більш високої частки у виробництві цукру в США, на даний час становлячи 58,8 % національної продукції цукру, в той час як частка цукрової тростини знизилася до 41,2 %.

Меляса

Найбільш широко використовуваним цукром для ферментації етанолу є тростинна меляса, яка містить приблизно 35-40 мас. % сахарози, 15-20 мас. % інвертованих цукрів, таких як глюкоза і фруктоза, і 28-35 мас. % нецукрових твердих речовин. Мелясу (сироп) збирають як побічний продукт виробництва тростинного цукру. Мелясу розбавляють до м'якої маси, що містить приблизно 10-20 мас. % цукру. Після доведення рН м'якої маси приблизно до 4-5 за допомогою мінеральної кислоти, в неї інокують дріжджі, і проводять ферментацію в неасептичних умовах при 20-32 °C протягом приблизно 1-3 діб. Потім з ферментованої бражки, яка, як правило, містить приблизно 6-10 мас. % етанолу, в очисному відділі заводу витягають продукт.

Продукція етанолу (з використанням коефіцієнта конверсії сахарози 141 галон (533,7 л) на тону) обчислена для цукрової тростини, цукрового буряка і білої меляси.

Цукрова тростина:

Рівень витягання нерафінованого цукру 12,24 %, плюс 41,6 фунтів (0,0189 тонни) сахарози з меляси

1 тонна цукрової тростини = 235,0 фунтів (0,1066 тонни) сахарози з нерафінованого цукру і 41,6 фунтів (0,0189 тонни) сахарози з меляси,
= 276,6 фунтів (0,1383 тонни) сахарози,
= 19,5 галонів (73,8 л) етанолу
або 0,051 тонни цукрової тростини на галон (3,8 л) продуктового етанолу.

Цукровий буряк:

Рівень витягання рафінованого цукру 15,58 %, плюс 40,0 фунтів (0,0181 тонни) сахарози з бурякової меляси

1 тонна цукрового буряка = 311,6 фунтів (0,1411 тонни) сахарози з рафінованого цукру і 40,0 фунтів (0,0181 тонни) сахарози з бурякової меляси,
= 351,6 фунтів (0,1758 тонни) сахарози,
= 24,8 галонів (94 літри) етанолу
або 0,040 тонни цукрового буряка на галон (3,8 л) продуктового етанолу.

Меляса:

49,2 % загальних цукрів як сахароза

1 тонна меляси = 984 фунтів (0,492 тонни) сахарози,
= 69,4 галонів (262,3 л) етанолу
або 28,8 фунтів (0,0131 кг) меляси на галон (3,8 л) продуктового етанолу,
або 2,45 галонів (9,3 л) меляси на галон (3,8 л) продуктового етанолу (з використанням конвертування 1,0 галон (3,8 л) меляси = 11,74 фунтів по масі (5,3 кг).

Нерафінований цукор:

96,0 % загальних цукрів як сахароза

1 тонна нерафінованого цукру = 1920 фунтів (0,96 тонни) сахарози,
= 135,4 галонів (512,5 л) етанолу
або 14,77 фунтів (6,7 кг) нерафінованого цукру на галон (3,8 л) продуктового етанолу.

Рафінований буряковий цукор:

100,0 % загальних цукрів як сахароза

1 тонна рафінованого цукру = 2000 фунтів (1,0 тонна) сахарози.
= 141,0 галонів (533,7 л) етанолу
або 14,18 фунтів (6,4 кг) рафінованого цукру на галон (3,8 л) продуктового етанолу.

Результати цього дослідження мають декілька важливих наслідків, які стосуються виробництва етанолу з цукроносних культур в США. По-перше, при існуючій технології ферментації, кукурудза на даний час є найбільш дешевою сировиною, доступною для застосування при виробництві етанолу в США. По-друге, з урахуванням поточних і

передбачуваних майбутніх ринкових цін на цукор і етанол, очевидно, що виробництво цукру є найбільш доцільним застосуванням цукрової тростини або цукрового буряка. По-третє, конверсія целюлозної біомаси в етанол забезпечує потенціал для застосування у виробництві етанолу широкої множини різних типів сировини.

У даному описі представлені системи і способи, в яких можна використовувати ці низькомолекулярні сполуки для продукції етанолу більш швидко і більш економічно ефективно.

Для одержання продуктів, описаних в даному документі, таких як етанол, можна використовувати суміші будь-яких матеріалів біомаси, описаних в даному документі. Наприклад, для одержання будь-якого продукту, описаного в даному документі, можна використовувати суміші целюлозних матеріалів і крохмальних матеріалів.

СИСТЕМИ ДЛЯ ОБРОБКИ БІОМАСИ

На фіг. 1 представлена система для конвертування біомаси 100, зокрема біомаси зі значними кількостями целюлозних і лігноцелюлозних компонентів і/або крохмальних компонентів, в корисні продукти і побічні продукти. Система 100 включає підсистему для підготовки вихідного матеріалу 110, підсистему для попередньої обробки 114, підсистему для основної переробки 118 і підсистему для подальшої переробки 122. У підсистему для підготовки вихідного матеріалу 110 подається біомаса в сирій формі і в ній біомаса фізично підготовлюється для застосування як сировини для подальших процесів (наприклад, зменшення розміру і гомогенізація біомаси), і зберігається як в сирій формі, так і у формі сировини. Сировина біомаси зі значними кількостями целюлозних і/або лігноцелюлозних компонентів або крохмальних компонентів може мати високу середню молекулярну масу і кристалічність, які можуть ускладнювати переробку сировини в корисні продукти (наприклад, ферментацію сировини для одержання етанолу). Наприклад, в інших системах для переробки целюлозної, лігноцелюлозної або крохмальної сировини використовуються кислоти, основи і ферменти. Як описано в даному документі, в деяких варіантах здійснення така обробка є непотрібною або необхідна тільки в невеликих або каталітичних кількостях.

У підсистему для попередньої обробки 114 подається сировина з підсистеми для підготовки сировини 110 і в ній сировина підготовляється для застосування в основних процесах продукції, наприклад, шляхом зменшення середньої молекулярної маси і кристалічності сировини. З підсистеми для попередньої обробки 114 попередньо оброблена сировина подається в підсистему для основної переробки 118 і в ній продукуються корисні продукти (наприклад, етанол, інші спирти, фармацевтичні препарати і/або продукти харчування). У деяких випадках, продукт підсистеми для первинної переробки 118 є придатним безпосередньо, однак в інших випадках він вимагає додаткової переробки, здійснюваної підсистемою для подальшої переробки 122. Підсистема для подальшої переробки 122 забезпечує подальшу переробку потоку продукту з системи для первинної переробки 118, яка потрібна для нього (наприклад, дистиляція і денатурація етанолу), а також обробку потоків відходів з інших підсистем. У деяких випадках, співпродукти підсистем 114, 118, 122 також можуть бути прямо або непрямо придатні як вторинні продукти і/або для підвищення загальної ефективності системи 100. Наприклад, підсистема для подальшої переробки 122 може виробляти оброблену воду для рециркуляції як технічної води в інших підсистемах і/або вона може виробляти спалювані відходи, які можна використовувати як паливо для котлів, що генерують пару і/або електрику.

На оптимальний розмір установки для конверсії біомаси впливають фактори, які включають економічність масштабу і тип, і доступність біомаси, використовуваної як сировина. Збільшення розміру установки має тенденцію до збільшення економічності масштабу, асоційованої з процесами в установці. Однак зростаючий розмір установки також має тенденцію до підвищення витрат (наприклад, витрат на транспортування) на одиницю сировини. Дослідження, які аналізують ці фактори, вказують на те, що прийнятний розмір установок для конверсії біомаси може варіювати від 1000 до 10000 або більше тонн сухої сировини на добу, залежно, щонайменше частково, від типу використовуваної сировини. Тип сировини також може впливати на вимоги по зберіганню на установці, де установки, призначені, головним чином, для переробки сировини, доступність якої сезонно варіює (наприклад, кукурудзяна соломка), вимагають в більшій мірі зберігання сировини на місці, ніж за межами установки, в порівнянні з установками, призначеними для переробки сировини, доступність якої є відносно постійною (наприклад, макулатура).

ФІЗИЧНА ПІДГОТОВКА

У деяких випадках, способи переробки починаються з фізичної підготовки сировини, наприклад зменшення розміру вихідних матеріалів сировини, наприклад, шляхом нарізання, розтирання, дроблення, помелу на кульовому млині, переробки контактним валиком або рубання. У деяких випадках, матеріал можна зменшувати до частинок з використанням

молоткового млина, дискового млина або каменедробарки. У деяких випадках, пухку сировину (наприклад, перероблений папір, крохмальні матеріали або просо) підготовляють дробленням або різанням. Для видалення з потоку сировини дуже великих об'єктів або небажаних об'єктів, наприклад, таких як камені або цвяхи, можна використовувати сита і/або магніти.

5 Системи для підготовки вихідного матеріалу можуть бути адаптовані для продукції потоків сировини з конкретними характеристиками, наприклад конкретними максимальними розмірами, конкретними співвідношеннями довжини і ширини або конкретними співвідношеннями площ поверхонь. Як частина підготовки вихідного матеріалу, можна регулювати об'ємну густину сировини (наприклад, підвищувати або знижувати).

10 Зменшення розміру

У деяких варіантах здійснення матеріал, що підлягає переробці, має форму волокнистого матеріалу, який включає волокна, одержувані дробленням джерела волокон. Наприклад, дроблення можна проводити за допомогою різального пристрою з обертовим ножом.

15 Наприклад, і посиляючись на фіг. 2, джерело волокна 210 дроблять, наприклад в різальному пристрої з обертовим ножом, з одержанням першого волокнистого матеріалу 212. Перший волокнистий матеріал 212 пропускають через перше сито 214, що має середній розмір отворів 1,59 мм або менше (1/16 дюйма, 0,0625 дюйма), з одержанням другого волокнистого матеріалу 216. Якщо бажано, джерело волокна можна подрібнювати перед дробленням, наприклад за допомогою пристрою для подрібнення. Наприклад, коли як джерело волокна використовують папір, папір спочатку можна подрібнювати до смужок шириною, наприклад, від 1/4 до 1/2 дюйма (від 0,64 до 1,28 см), з використанням пристрою подрібнення, наприклад пристрою для подрібнення з гвинтами із зустрічним обертанням, такого як пристрій, виготовлений Munson (Utica, N.Y.). Як альтернатива подрібненню, розмір паперу можна зменшувати нарізанням до бажаного розміру з використанням гільйотинного різального пристрою. Наприклад, гільйотинний

20

25 різальний пристрій можна використовувати для нарізання паперу на листи, наприклад, шириною 10 дюймів (25,4 см) і довжиною 12 дюймів (30,5 см).

У деяких варіантах здійснення дроблення джерела волокна і пропускання одержаного першого волокнистого матеріалу через перше сито проводять одночасно. Дроблення і пропускання також можна проводити послідовно, наприклад, в серійному процесі.

30 Наприклад, різальний пристрій з обертовим ножом можна використовувати для одночасного дроблення джерела волокна і просіювання першого волокнистого матеріалу. Посилаючись на фіг. 3, різальний пристрій з обертовим ножом 220 включає лійку 222, в яку можна вміщувати подрібнене джерело волокна 224, одержане подрібненням джерела волокна. Подрібнене джерело волокна дробиться між стаціонарними лезами 230 і обертовими лезами 232, з одержанням першого волокнистого матеріалу 240. Перший волокнистий матеріал 240 пропускається через сито 242, і одержаний другий волокнистий матеріал 244 збирається в кошик 250. Для полегшення збирання другого волокнистого матеріалу, кошик може мати тиск нижче номінального атмосферного тиску, наприклад щонайменше на 10 % нижче номінального атмосферного тиску, наприклад щонайменше на 25 % нижче номінального атмосферного тиску, щонайменше на 50 % нижче номінального атмосферного тиску або щонайменше на 75 % нижче номінального атмосферного тиску. У деяких варіантах здійснення для підтримання тиску в кошику нижче номінального атмосферного тиску використовують джерело вакууму 252.

35

40

Дроблення може бути переважним для "розкриття", "напруження" або навіть зниження молекулярної маси волокнистих матеріалів, роблячи целюлозу матеріалів більш чутливою до розділення ланцюгів і/або зниження кристалічності. Розкриті матеріали також можуть бути більш чутливими до окислення при опроміненні.

45

Джерело волокна можна дробити в сухому стані, в гідратованому стані, наприклад, з наявністю аж до 10 мас. % абсорбованої води, або у вологому стані, наприклад, з наявністю приблизно від 10 % до приблизно 75 мас. % води. Джерело волокна можна дробити навіть при частковому або повному зануренні у рідину, таку як вода, етанол або ізопропанол.

50

Джерело волокна також можна дробити в газі (такому як потік або атмосфера газу, відмінного від повітря), наприклад в кисні або азоті або парі.

Інші способи одержання волокнистих матеріалів включають, наприклад, жорновий помел, механічне розпушення або розривання, подрібнення на стрижневому млині, подрібнення на кульовому млині, переробку контактним валиком або подрібнення розтиранням на повітрі.

55

Якщо бажано, волокнисті матеріали можна розділяти, наприклад постійно або партіями, на фракції згідно з їх довжиною, шириною, густиною, типом матеріалу або деякою комбінацією цих ознак.

Наприклад, чорні метали можна відділяти від будь-якого волокнистого матеріалу пропусканням волокнистого матеріалу, який включає чорний метал, мимо магніту, наприклад

60

електромагніту, і потім пропусканням одержаного волокнистого матеріалу через серію сит, де кожне сито має отвори відмінного розміру.

Волокнисті матеріали також можна розділяти, наприклад, з використанням високошвидкісного газу, наприклад повітря. У такому підході, волокнисті матеріали розділяють відведенням різних фракцій, які, якщо бажано, можна піддати фотонній характеристиці. Такий пристрій для розділення розглянутий, наприклад, у Lindsey et al., в патенті США № 6883667.

Волокнисті матеріали до переробки можуть мати низький вміст води, наприклад приблизно менше ніж 7,5, 5, 3, 2,5, 2, 1,5, 1 або 0,5 мас. %. Цей матеріал можна опромінювати пучком частинок, таких як електрони і протони. Опромінювання може проводитися безпосередньо за підготовкою матеріалу або після стадії зниження вологовмісту, наприклад сушіння приблизно при 105 °C протягом 4-18 годин, так щоб перед застосуванням вміст води складав, наприклад, приблизно менше ніж 0,5 %.

Якщо бажано, з волокнистих матеріалів, які включають лігнін, лігнін можна видаляти. Також для полегшення руйнування матеріалів, які включають целюлозу, матеріал можна обробляти перед опромінюванням нагріванням, хімічним реагентом (наприклад, мінеральною кислотою, основою або сильним окислювачем, таким як гіпохлорит натрію) і/або ферментом.

У деяких варіантах здійснення середній розмір отвору першого сита складає менше 0,79 мм (1/32 дюйма, 0,03125 дюйма), наприклад менше 0,51 мм (1/50 дюйма, 0,02000 дюйма), менше 0,40 мм (1/64 дюйма, 0,015625 дюйма), менше 0,23 мм (0,009 дюйма), менше 0,20 мм (1/128 дюйма, 0,0078125 дюйма), менше 0,18 мм (0,007 дюйма), менше 0,13 мм (0,005 дюйма) або навіть менше 0,10 мм (1/256 дюйма, 0,00390625 дюйма). Сито виготовляють переплетенням монокитки, що має відповідний діаметр для одержання бажаного розміру отвору. Наприклад, монокитки можуть бути виготовлені з металу, наприклад нержавіючої сталі. По мірі зменшення розмірів отворів, структурні вимоги для монокитки підвищуються. Наприклад, для розмірів отворів менше 0,40 мм, може бути переважним виготовлення сит з монокиток, виготовлених з матеріалу, відмінного від нержавіючої сталі, наприклад титану, сплавів титану, аморфних металів, нікелю, вольфраму, родію, ренію, кераміки або скла. У деяких варіантах здійснення сито виготовляють з пластини, наприклад металевієї пластини, що має отвори, наприклад, вирізані в пластині з використанням лазера. У деяких варіантах здійснення площа отворів в ситі складає менше 52 %, наприклад менше 41 %, менше 36 %, менше 31 %, менше 30 %.

У деяких варіантах здійснення другий волокнистий матеріал дроблять і пропускають через перше сито або сито з відмінним розміром. У деяких варіантах здійснення другий волокнистий матеріал пропускають через друге сито, що має середній розмір отворів, який дорівнює або менше ніж розмір отворів першого сита.

Посилаючись на фіг. 4, третій волокнистий матеріал 220 можна одержувати з другого волокнистого матеріалу 216 дробленням другого волокнистого матеріалу 216 і пропусканням одержаного матеріалу через друге сито 222, що має середній розмір отворів, менший ніж у першого сита 214.

Як правило, волокна волокнистих матеріалів можуть мати відносно високе середнє співвідношення довжини і діаметра (наприклад, більше 20 до 1), навіть якщо їх піддавали дробленню більше одного разу. Крім того, волокна волокнистих матеріалів, описані в даному документі, можуть мати відносно вузький розподіл довжини і/або співвідношення довжини і діаметра.

Як використовують в даному описі, середню ширину волокон (тобто діаметр) визначають оптично, випадковим чином вибравши приблизно 5000 волокон. Середня довжина волокон являє собою кориговані довжини, зважені по довжині. Площа поверхні BET (Brunauer, Emmet і Teller) являє собою багатоточкову площу поверхні, і пористість являє собою величину, що визначається ртутною порометрією.

Середнє співвідношення довжини і діаметра другого волокнистого матеріалу 14 може, наприклад, перевищувати 8/1, 10/1, 15/1, 20/1, 25/1 або навіть 50/1. Середня довжина другого волокнистого матеріалу 14 може складати, наприклад, приблизно від 0,5 до 2,5 мм, наприклад приблизно від 0,75 до 1,0 мм, і середня ширина (тобто діаметр) другого волокнистого матеріалу 14 може складати, наприклад, приблизно від 5 до 50 мкм, наприклад приблизно від 10 до 30 мкм.

У деяких варіантах здійснення стандартне відхилення довжини другого волокнистого матеріалу 14 складає менше 60 % від середньої довжини другого волокнистого матеріалу 14, наприклад менше 50 % від середньої довжини, менше 40 % від середньої довжини, менше 25 % від середньої довжини, менше 10 % від середньої довжини, менше 5 % від середньої довжини або навіть менше 1 % від середньої довжини.

У деяких варіантах здійснення площа поверхні ВЕТ другого волокнистого матеріалу перевищує 0,1 м²/г, наприклад перевищує 0,25 м²/г, перевищує 0,5 м²/г, перевищує 1,0 м²/г, перевищує 1,5 м²/г, перевищує 1,75 м²/г, перевищує 5,0 м²/г, перевищує 10 м²/г, перевищує 25 м²/г, перевищує 35 м²/г, перевищує 50 м²/г, перевищує 60 м²/г, перевищує 75 м²/г, перевищує 100 м²/г, перевищує 150 м²/г, перевищує 200 м²/г або навіть перевищує 250 м²/г. Пористість другого волокнистого матеріалу 14 може, наприклад, перевищувати 20 %, перевищувати 25 %, перевищувати 35 %, перевищувати 50 %, перевищувати 60 %, перевищувати 70 %, наприклад перевищувати 80 %, перевищувати 85 %, перевищувати 90 %, перевищувати 92 %, перевищувати 94 %, перевищувати 95 %, перевищувати 97,5 %, перевищувати 99 % або навіть перевищувати 99,5 %.

У деяких варіантах здійснення співвідношення середнього відношення довжини і діаметра першого волокнистого матеріалу і середнього відношення довжини і діаметра другого волокнистого матеріалу складає, наприклад, менше 1,5, наприклад менше 1,4, менше 1,25, менше 1,1, менше 1,075, менше 1,05, менше 1,025 або навіть по суті дорівнює 1.

У конкретних варіантах здійснення другий волокнистий матеріал знов дроблять, і одержаний волокнистий матеріал пропускають через друге сито, що має середній розмір отворів менший, ніж у першого сита, з одержанням третього волокнистого матеріалу. У таких випадках, співвідношення середнього відношення довжини до діаметра другого волокнистого матеріалу і середнього відношення довжини до діаметра третього волокнистого матеріалу може складати, наприклад, менше 1,5, наприклад менше 1,4, менше 1,25 або навіть менше 1,1.

У деяких варіантах здійснення третій волокнистий матеріал пропускають через третє сито, з одержанням четвертого волокнистого матеріалу. Четвертий волокнистий матеріал можна, наприклад, пропускати через четверте сито, з одержанням п'ятого матеріалу. Аналогічні процеси просіювання можна повторювати стільки разів, скільки бажано, для одержання бажаного волокнистого матеріалу, що має бажані властивості.

Ущільнення

Будь-яким зі способів, розкритих в даному описі, можна переробляти ущільнені матеріали, або будь-який матеріал, розкритий в даному описі, наприклад будь-який волокнистий матеріал, описаний в даному описі, можна переробляти будь-яким одним або декількома способами, розкритими в даному описі, а потім ущільнювати, як розкрито в даному описі.

Матеріал, наприклад волокнистий матеріал, що має низьку об'ємну густину, можна ущільнювати до продукту, що має більш високу об'ємну густину. Наприклад, композицію матеріалу, що має об'ємну густину 0,05 г/см³, можна ущільнювати ізолюванням волокнистого матеріалу у відносно газонепроникній структурі, наприклад мішку, виготовленому з поліетилену, або мішку, виготовленому з шарів поліетилену, що чергуються, і нейлону, з подальшим видаленням зі структури газу, що в ній міститься, наприклад повітря. Після видалення повітря зі структури, волокнистий матеріал може мати, наприклад, об'ємну густину більше 0,3 г/см³, наприклад 0,5, 0,6, 0,7 г/см³ або більше, наприклад 0,85 г/см³. Після ущільнення, продукт можна переробляти будь-яким зі способів, розкритих в даному описі, наприклад опроміненням, наприклад гамма-випромінюванням. Це може бути переважним, коли бажано транспортувати матеріал в інше місце, наприклад на віддалене виробниче підприємство, де композиція волокнистого матеріалу може бути додана в розчин, наприклад, для одержання етанолу. Після проколювання по суті газонепроникної структури, ущільнений волокнистий матеріал може бути повернутий практично до його первинної об'ємної густини, наприклад більше 60 % від його первинної об'ємної густини, наприклад 70, 80, 85 % або більше, наприклад 95 % від його первинної об'ємної густини. Для зменшення статичної електрики у волокнистому матеріалі, в матеріал можна додавати засіб, що знімає статичні заряди.

У деяких варіантах здійснення структура, наприклад мішок, виготовлена з матеріалу, який розчиняється в рідині, такий як вода. Наприклад, структура може бути виготовлена з полівінілового спирту, так що вона розчиняється при контакті з водною системою. Такі варіанти здійснення дозволяють додавати ущільнені структури прямо в розчини, які включають мікроорганізм, без первинного вивільнення вмісту структури, наприклад, розрізанням.

Посилаючись на фіг. 5, матеріал біомаси можна комбінувати з будь-якими бажаними добавками і зв'язуючим засобом, і потім ущільнювати із застосуванням тиску, наприклад, пропускаючи матеріал через певний зазор між притискними валиками із зустрічним обертанням або пропускаючи матеріал через прес для гранулювання. Під час застосування тиску, необов'язково можна застосовувати нагрівання для полегшення ущільнення волокнистого матеріалу. Потім ущільнений матеріал можна опромінювати.

У деяких варіантах здійснення матеріал перед ущільненням має об'ємну густину менше 0,25 г/см³, наприклад 0,20, 0,15, 0,10, 0,05 г/см³ або менше, наприклад 0,025 г/см³. Об'ємну густину

визначають з використанням ASTM D1895B. Коротко, спосіб включає заповнення мірного циліндра з відомим об'ємом зразком і визначення маси зразка. Об'ємну густину обчислюють діленням маси зразка в грамах на відомий об'єм циліндра в кубічних сантиметрах.

Переважні зв'язуючі речовини включають зв'язуючі речовини, які є розчинними у воді, набухають під дією води або які мають температуру склування менше 25 °С, при визначенні диференціальною скануючою калориметрією. Під розчинними у воді зв'язуючими речовинами мають на увазі зв'язуючі речовини, що мають розчинність у воді щонайменше приблизно 0,05 мас. %. Під набухаючими у воді зв'язуючими речовинами мають на увазі зв'язуючі речовини, об'єм яких зростає більше ніж на 0,5 % під дією води.

У деяких варіантах здійснення зв'язуючі речовини, які є розчинними у воді або набухають при її впливі, включають функціональні групи, які здатні утворювати зв'язок, наприклад водневий зв'язок, з волокнами волокнистого матеріалу, наприклад целюлозного волокнистого матеріалу. Наприклад, функціональна група може являти собою групу карбонової кислоти, карбоксилатну групу, карбонільну групу, наприклад альдегіду або кетону, групу сульфонові кислоти, сульфонатну групу, групу фосфорної кислоти, фосфатну групу, амідну групу, аміногрупу, гідроксильну групу, наприклад спирту, і комбінації цих груп, наприклад групи карбонової кислоти і гідроксильної групи. Конкретні приклади мономерів включають гліцерин, гліоксаль, аскорбінову кислоту, сечовину, гліцин, пентаеритрит, моносахарид або дисахарид, лимонну кислоту і виннокам'яну кислоту. Придатні сахариди включають глюкозу, сахарозу, лактозу, рибозу, фруктозу, манозу, арабінозу і еритрозу. Приклади полімерів включають полігліколи, поліоксіетилен, полікарбонові кислоти, поліаміди, поліаміни і полісульфонові кислоти, полісульфонати. Конкретні приклади полімерів включають поліпропіленгліколь (PPG), поліетиленгліколь (PEG), поліоксіетилен, наприклад POLYOX®, співполімери оксиду етилену і оксиду пропілену, поліакрилову кислоту (PAA), поліакриламід, поліпептиди, поліетиленімін, полівінілпіридин, полі(натрій-4-стиролсульфонат) і полі(2-акриламідометил-1-пропансульфонову кислоту).

У деяких варіантах здійснення зв'язуючий засіб включає полімер, який має температуру склування менше 25 °С. Приклади таких полімерів включають термопластичні еластomers (TPE). Приклади TPE включають поліефір-блок-аміди, такі як поліефір-блок-аміди, доступні під торговою назвою PEBAX®, поліефірні еластomers, такі як поліефірні еластomers, доступні під торговою назвою HYTREL®, і стирольні блок-співполімери, такі як блок-співполімери, доступні під торговою назвою KRATON®. Інші придатні полімери, що мають температуру склування менше 25 °С, включають співполімер етилену і вінілацетату (EVA), поліолефіни, наприклад поліетилен, поліпропілен, співполімери етилен-пропілен і співполімери етилену і альфа-олефінів, наприклад 1-октену, такі як співполімери, доступні під торговою назвою ENGAGE®. В деяких варіантах здійснення, наприклад, коли матеріал являє собою перетворений у волокнисту масу папір з багатошаровим покриттям, матеріал ущільнюють без додавання спеціального полімеру з низькою температурою склування.

У конкретному варіанті здійснення зв'язуюча речовина являє собою лігнін, наприклад природний або синтетично модифікований лігнін.

Придатна кількість зв'язуючої речовини, що додається до матеріалу, обчислена з розрахунку на масу сухої речовини, складає, наприклад, приблизно від 0,01 % до приблизно 50 %, наприклад 0,03, 0,05, 0,1, 0,25, 0,5, 1,0, 5, 10 % або більше, наприклад 25 %, з розрахунку на загальну масу ущільненого матеріалу. Зв'язуючу речовину можна додавати до матеріалу у вигляді нерозбавленої чистої рідини, у вигляді рідини, в якій розчинена зв'язуюча речовина, у вигляді сухого порошку зв'язуючої речовини або у вигляді гранул зв'язуючої речовини.

Ущільнений волокнистий матеріал можна виготовляти в пресі для гранулювання. Посилаючись на фіг. 6, прес для гранулювання 300 має лійку 301 для утримання неуцільненого матеріалу 310, який включає вуглеводовмісні матеріали, такі як целюлоза. Контейнер сполучений зі шнеком 312, який приводиться в рух двигуном із змінною швидкістю 314, так щоб неуцільнений матеріал міг транспортуватися в пристрій для перемішування 320, в якому неуцільнений матеріал перемішується лопатями 322, які обертаються за допомогою двигуна 330 пристрою для перемішування. Інші інгредієнти, наприклад будь-які добавки і/або наповнювачі, описані в даному документі, можна додавати через вхідний канал 332. Якщо бажано, під час знаходження волокнистого матеріалу в пристрої для перемішування можна додавати нагрівання. Після перемішування, матеріал виводиться з пристрою для перемішування через рукав 340 до іншого шнека 342. Рукав, контрольований привідним механізмом 344, забезпечує безперешкодне проходження матеріалу з пристрою для перемішування до шнека. Шнек обертається під дією двигуна 346 і контролює подачу волокнистого матеріалу у вузол матриці з роликками 350. Конкретно, матеріал подається в

порожнисту циліндричну матрицю 352, яка обертається навколо горизонтальної осі і має радіальні отвори 250. Матриця 352 обертається навколо осі під дією двигуна 360, який включає прилад для вимірювання потужності, що вказує загальну енергію, споживану двигуном. Ущільнений матеріал 370, наприклад, в формі гранул, падає з жолоба 372 і збирається і переробляється, наприклад, опроміненням.

Зручно, щоб після ущільнення матеріал мав форму гранул або стружки, що приймають різну форму. Потім гранули можна опромінювати. У деяких варіантах здійснення гранули або стружка мають циліндричну форму, наприклад, маючи максимальний поперечний розмір, наприклад, 1 мм або більше, наприклад 2, 3, 5, 8, 10, 15 мм або більше, наприклад 25 мм. Інші зручні форми включають гранули або стружку, які мають пластинчасту форму, наприклад, маючи товщину 1 мм або більше, наприклад 2, 3, 5, 8, 10 мм або більше, наприклад 25 мм; ширину, наприклад, 5 мм або більше, наприклад 10, 15, 25, 30 мм або більше, наприклад 50 мм; і довжину 5 мм або більше, наприклад 10, 15, 25, 30 мм або більше, наприклад 50 мм.

Далі, посилаючись на фіг. 7A-7D, гранули можна виготовляти так, щоб вони мали всередині порожнину. Як показано, порожнина може бути розташована, головним чином, на одній лінії з центром гранули (фіг. 7B) або вона може бути зміщена від центра гранули (фіг. 7C). Виготовлення гранули, порожнистої всередині, може підвищити швидкість розчинення в рідині після опромінення.

Далі, посилаючись на фіг. 7D, гранула може мати, наприклад, поперечну форму, яка є багатодольною, наприклад тридольною, як показано, або чотиридольною, п'ятидольною, шестидольною або десятидольною. Виготовлення гранул з такою поперечною формою також може підвищити швидкість розчинення в розчині після опромінення. Альтернативно, ущільнений матеріал може мати будь-яку іншу бажану форму, наприклад ущільнений матеріал може мати форму пластини, циліндра або брикету.

Приклади

У одному прикладі, як сировину можна використовувати картонні коробки для соку об'ємом півгалона (1,9 л), виготовлені з білого крафт-картону, що має об'ємну густину 20 фунт/фут³ (0,32 г/см³). Картон можна скласти до плоского стану і потім подавати в пристрій для подрібнення для одержання схожого на конфетті матеріалу, що має ширину від 0,1 дюйма (0,25 см) до 0,5 дюйма (1,27 см), довжину від 0,25 дюйма (0,63 см) до 1 дюйма (2,54 см) і товщину, еквівалентну товщині вихідного матеріалу (приблизно 0,075 дюйма (0,19 см)). Схожий на конфетті матеріал можна подавати в різальний пристрій з обертовим ножом, який дробить схожі на конфетті фрагменти, розриваючи фрагменти і вивільняючи волокнистий матеріал.

У деяких випадках, декілька систем пристрій для подрібнення-пристрій для дроблення можуть бути розташовані з послідовною продуктивністю. У одному варіанті здійснення, дві системи пристрій для подрібнення-пристрій для дроблення можуть бути розташовані послідовно, де продукт першого пристрою для дроблення подається як вхідний матеріал у другий пристрій для подрібнення. У іншому варіанті здійснення, три системи пристрій для подрібнення-пристрій для дроблення можуть бути розташовані послідовно, де продукт першого пристрою для дроблення подається як вхідний матеріал у другий пристрій для подрібнення і продукт другого пристрою для дроблення подається як вхідний матеріал в третій пристрій для подрібнення. Очікується, що декілька проходжень через системи пристрій для подрібнення-пристрій для дроблення можуть зменшити розмір частинок і збільшити загальну площу поверхні в потоці вихідних матеріалів.

У іншому прикладі, волокнистий матеріал, одержаний подрібненням і дробленням картонних коробок для соку, можна обробляти для збільшення його об'ємної густини. У деяких випадках, волокнистий матеріал можна оббризувати водою або розбавленим маточним розчином POLYOX™ WSR N10 (поліоксietilen), приготованим у воді. Потім змочений волокнистий матеріал можна переробляти в пресі для гранулювання, діючому при кімнатній температурі. Прес для гранулювання може збільшувати об'ємну густину потоку вихідного матеріалу більше ніж на один порядок.

ПОПЕРЕДНЯ ОБРОБКА

Фізично підготовлену сировину можна попередньо обробляти для застосування в способах основної продукції, наприклад, шляхом зниження середньої молекулярної маси і кристалічності сировини і/або збільшення площі поверхні і/або пористості сировини. У деяких варіантах здійснення целюлозний і/або лігноцелюлозний матеріал включає першу целюлозу, що має першу середньочислову молекулярну масу, і одержаний вуглевод включає другу целюлозу, що має другу середньочислову молекулярну масу, нижче ніж перша середньочислова молекулярна маса. Наприклад, друга середньочислова молекулярна маса є більш низькою, ніж перша

середньочислова молекулярна маса приблизно більше ніж на двадцять п'ять процентів, наприклад, вона може бути менше в 2х, 3х, 5х, 7х, 10х, 25х і навіть 100х.

У деяких варіантах здійснення перша целюлоза має першу кристалічність, і друга целюлоза має другу кристалічність, більш низьку, ніж перша кристалічність, наприклад, приблизно на два, три, п'ять, десять, п'ятнадцять або двадцять п'ять процентів.

У деяких варіантах здійснення перша целюлоза має перший рівень окислення, а друга целюлоза має другий рівень окислення, що перевищує перший рівень окислення, наприклад, на два, три, чотири, п'ять, десять або двадцять п'ять процентів.

Способи попередньої обробки можуть включати одне або декілька з опромінення, обробки ультразвуком, окислення, піролізу і парового вибуху. Можна використовувати різні системи попередньої обробки, комбінуючи дві, три або навіть чотири з вказаних технологій.

Комбінована попередня обробка

У деяких варіантах здійснення біомасу можна переробляти з використанням двох або більше будь-яких способів, описаних в даному документі, таких як два, три, чотири або більше з радіаційного опромінення, обробки ультразвуком (або будь-якого іншого способу руйнування, описаного в даному документі, наприклад обробки за допомогою роторно-статорного пристрою для руйнування), окислення, піролізу і парового вибуху або до, або в проміжку, або після підготовки сировини, як описано в даному документі. Способи можна застосовувати до біомаси в будь-якому порядку або одночасно. Наприклад, вуглевод можна одержувати, застосовуючи радіаційне опромінення, обробку ультразвуком, окислення, піроліз і необов'язково паровий вибух до целюлозного і/або лігноцелюлозного матеріалу (в будь-якому порядку або одночасно). Потім одержаний вуглеводовмісний матеріал може бути підданий перетворенню одним або декількома мікроорганізмами, такими як бактерії, дріжджі або суміші дріжджів і бактерій, на ряд бажаних продуктів, як описано в даному описі. Комплексні способи можуть забезпечити матеріали, які можуть більш легко утилізуватися різними мікроорганізмами внаслідок більш низької молекулярної маси, більш низької кристалічності і/або більш високої розчинності. Комплексні способи можуть забезпечити синергію і можуть знизити загальні необхідні витрати енергії, в порівнянні з будь-яким окремим способом.

Наприклад, в деяких варіантах здійснення надають сировину, яка включає вуглевод, одержаний способом, який включає опромінення і обробку ультразвуком, опромінення і окислення, опромінення і піроліз або опромінення і паровий вибух (в будь-якому порядку або одночасно) целюлозного і/або лігноцелюлозного матеріалу. Потім надану сировину можна вводити в контакт з мікроорганізмом, що має здатність перетворювати щонайменше частину, наприклад щонайменше приблизно 1 мас. %, сировини на продукт, такий як спалюване паливо.

Умови попередньої обробки

У деяких варіантах здійснення спосіб не включає гідроліз целюлозного і/або лігноцелюлозного матеріалу, зокрема, кислотою, наприклад мінеральною кислотою, такою як хлористоводнева або сірчана кислота, ферментом або основою. Якщо бажано, частина сировини може включати гідролізований матеріал чи ні. Наприклад, в деяких варіантах здійснення щонайменше приблизно 70 мас. % сировини являє собою негідролізований матеріал, наприклад щонайменше 95 мас. % сировини являє собою негідролізований матеріал. У деяких варіантах здійснення по суті вся сировина являє собою негідролізований матеріал. Наприклад, можна уникати обробки лугом.

Будь-яка сировина або будь-який реактор або ферментер, завантажений сировиною, може включати буфер, такий як бікарбонат натрію, хлорид амонію або Tris; електроліт, такий як хлорид калію, хлорид натрію або хлорид кальцію; фактор росту, такий як біотин, і/або пару основ, таких як урацил або його еквівалент; поверхнево-активну речовину, таку як Tween® або поліетиленгліколь; мінерал, такий як кальцій, хром, мідь, йод, залізо, селен або цинк; або хелатуючий агент, такий як етилендіамін, етилендіамінтетраоцтова кислота (EDTA) (або її форма солі, наприклад EDTA натрію або калію) або димеркапрол.

Коли використовують радіаційне опромінення, його можна застосовувати до будь-якого зразка, який є сухим або вологим, або навіть диспергованим в рідині, такий як вода. Наприклад, опромінення можна проводити на целюлозному і/або лігноцелюлозному матеріалі, в якому приблизно менше ніж 25 мас. % целюлозного і/або лігноцелюлозного матеріалу має поверхню, змочену рідиною, такою як вода. У деяких варіантах здійснення опромінення проводять на целюлозному і/або лігноцелюлозному матеріалі, в якому целюлозний і/або лігноцелюлозний матеріал по суті не змочений рідиною, такою як вода.

У деяких варіантах здійснення будь-яку переробку, описану в даному документі, проводять на целюлозному і/або лігноцелюлозному матеріалі, що залишається сухим в одержаному вигляді або після сушіння матеріалу, наприклад, з використанням нагрівання і/або зниженого

тиску. Наприклад, в деяких варіантах здійснення целюлозний і/або лігноцелюлозний матеріал має приблизно менше ніж 5 мас. % утримуваної води, виміряної при 25 °C і при відносній вологості п'ятдесят процентів.

5 Сировину можна обробляти так, щоб вона мала низький вміст води, наприклад приблизно менше ніж 7,5, 5, 3, 2,5, 2, 1,5, 1 або 0,5 мас. %. Цей матеріал можна опромінювати пучком частинок або протонів. Опромінення можна проводити відразу після підготовки матеріалу або після стадії зниження вмісту води, наприклад сушіння приблизно при 105 °C протягом 4-18 годин.

10 Якщо бажано, в будь-якому способі, описаному в даному документі, можна використовувати засіб, що викликає набухання, як визначено в даному описі. У деяких варіантах здійснення, коли целюлозний і/або лігноцелюлозний матеріал переробляють з використанням радіаційного опромінення, приблизно менше ніж 25 мас. % целюлозного і/або лігноцелюлозного матеріалу знаходиться в набухломому стані, де набухлий стан характеризується як наявність об'єму, що
15 або більше ніж на 2,5 % перевищує об'єм в ненабухломому стані, наприклад більше ніж на 5,0, 7,5, 10 або 15 % перевищує об'єм в ненабухломому стані. У конкретних варіантах здійснення, коли використовують радіаційне опромінення, целюлозний і/або лігноцелюлозний матеріал включає засіб, що викликає набухання, і набухлий целюлозний і/або лігноцелюлозний матеріал одержує дозу приблизно менше ніж 10 Мрад. У інших варіантах здійснення, коли до целюлозного і/або лігноцелюлозного матеріалу застосовують радіаційне опромінення, целюлозний і/або
20 лігноцелюлозний матеріал по суті не знаходиться в набухломому стані.

У деяких варіантах здійснення перед опроміненням до біомаси не додають яких-небудь хімічних реагентів, наприклад засобів, які викликають набухання. Наприклад, в деяких з таких варіантів здійснення перед опроміненням або іншою переробкою не додають яких-небудь лужних речовин (таких як гідроксид натрію, гідроксид калію, гідроксид літію і гідроксиди амонію),
25 підкислювачів (таких як мінеральні кислоти (наприклад, сірчана кислота, хлористоводнева кислота і фосфорна кислота)), солей, таких як хлорид цинку, карбонат кальцію, карбонат натрію, сульфат бензилтриметиламонію, або основні органічні аміни, такі як етилендіамін. У деяких випадках, не додають додаткової води. Наприклад, біомаса перед переробкою може мати менше 0,5 мас. % доданих хімічних реагентів, наприклад менше ніж 0,4, 0,25, 0,15 або 0,1
30 мас. % доданих хімічних реагентів. У деяких випадках, біомаса має не більше ніж слідові кількості, наприклад менше 0,05 мас. %, доданих хімічних реагентів перед опроміненням. У інших випадках, біомаса перед опроміненням по суті не має доданих хімічних реагентів або засобів, що викликають набухання. Використання таких хімічних реагентів, якого можна уникнути, також може бути поширене і на переробку, наприклад, протягом всього часу перед
35 ферментацією або протягом всього часу.

Коли в якому-небудь способі використовують радіаційне опромінення, його можна застосовувати при одночасному впливі на целюлозний і/або лігноцелюлозний матеріал повітря, збагаченого киснем повітря або навіть самого кисню, або він може знаходитися в атмосфері інертного газу, такого як азот, аргон або гелій. Коли є бажаним максимальне окислення,
40 застосовують окислювальну атмосферу, таку як повітря або кисень. Відстань від джерела радіаційного опромінення також можна оптимізувати для максимального утворення активного газу, наприклад озону і/або оксидів азоту.

Коли використовують радіаційне опромінення, його можна застосовувати до біомаси, такої як целюлозний і/або лігноцелюлозний матеріал, при тиску приблизно більше ніж 2,5 атмосфери (253 кПа), наприклад більше ніж 5 (506 кПа), 10 (1012 кПа), 15 (1518 кПа), 20 (2036 кПа) або навіть приблизно більше ніж 50 атмосфер (5060 кПа).

Коли спосіб включає радіаційне опромінення, опромінення можна проводити з використанням іонізуючого випромінювання, такого як гамма-промені, рентгенівські промені, енергетичне ультрафіолетове випромінювання, таке як опромінення ультрафіолетом C, що має довжину хвилі приблизно від 100 нм до приблизно 280 нм, пучок частинок, такий як пучок електронів, повільних нейтронів або альфа-частинок. У деяких варіантах здійснення опромінення включає два або більше джерел радіаційного опромінення, такі як гамма-промені і пучок електронів, які можна застосовувати в будь-якому порядку або одночасно.

Будь-який спосіб переробки, представлений в даному описі, можна використовувати при тиску вище або нижче нормального атмосферного тиску Землі. Наприклад, будь-які процеси, в яких використовується радіаційне опромінення, обробку ультразвуком, окислення, піроліз, паровий вибух або комбінації будь-якого з вказаних способів для одержання матеріалів, які включають вуглевод, можна проводити при високому тиску, який може збільшувати швидкості реакцій. Наприклад, будь-який процес або комбінацію процесів можна проводити при тиску, що перевищує приблизний нормальний атмосферний тиск, наприклад при тиску, вище ніж
60

приблизно 25 МПа, наприклад вище ніж 50, 75, 100, 150, 200, 250, 350, 500, 750, 1000 МПа або вище ніж 1500 МПа.

Обробка радіаційним випромінюванням

Для переробки вихідної сировини з широкої множини різних джерел можна використовувати одну або декілька послідовностей переробки для екстракції з сировини корисних речовин і для одержання частково деградованого органічного матеріалу, який виконує функцію вхідного потоку при подальших стадіях і/або послідовностях переробки. Опромінення може знижувати молекулярну масу і/або кристалічність сировини. У деяких варіантах здійснення для опромінення матеріалів використовують енергію, накопичену в матеріалі, яка вивільняє електрон з його атомної орбіти. Радіаційне опромінення можна здійснювати за допомогою 1) важких заряджених частинок, таких як альфа-частинки або протони, 2) електронів, утворених, наприклад, при бета-розпаді або в прискорювачах електронних пучків, або 3) електромагнітного радіаційного випромінювання, наприклад гамма-променів, рентгенівських променів або ультрафіолетових променів. У одному підході, для опромінення сировини можна використовувати радіаційне випромінювання, генероване радіоактивними речовинами. У деяких варіантах здійснення можна використовувати будь-яку комбінацію з (1)-(3) в будь-якому порядку або одночасно. У іншому підході, для опромінення сировини можна використовувати електромагнітне випромінювання (наприклад, генероване з використанням джерел електронних пучків). Застосовувані дози залежать від бажаного ефекту і конкретної сировини. Наприклад, високі дози радіаційного опромінення можуть руйнувати хімічні зв'язки в компонентах сировини, а низькі дози радіаційного опромінення можуть підвищити утворення хімічних зв'язків (наприклад, поперечне зшивання) в компонентах сировини. У деяких випадках, коли є бажаним розділення ланцюгів і/або є бажаною функціоналізація ланцюгів полімерів, можна використовувати частинки важче електронів, такі як протони, група ядер гелію, іони аргону, іони кремнію, іони неону, іони вуглецю, іони фосфору, іони кисню або іони азоту. Коли є бажаним розділення ланцюгів з розмиканням циклу, для посиленого розмикання циклу можна використовувати позитивно заряджені частинки завдяки їх властивостям кислот Льюїса. Наприклад, коли є бажаними кисневмісні функціональні групи, можна проводити опромінення в присутності кисню або навіть опромінення іонами кисню. Наприклад, коли є бажаними азотовмісні функціональні групи, можна проводити опромінення в присутності азоту або навіть опромінення іонами азоту.

Посилаючись на фіг. 8, в одному способі перший матеріал 2, який являє собою або включає целюлозу, що має першу середньочислову молекулярну масу (M_{N1}), опромінюють, наприклад обробкою іонізуючим випромінюванням (наприклад, у формі гамма-випромінювання, рентгенівського випромінювання, ультрафіолетового (УФ) світла від 100 нм до 280 нм, пучка електронів або інших заряджених частинок), з одержанням другого матеріалу 3, який включає целюлозу, що має другу середньочислову молекулярну масу (M_{N2}), нижче, ніж перша середньочислова молекулярна маса. Другий матеріал (або перший і другий матеріал) можна змішувати з мікроорганізмом (наприклад, бактерією або дріжджами), який може утилізувати другий і/або перший матеріал, продукуючи продукт, наприклад паливо 5, який являє собою або включає водень, спирт (наприклад, етанол або бутанол, такий як n-, втор- або трет-бутанол), органічну кислоту, вуглеводень або будь-які їх суміші.

Оскільки другий матеріал 3 має целюлозу, що має знижену молекулярну масу відносно першого матеріалу і, в деяких випадках, також знижену кристалічність, другий матеріал, як правило, є більш диспергованим, набухаючим і/або розчинним в розчині, що містить мікроорганізм. Ці властивості роблять другий матеріал 3 більш схильним до хімічного, ферментативного і/або біологічного впливу відносно першого матеріалу 2, що може значною мірою підвищити швидкість продукції і/або рівень продукції бажаного продукту, наприклад етанолу. Радіаційне опромінення також може стерилізувати матеріали.

У деяких варіантах здійснення друга середньочислова молекулярна маса (M_{N2}) є більш низькою, ніж перша середньочислова молекулярна маса (M_{N1}) приблизно більше ніж на 10 %, наприклад 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 60 % або навіть приблизно більше ніж на 75 %.

У деяких випадках, другий матеріал містить целюлозу, яка має кристалічність (T_{C2}), яка є більш низькою, ніж кристалічність (T_{C1}) целюлози першого матеріалу. Наприклад, (T_{C2}) може бути більш низькою, ніж (T_{C1}) приблизно більше ніж на 10 %, наприклад 15, 20, 25, 30, 35, 40 % або навіть приблизно більше ніж на 50 %.

У деяких варіантах здійснення вихідний індекс кристалічності (перед опроміненням) складає приблизно від 40 % до приблизно 87,5 %, наприклад приблизно від 50 % до приблизно 75 % або приблизно від 60 % до приблизно 70 %, і індекс кристалічності після опромінення складає приблизно від 10 % до приблизно 50 %, наприклад приблизно від 15 % до приблизно 45 % або

приблизно від 20 % до приблизно 40 %. Однак, в деяких варіантах здійснення, наприклад після екстенсивного опромінення, індекс кристалічності може складати менше ніж 5 %. У деяких варіантах здійснення матеріал після опромінення є по суті аморфним.

У деяких варіантах здійснення вихідна середньочислова молекулярна маса (перед опроміненням) складає приблизно від 200000 до приблизно 3200000, наприклад приблизно від 250000 до приблизно 1000000 або приблизно від 250000 до приблизно 700000, і середньочислова молекулярна маса після опромінення складає приблизно від 50000 до приблизно 200000, наприклад приблизно від 60000 до приблизно 150000 або приблизно від 70000 до приблизно 125000. Однак в деяких варіантах здійснення, наприклад після екстенсивного опромінення, середньочислова молекулярна маса може складати приблизно менше ніж 10000 або навіть приблизно менше ніж 5000. У деяких варіантах здійснення другий матеріал може мати рівень окислення ($T\text{O}_2$), що перевищує рівень окислення ($T\text{O}_1$) першого матеріалу. Більш високий рівень окислення матеріалу може сприяти його здатності до диспергування, набухання і/або розчинення, далі посилюючи схильність матеріалів до хімічного, ферментативного або біологічного впливу. У деяких варіантах здійснення для підвищення рівня окислення другого матеріалу відносно першого матеріалу, опромінення проводять в окислювальній атмосфері, наприклад в атмосфері повітря або кисню, одержуючи другий матеріал, який є більш окисленим, ніж перший матеріал. Наприклад, другий матеріал може мати більшу кількість гідроксильних груп, альдегідних груп, груп кетонів, груп складних ефірів або груп карбонових кислот, які можуть підвищувати його гідрофільність.

Іонізуюче випромінювання

Кожна форма радіаційного випромінювання іонізує біомасу через конкретні взаємодії, що визначаються енергією радіаційного випромінювання. Важкі заряджені частинки в основному іонізують речовину через кулонівське розсіяння; більше того, ці взаємодії генерують енергетичні електрони, які можуть далі іонізувати речовину. Альфа-частинки ідентичні ядру атома гелію і утворюються шляхом альфа-розпаду різних радіоактивних ядер, таких як ізомери вісмуту, полонію, астату, радону, францію, радію, декількох актиноїдів, таких як актиній, торій, уран, нептуній, кюрій, каліфорній, америцій і плутоній.

Коли використовують частинки, вони можуть бути нейтральними (незарядженими), позитивно зарядженими або негативно зарядженими. Коли вони є зарядженими, заряджені частинки можуть нести позитивний або негативний заряд, або декілька зарядів, наприклад один, два, три або навіть чотири або більше зарядів. У випадках, коли є бажаним розділення ланцюгів, можуть бути бажаними позитивно заряджені частинки, частково, внаслідок їх кислотного характеру. Коли використовують частинки, частинки можуть мати масу спочиваючого електрона або більшу масу, наприклад в 500, 1000, 1500 або 2000 або більше разів перевищуючу масу спочиваючого електрона. Наприклад, частинки можуть мати масу приблизно від 1 атомної одиниці до приблизно 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, використовувані для прискорення частинок, можуть бути DC-електростатичними, DC-електродинамічними, RF-лінійними, лінійними з магнітною індукцією або безперервними. Наприклад, циклотронні прискорювачі доступні від IBA, Бельгія, такі як система Rhodotron®, і прискорювачі DC-типу доступні від RDI, на даний час IBA Industrial, такі як Dynamitron®. Іони і прискорювачі іонів розглянуті в Introductory Nuclear Physics, Kenneth S. Krane, John Wiley & Sons, Inc. (1988), Krsto Prelec, FIZIKA B 6 (1997) 4, 177-206, копія якої додається до даного опису у вигляді додатка B, Chu, William T., "Overview of Light-Ion Beam Therapy", Columbus-Ohio, ICRU-IAEA Meeting, 18-20 March 2006, копія якої додається до даного опису у вигляді додатка C, Iwata, Y. et al., "Alternating-Phase-Focused 1H-DTL for Heavy-Ion Medical Accelerators", Proceedings of EPAC 2006, Edinburgh, Scotland, копія яких додається до даного опису у вигляді додатка D, і Leitner, CM. et al., "Status of the Superconducting ECR Ion Source Venus", Proceedings of EPAC 2000, Vienna, Austria, копія якої додається до даного опису у вигляді додатка E.

Електрони взаємодіють шляхом кулонівського розсіювання і гальмування радіаційного випромінювання, що викликається змінами швидкості електронів. Електрони можуть генеруватися радіоактивними ядрами, які піддаються бета-розпаду, такими як ізомери йоду, цезію, технецію і іридію. Альтернативно, електронну гармату можна використовувати як джерело електронів через термоіонну емісію.

Електромагнітне радіаційне випромінювання впливає через три процеси: фотоелектричне поглинання, комптонівське розсіяння і утворення пар.

Переважаючий вплив визначається енергією падаючого радіаційного випромінювання і атомного числа матеріалу. Сума взаємодій, що приводять до поглинання радіаційного

випромінювання в целюлозному матеріалі, може бути виражена за допомогою масового коефіцієнта поглинання.

Електромагнітне випромінювання поділяють на гамма-промені, рентгенівські промені, ультрафіолетові промені, інфрачервоні промені, мікрохвилі або радіохвилі, залежно від довжини хвилі.

Наприклад, для опромінення матеріалів можна використовувати гамма-випромінювання. Посилаючись на фіг. 9 і 10 (збільшений вигляд області R), гамма-випромінювач 10 включає джерела гамма-випромінювання 408, наприклад таблетки ^{60}Co , робочий стіл 14 для утримання матеріалів, що підлягають опроміненню, і накопичувач 16, наприклад, виготовлений з множини залізних пластин, всі з яких знаходяться в камері з бетонним захистом (сховище) 20, яка включає вхід у вигляді лабіринту 22 позаду освинцьованих дверей 26. Накопичувач 16 включає множину каналів 30, наприклад шістнадцять або більше каналів, що дозволяють джерелам гамма-випромінювання проходити на своєму шляху через накопичувач поблизу робочого стола.

У процесі роботи, зразок, що підлягає опроміненню, поміщають на робочий стіл. Опромінювач адаптований для того, щоб доставляти бажаний рівень дози і щоб з експериментальним блоком 31 було сполучене керуюче обладнання. Потім оператор покидає захисну камеру, проходячи через вхід у вигляді лабіринту і через освинцьовані двері. Оператор контрольної панелі 32, видає команду комп'ютеру 33 до приведення джерел радіаційного випромінювання 12 в робоче положення з використанням циліндра 36, приєднаного до гідравлічного насоса 40. Гамма-випромінювання має перевагу значної глибини проникнення в різні матеріали зразка. Джерела гамма-променів включають радіоактивні ядра, такі як ізотопи кобальту, кальцію, технецію, хрому, галію, індію, йоду, заліза, криптону, самарію, селену, натрію, талію і ксенону.

Джерела рентгенівських променів включають зіткнення електронного пучка з металевими мішенями, такими як вольфрам або молібден, або сплави, або компактні джерела світла, такі як джерела світла, що комерційно виробляються Lyncseap.

Джерела ультрафіолетового випромінювання включають дейтерієві або кадмієві лампи.

Джерела інфрачервоного радіаційного випромінювання включають керамічні лампи з вікном з сапфіра, цинку або селенідів.

Джерела мікрохвиль включають клістри, джерела Slevin RF-типу або джерела атомних пучків, в яких використовується газоподібний водень, кисень або азот.

У способах, розкритих в даному описі, можна використовувати різні інші пристрої для опромінення, включаючи польові іонізаційні джерела, електростатичні сепаратори іонів, польові іонізаційні генератори, джерела з термоіонною емісією, джерела іонів з надвисокочастотним розрядом, рециркуляційні або статичні прискорювачі, динамічні лінійні прискорювачі, прискорювачі Ван-де-Граафа і зігнені тандемні прискорювачі. Такі пристрої розкриті, наприклад, в попередній заявці США з серійним № 61/073665, повний зміст якої включений в даний опис за допомогою посилання.

Електронний пучок

У деяких варіантах здійснення як джерело радіаційного випромінювання використовують пучок електронів. Пучок електронів має перевагу високих рівнів доз (наприклад, 1, 5 або навіть 10 Мрад за секунду), високої продуктивності, меншої захисної ізоляції і меншої кількості ізолюючого обладнання. Електронні пучки також можуть мати електричну ефективність аж до 80 %, забезпечуючи низькоенергетичне використання, що може приводити до низької вартості процесу і низького виділення парникових газів, що відповідає низькій кількості затраченої енергії. Електрони також можуть бути більш ефективними відносно забезпечення розділення ланцюгів. Крім того, електрони, що мають енергію 4-10 MeV, можуть мати глибину проникнення від 5 до 30 мм або більше, наприклад 40 мм. У матеріалах з низькою об'ємною густиною, таких як багато які з матеріалів, представлених в даному описі, наприклад в матеріалах, що мають об'ємну густину приблизно менше ніж $0,5 \text{ г/см}^3$, електрони, що мають енергію в діапазоні 4-10 MeV, можуть проникати на 4-8 дюймів (10-20 см) або навіть більше.

Електронні пучки можна генерувати, наприклад, за допомогою електростатичних генераторів, каскадних генераторів, трансформаторних генераторів, низькоенергетичних прискорювачів зі скануючою системою, низькоенергетичних прискорювачів з лінійним катодом, лінійних прискорювачів і імпульсних прискорювачів. Електрони можуть бути придатні як джерело іонізуючого випромінювання, наприклад, для відносно тонких стосів матеріалів, наприклад приблизно менше ніж 0,5 дюйма (1,27 см), наприклад менше ніж 0,4 дюйма (1,02 см), 0,3 дюйма (0,76 см), 0,2 дюйма (0,51 см) або менше ніж 0,1 дюйма (0,25 см). У деяких варіантах здійснення енергія кожного електрона в електронному пучку складає приблизно від 0,3 MeV до

приблизно 2,0 MeV (мегаелектроновольт), наприклад приблизно від 0,5 MeV до приблизно 1,5 MeV або приблизно від 0,7 MeV до приблизно 1,25 MeV.

На фіг. 11 представлена принципова технологічна схема 3000, яка включає різні стадії в послідовності попередньої обробки сировини пучком електронів. На першій стадії 30Ю, суха сировина подається з джерела вихідного матеріалу. Як розглянуто вище, суха сировина з джерела вихідного матеріалу може бути попередньо перероблена перед доставкою до пристроїв для опромінення пучком електронів. Наприклад, якщо сировина одержана з рослинних джерел, певні частини рослинного матеріалу можуть бути видалені перед збиранням рослинного матеріалу і/або перед доставкою рослинного матеріалу за допомогою пристрою для транспортування сировини. Альтернативно або додатково, як відображено на необов'язковій стадії 3020, сировину біомаси можна піддавати механічній переробці (наприклад, для зменшення середньої довжини волокон в сировині) перед доставкою до пристроїв для опромінення пучком електронів.

На стадії 3030, суха сировина переміщається в пристрій для транспортування сировини (наприклад, на конвеєрну стрічку) і розподіляється по поперечній довжині пристрою для транспортування сировини приблизно рівномірно по об'єму. Це можна здійснювати, наприклад, вручну або шляхом індукції локалізованого вібраційного руху в деякій точці пристрою для транспортування сировини перед переробкою шляхом опромінення пучком електронів.

У деяких варіантах здійснення змішувальна система подає хімічний реагент 3045 в сировину в необов'язковому процесі 3040, в якому утворюється суспензія. Об'єднання води з переробленою сировиною на стадії змішування 3040 приводить до водної суспензії сировини, яку можна транспортувати, наприклад, через систему труб, а не з використанням, наприклад, конвеєрної стрічки. Наступна стадія 3050 являє собою цикл, який охоплює вплив на сировину (в сухій формі або у формі суспензії) опромінення пучком електронів з одного або декількох (наприклад, N) пристроїв для опромінення пучком електронів. Суспензія сировини переміщається через кожний з N "потоків" електронних пучків на стадії 3052. Рух через потоки або між ними може відбуватися з постійною швидкістю, або під час проходження крізь кожний потік може бути пауза, з подальшим швидким переміщенням до наступного потоку. На стадії 3053 невелика частина суспензії сировини піддається впливу кожного потоку протягом деякого заданого часу впливу.

Пристрої для опромінення пучком електронів можуть бути комерційно придбані від Ion Beam Applications, Louvain-la-Neuve, Бельгія, або the Titan Corporation, Дієро, СА. Конкретна енергія електронів може становити 1, 2, 4,5, 7,5 або 10 MeV. Конкретна потужність пристрою для опромінення пучком електронів може становити 1, 5, 10, 20, 50, 100, 250 або 500 кВт. Ефективність деполімеризації суспензії сировини залежить від використовуваної енергії електронів і застосовуваної дози, в той час як час впливу залежить від потужності і дози. Конкретні дози можуть мати значення 1, 5, 10, 20, 50, 100 або 200 кГр.

При виборі оптимальних характеристик потужності пристрою для опромінення пучком електронів враховуються витрати на роботу, капітальні витрати, амортизаційні витрати і зона розміщення пристрою. При виборі оптимальних рівнів експозиційної дози опромінення пучком електронів враховуються витрата енергії і питання екології, безпеки і здоров'я (ESH). Як правило, генератори містяться в сховищах, наприклад, зі свинцю або бетону. При виборі оптимальної енергії електронів враховують витрату енергії; в цьому випадку, більш низька енергія електронів може бути переважною з точки зору сприяння деполімеризації якої-небудь суспензії сировини (див., наприклад, Bouchard, et al., Cellulose (2006) 13: 601-610).

Для забезпечення більш ефективного процесу деполімеризації, може бути переважним проведення опромінення електронним пучком з подвійним проходженням. Наприклад, пристрій для транспортування сировини може направляти сировину (в сухій формі або у формі суспензії) вниз і в зворотному напрямку відносно його первинного напрямку транспортування. Системи з подвійним проходженням можуть забезпечити переробку більш густих суспензій сировини і можуть забезпечити більш однорідну деполімеризацію крізь товщину суспензії сировини.

Пристрій для опромінення пучком електронів може генерувати або фіксований промінь, або скануючий промінь. Переважним може бути скануючий промінь з великою довжиною розгортки сканування і високими швидкостями сканування, оскільки це може ефективно замінити велику ширину фіксованого променя. Крім того, доступна довжина розгортки 0,5, 1, 2 м або більше.

Після транспортування частини суспензії сировини через N пристроїв для опромінення пучком електронів, в деяких варіантах здійснення може бути необхідним, як на стадії 3060, механічне розділення рідких і твердих компонентів суспензії сировини. У цих варіантах здійснення з рідкої частини суспензії сировини відфільтровуються залишкові тверді частинки і повертаються на стадію приготування суспензії 3040. Потім тверда частина суспензії сировини

переміщається на наступну стадію переробки 3070 за допомогою пристрою для транспортування сировини. У інших варіантах здійснення для подальшої переробки сировина підтримується в формі суспензії.

Пучки важких іонних частинок

5 Для опромінення вуглеводів або матеріалів, які включають вуглеводи, наприклад целюлозних матеріалів, лігноцелюлозних матеріалів, крохмальних матеріалів або сумішей будь-яких з цих і інших матеріалів, описаних в даному документі, можна використовувати частинки важче електронів. Наприклад, можна використовувати протони, групу ядер гелію, іони аргону, іони кремнію, іони неону, іони вуглецю, іони фосфору, іони кисню або іони азоту. У деяких варіантах здійснення частинки важче електронів можуть індукувати більш високі рівні розділення ланцюгів. У деяких випадках, позитивно заряджені частинки можуть індукувати більш високі рівні розділення ланцюгів, ніж негативно заряджені частинки, завдяки їх кислотності.

15 Більш важкі пучки можна генерувати, наприклад, з використанням лінійних прискорювачів або циклотронів. У деяких варіантах здійснення енергія кожної частинки в пучку складає приблизно від 1,0 MeV/атомну одиницю приблизно до 6000 MeV/атомну одиницю, наприклад приблизно від 3 MeV/атомну одиницю приблизно до 4800 MeV/атомну одиницю або приблизно від 10 MeV/атомну одиницю приблизно до 1000 MeV/атомну одиницю.

Електромагнітне випромінювання

20 У варіантах здійснення, в яких опромінення проводять за допомогою електромагнітного випромінювання, електромагнітне випромінювання може мати, наприклад, енергію на фотон (в електровольтах) більше 10^2 еВ, наприклад більше 10^3 , 10^4 , 10^5 , 10^6 еВ або навіть більше 10^7 еВ. У деяких варіантах здійснення електромагнітне випромінювання має енергію на фотон від 10^4 до 10^7 еВ, наприклад від 10^5 до 10^6 еВ. Електромагнітне випромінювання може мати частоту, наприклад, більше 10^{16} Гц, більше 10^{17} , 10^{18} , 10^{19} , 10^{20} Гц або навіть більше 10^{21} Гц. У деяких варіантах здійснення електромагнітне випромінювання має частоту від 10^{18} до 10^{22} Гц, наприклад від 10^{19} до 10^{21} Гц.

Дози

30 У деяких варіантах здійснення опромінення (з будь-яким джерелом радіаційного випромінювання або комбінацією джерел) проводять доти, поки матеріал не одержує дозу щонайменше 0,05 Мрад, наприклад щонайменше 0,1, 0,25, 1,0, 2,5, 5,0 або 10,0 Мрад. У деяких варіантах здійснення опромінення проводять доти, поки матеріал не одержує дозу щонайменше від 1,0 до 6,0 Мрад, наприклад від 1,5 до 4,0 Мрад. У інших варіантах здійснення опромінення проводять при дозі приблизно від 0,1 Мрад до приблизно 10 Мрад, наприклад приблизно від 0,25 Мрад до приблизно 9 Мрад, приблизно від 0,5 Мрад до приблизно 7,5 Мрад або приблизно від 0,75 Мрад до приблизно 5 Мрад.

У деяких варіантах здійснення опромінення проводять при рівні дози від 5,0 до 1500,0 кілорад/годину, наприклад від 10,0 до 750,0 кілорад/годину або від 50,0 до 350,0 кілорад/годину.

40 У деяких варіантах здійснення використовують два або більше джерел радіаційного випромінювання, таких як два або більше джерел іонізуючого випромінювання. Наприклад, зразки можна обробляти в будь-якому порядку пучком електронів і потім гамма-випромінюванням і УФ-випромінюванням, що має довжину хвилі приблизно від 100 нм до приблизно 280 нм. У деяких варіантах здійснення зразки обробляють трьома джерелами іонізуючого випромінювання, такими як пучок електронів, гамма-випромінювання і енергетичне 45 УФ-випромінювання.

У одному прикладі, як сировину можна використовувати картонні коробки для соку об'ємом півгалона (1,9 л), виготовлені з білого крафт-картону, що має об'ємну густину 20 фунт/фут³ (0,32 г/см³). Картон можна складати до плоского стану і потім подавати в послідовність з трьох систем пристрій для подрібнення-пристрій для дроблення, розташованих послідовно, де продукт першого пристрою для дроблення подається як вхідний матеріал у другий пристрій для подрібнення і продукт другого пристрою для дроблення подається як вхідний матеріал в третій пристрій для подрібнення. Волокнистий матеріал, одержаний в системі пристрій для подрібнення-пристрій для дроблення, можна оббризувати водою і переробляти за допомогою преса для гранулювання, працюючого при кімнатній температурі. Ущільнені гранули можна 50 поміщати в скляну ампулу, з якої відкачують повітря при високому вакуумі і потім знову заповнюють газоподібним аргоном. Ампулу запаюють в атмосфері аргону. Альтернативно, в іншому прикладі ампулу запаюють в атмосфері повітря. Гранули в ампулі опромінюють гамма-випромінюванням протягом приблизно 3 годин при рівні дози приблизно 1 Мрад на годину, з одержанням опроміненого матеріалу, в якому целюлоза має більш низьку молекулярну масу, 60 ніж вихідний матеріал.

Добавки для посилення зниження молекулярної маси в процесі опромінення

У деяких варіантах здійснення, перед опроміненням до біомаси можна додавати різні матеріали, наприклад тверді речовини або рідини, для посилення зниження молекулярної маси. У випадках, коли використовується рідина, рідина може контактувати із зовнішніми поверхнями біомаси і/або рідина може знаходитися у внутрішніх частинах біомаси, наприклад рідина може бути влита в біомасу.

Наприклад, матеріал може являти собою нейтральну слабку основу, таку як аланін, аміак, суміш аміак/вода, наприклад 25 мас.% аміаку у воді, вода, метиламін, диметиламін, триметиламін, піридин, або аніонну основу, таку як сіль оцтової кислоти (наприклад, ацетат натрію), карбонат натрію, бікарбонат натрію або сіль іона сірководневої кислоти (наприклад, гідросульфід натрію).

Альтернативно, матеріал може являти собою нейтральну слабку кислоту, таку як мурашина кислота, оцтова кислота, трихлороцтова кислота, вода, гідросульфід, або катіонну кислоту, таку як сіль амонію.

Гасіння і контрольована функціоналізація біомаси

Після обробки одним або декількома типами іонізуючого випромінювання, такими як фотонне випромінювання (наприклад, рентгенівські промені і гамма-промені), опромінення пучком електронів або частинками важче електронів, які позитивно або негативно заряджені (наприклад, протони або іони вуглецю), будь-які з вуглеводовмісних матеріалів або сумішей, описаних в даному описі, стають іонізованими; тобто вони включають радикалів на рівнях, які піддаються детекції за допомогою спектрометра електронно-спінового резонансу. Сучасна межа детекції радикалів становить приблизно 10^{14} спінів при кімнатній температурі. Після іонізації, будь-який матеріал біомаси, який є іонізованим, можна гасити для зниження рівня радикалів в іонізованій біомасі, наприклад, так, щоб радикали більше не піддавалися детекції за допомогою спектрометра електронно-спінового резонансу. Наприклад, радикали можна гасити, застосовуючи достатній тиск на біомасу і/або використовуючи текуче середовище, що контактує з іонізованою біомасою, таке як газ або рідина, яке реагує (гасить) з радикалами. Застосування газу або рідини, щоб щонайменше сприяти гасінню радикалів, можна використовувати для функціоналізації іонізованої біомаси бажаною кількістю і типом функціональних груп, таких як групи карбонових кислот, енольні групи, альдегідні групи, нітрогрупи, нітрильні групи, аміногрупи, алкіламіногрупи, алкільні групи, хлоралкільні групи або хлорфторалкільні групи. У деяких випадках, таке гасіння може підвищити стабільність деяких з іонізованих матеріалів біомаси. Наприклад, гасіння може підвищити стійкість біомаси до окислення. Функціоналізація шляхом гасіння також може підвищити розчинність будь-якої біомаси, описаної в даному документі, може підвищити її термічну стабільність і може підвищити утилізацію матеріалу різними мікроорганізмами. Наприклад, функціональні групи, що надаються матеріалу біомаси гасінням, можуть діяти як рецепторні ділянки для зв'язування мікроорганізмами, наприклад для посилення гідролізу целюлози різними мікроорганізмами.

На фіг. 11А проілюстрована зміна молекулярної і/або надмолекулярної структури сировини біомаси шляхом попередньої обробки сировини біомаси іонізуючим випромінюванням, таким як електрони або іони з енергією, достатньою для іонізації сировини, для забезпечення першого рівня радикалів. Як показано на фіг. 11А, якщо іонізована біомаса залишається в атмосфері, вона окисляється, наприклад, до такої міри, що утворюються групи карбонових кислот шляхом реакції з атмосферним киснем. У деяких випадках для деяких матеріалів, таке окислення є бажаним, оскільки воно може сприяти подальшому зниженню молекулярної маси вуглеводовмісної біомаси, і окислювальні групи, наприклад групи карбонових кислот, в деяких випадках можуть бути корисними для розчинності і утилізації мікроорганізмом. Однак оскільки радикали можуть "жити" протягом деякого часу після опромінення, наприклад більше 1 доби, 5 діб, 30 діб, 3 місяців, 6 місяців або навіть більше 1 року, властивості матеріалу можуть продовжувати змінюватися з перебігом часу, що, в деяких випадках, може бути небажаним. Детекція радикалів в опромінених зразках за допомогою спектроскопії електронно-спінового резонансу і час життя радикалів в таких зразках розглянуті у Bartolotta et al, в Physics in Medicine and Biology, 46 (2001), 461-471 і Bartolotta et al, Radiation Protection Dosimetry, Vol. 84, Nos. 1-4, pp. 293-296 (1999), які додаються до даного опису у вигляді додатка F і додатка G, відповідно. Як представлено на фіг. 11А, іонізовану біомасу можна гасити для функціоналізації і/або стабілізації іонізованої біомаси. У будь-який момент часу, наприклад, коли матеріал є "живим", "частково живим" або повністю погашеним, попередньо оброблену біомасу можна перетворювати в продукт, наприклад паливо, продукт харчування або композиційний матеріал.

У деяких варіантах здійснення гасіння включає застосування тиску до біомаси, наприклад, шляхом механічної деформації біомаси, наприклад прямим механічним стисненням біомаси в

одному, двох або трьох вимірюваннях, або застосовуючи тиск до текучого середовища, в яке біомаса занурена, наприклад ізостатичне пресування. У таких випадках, деформація матеріалу сама по собі дає радикали, які часто захоплюються в кристалічні домени, досить близько для того, щоб радикали могли рекомбінувати або реагувати з іншою групою. У деяких випадках, тиск застосовують разом із застосуванням нагрівання, такого як кількість тепла, достатня для підвищення температури біомаси до рівня вище температури плавлення або до температури розм'якшення компонента біомаси, такого як лігнін, целюлоза або геміцелюлоза. Нагрівання може збільшити рухливість молекул в полімерному матеріалі, що може сприяти гасінню радикалів. Коли для гасіння використовують тиск, тиск може перевищувати 1000 фунт/кв. дюйм (6,9 МПа), наприклад перевищувати приблизно 1250 фунт/кв. дюйм (8,6 МПа), 1450 фунт/кв. дюйм (10 МПа), 3625 фунт/кв. дюйм (25,2 МПа), 5075 фунт/кв. дюйм (35 МПа), 7250 фунт/кв. дюйм (50 МПа), 10000 фунт/кв. дюйм (69 МПа) або навіть більше 15000 фунт/кв. дюйм (103,4 МПа).

У деяких варіантах здійснення гасіння включає контактування біомаси з текучим середовищем, таким як рідина або газ, наприклад газ, здатний реагувати з радикалами, такий як ацетилен або суміш ацетилену в азоті, етилен, хлоровані етилені або хлорфторетилені, пропілен або суміші цих газів. У інших конкретних варіантах здійснення гасіння включає контактування біомаси з рідиною, наприклад з рідиною, розчинною в біомасі або щонайменше здатною проникати в біомасу і реагувати з радикалами, як дієн, такий як 1,5-циклооктадієн. У деяких конкретних варіантах здійснення гасіння включає контактування біомаси з антиоксидантом, таким як вітамін Е. Якщо бажано, сировина біомаси може включати антиоксидант, диспергований в ній, і гасіння може відбуватися завдяки контактуванню антиоксиданта, диспергованого в сировині біомаси, з радикалами.

Можливі інші способи гасіння. Наприклад, для гасіння будь-якого іонізованого матеріалу, описаного в даному документі, можна використовувати будь-який спосіб гасіння радикалів в полімерних матеріалах, описаний у Muratoglu et al., публікація патентної заявки США № 2008/0067724 і Muratoglu et al., патент США № 7166650, які додаються у вигляді додатка Н і додатка І, відповідно. Більше того, для гасіння будь-якого іонізованого матеріалу біомаси можна використовувати будь-який агент для гасіння, описаний як "сенсителізуючий агент" у вказаних вище описах Muratoglu, і/або будь-який антиоксидант, описаний в будь-якому з посилань Muratoglu.

Функціоналізацію можна посилити з використанням важких заряджених іонів, таких як будь-які з більш важких іонів, описаних в даному документі. Наприклад, якщо бажано посилити окислення, для опромінення можна використовувати заряджені іони кисню. Якщо є бажаними функціональні групи азоту, можна використовувати іони азоту або аніони, які включають азот. Аналогічно, якщо є бажаними групи сірки або фосфору, при опроміненні можна використовувати іони сірки або фосфору.

У деяких варіантах здійснення після гасіння будь-який з гашених іонізованих матеріалів, описаних в даному документі, можна далі обробляти одним або декількома з радіаційного опромінення, такого як іонізуюче або неіонізуюче випромінювання, обробки ультразвуком, піролізу і окислення для додаткової зміни молекулярної і/або надмолекулярної структури.

Опромінення пучком частинок в текучих середовищах

У деяких випадках, целюлозні або лігноцелюлозні матеріали можна піддавати опроміненню пучком частинок в присутності одного або декількох додаткових текучих середовищ (наприклад, газів і/або рідин). Вплив на матеріал пучка частинок в присутності одного або декількох додаткових текучих середовищ може підвищити ефективність обробки.

У деяких варіантах здійснення матеріал піддається опроміненню пучком частинок в присутності текучого середовища, такого як повітря. Частинки, прискорені в одному або декількох типах прискорювачів, розкритих в даному описі (або в прискорювачі іншого типу), виходять з прискорювача через вихідний отвір (наприклад, тонку мембрану, таку як металева фольга), проходять через об'єм простору, що займається текучим середовищем, і потім падають на матеріал. На доповнення до прямої обробки матеріалу, деякі з частинок утворюють додаткові хімічні частинки шляхом взаємодії з частинками текучого середовища (наприклад, іони і/або радикали, генеровані різними складовими повітря, такими як озон і оксиди азоту). Ці хімічні частинки, що утворилися, також можуть реагувати з матеріалом і можуть діяти як ініціатори різних реакцій руйнування хімічних зв'язків в матеріалі. Наприклад, будь-який окислювач, що утворився, може окисляти матеріал, що може приводити до зменшення молекулярної маси.

У певних варіантах здійснення на шлях пучка частинок до потрапляння пучка на матеріал можна селективно подавати додаткові текучі середовища. Як розглянуто вище, реакції між

частинками пучка і частинками поданих текучих середовищ можуть утворювати додаткові хімічні частинки, які реагують з матеріалом і можуть сприяти функціоналізації матеріалу і/або, в іншому випадку, селективно змінювати певні властивості матеріалу. Одне або декілька додаткових текучих середовищ можна направляти на шлях пучка, наприклад, з підвідної труби. Напрямок і швидкість потоку текучого середовища (середовищ), яке подають, можна вибирати відповідно до бажаної потужності і/або напрямку опромінення для контролю ефективності обробки загалом, включаючи як ефекти, які є наслідком обробки частинками, так і ефекти, які є наслідком взаємодії динамічно утворених частинок з поданого текучого середовища з матеріалом. На доповнення до повітря, ілюстративні текучі середовища, які можна подавати в пучок іонів, включають кисень, азот, один або декілька благородних газів, один або декілька галогенів і водень.

Опромінення матеріалів біомаси з низькою об'ємною густиною і охолодження опроміненої біомаси

У процесі обробки матеріалів біомаси іонізуючим випромінюванням, особливо при високих рівнях доз, таких як рівні більше 0,15 Мрад за секунду, наприклад 0,25, 0,35, 0,5, 0,75 Мрад/с або навіть більше 1 Мрад/с, матеріали біомаси можуть зберігати значні кількості тепла, так що температура матеріалів біомаси підвищується. У той час, як в деяких варіантах здійснення підвищені температури можуть бути переважними, наприклад, коли є бажаною більш висока швидкість реакції, є переважним контроль нагрівання біомаси для збереження контролю над хімічними реакціями, ініційованими іонізуючим випромінюванням, такими як поперечне зшивання, розділення ланцюгів і/або прищеплена співполімеризація, наприклад, для збереження керування процесом. Матеріали з низькою об'ємною густиною, такі як матеріали, що мають об'ємну густину приблизно менше ніж 0,4 г/см³, наприклад приблизно менше ніж 0,35, 0,25 г/см³ або приблизно менше ніж 0,15 г/см³, особливо при комбінуванні з матеріалами, які мають тонкі поперечні зрізи, такими як волокна, що мають невеликі поперечні вимірювання, як правило, легше охолодити. Крім того, фотони і частинки, головним чином, можуть проникати глибше в матеріали, що мають відносно низьку об'ємну густину, або через них, що може забезпечити переробку більш великих об'ємів матеріалів при більш високих швидкостях і може забезпечити застосування фотонів і частинок, які мають більш низьку енергію, наприклад 0,25, 0,5, 0,75 або 1,0 MeV, що може знизити вимоги до екранування для безпеки. Багато які з матеріалів біомаси, описаних в даному документі, можна переробляти в одній або декількох з систем, представлених на фіг. 11B, 11C, 11D і 11E, які описані нижче. Представлені системи допускають застосування до матеріалу біомаси з низькою об'ємною густиною одного або декількох типів іонізуючого випромінювання, таких як релятивістські електрони або електрони в комбінації з рентгенівськими променями, при високих рівнях доз, наприклад при рівні більше 1,0, 1,5, 2,5 Мрад/с або навіть більше 5,0 Мрад/с, і потім дають можливість охолодження біомаси перед застосуванням радіаційного опромінення у другий, третій, четвертий п'ятий, шостий сьомий, восьмий дев'ятий або навіть десятій раз.

Наприклад, в одному способі зміни молекулярної і/або надмолекулярної структури сировини біомаси, біомасу попередньо обробляють при першій температурі іонізуючим випромінюванням, таким як фотони, електрони або іони (наприклад, однозарядні або багатозарядні катіони або аніони), протягом достатнього часу і/або при достатній дозі, для підвищення температури сировини біомаси до другої температури, що перевищує першу температуру. Потім попередньо оброблену біомасу охолоджують до третьої температури нижче другої температури. Нарешті, якщо бажано, охолоджену біомасу можна обробляти один або декілька разів радіаційним випромінюванням, наприклад іонізуючим випромінюванням. Якщо бажано, після і/або в процесі кожної обробки радіаційним опроміненням біомасу можна охолоджувати.

Сировину біомаси можна фізично підготовляти, як розглянуто вище, наприклад, шляхом зменшення одного або декількох розмірів окремих фрагментів сировини біомаси, так щоб сировина могла більш ефективно перероблятися, наприклад легше охолоджуватися і/або бути більш проникною для іонізуючого випромінювання.

У деяких варіантах здійснення іонізуюче випромінювання застосовують в загальній дозі менше 25 Мрад або менше 10 Мрад, наприклад менше 5 Мрад або менше 2,5 Мрад, і зі швидкістю більше 0,25 Мрад за секунду, наприклад більше 0,5, 0,75 або більше 1,0 Мрад/с, перед охолодженням біомаси.

Попередню обробку сировини біомаси іонізуючим випромінюванням можна проводити по мірі пневматичного транспортування сировини біомаси в текуче середовище, таке як газ, наприклад азот або повітря. Для полегшення зменшення молекулярної маси і/або функціоналізації матеріалів, газ можна насичувати будь-яким засобом, що викликає набухання, описаним в даному документі, і/або водяною парою. Наприклад, можна використовувати

кислотну водяну пару. Для полегшення зменшення молекулярної маси воду можна підкисляти органічною кислотою, такою як мурашина або оцтова кислота, або мінеральною кислотою, такою як сірчана або хлористоводнева кислота.

Попередню обробку сировини біомаси іонізуючим випромінюванням можна проводити по мірі потрапляння сировини біомаси під дію сили тяжіння. Цей процес може ефективно зменшувати об'ємну густину сировини біомаси по мірі її переробки, і він може сприяти охолодженню сировини. Наприклад, біомасу можна транспортувати з першої стрічки транспортера на першій висоті над рівнем землі, і потім вона може потрапляти на другу стрічку на другому рівні над рівнем землі, більш низькому ніж перший рівень. Наприклад, в деяких варіантах здійснення задній край першої стрічки і передній край другої стрічки утворюють зазор. Переважно, іонізуюче випромінювання, таке як пучок електронів, протонів або інших іонів, можна застосовувати в області зазору для запобігання пошкодженню системи для транспортування біомаси.

Охолодження біомаси може включати контактування біомаси з текучим середовищем, таким як газ при температурі нижче першої або другої температури, таким як газоподібний азот при приблизно від 77K (-196 °C). Можна використовувати навіть воду, таку як вода при температурі нижче номінальної кімнатної температури (наприклад, 25 °C).

Часто переважно, щоб сировина біомаси мала внутрішні волокна і перед опроміненням іонізуючим випромінюванням сировина біомаси була роздроблена до такої міри, щоб її внутрішні волокна були по суті оголені. Це дроблення може забезпечити матеріал з низькою об'ємною густиною, який має невеликі поперечні розміри, що може сприяти зниженню молекулярної маси і/або функціоналізації біомаси. Наприклад, в деяких варіантах здійснення біомаса являє собою або включає окремі волокна і/або частинки, що мають максимальний розмір приблизно не більше ніж 0,5 мм, наприклад приблизно не більше ніж 0,25 мм, приблизно не більше ніж 0,1 мм або приблизно не більше ніж 0,05 мм.

У деяких варіантах здійснення сировина біомаси, до якої застосовують іонізуюче випромінювання, має об'ємну густину приблизно менше ніж 0,35 г/см³, наприклад приблизно менше ніж 0,3, 0,25, 0,20 г/см³ або приблизно менше ніж 0,15 г/см³, в процесі застосування іонізуючого випромінювання. У таких варіантах здійснення сировину біомаси можна охолоджувати, і потім до охолодженої біомаси можна застосовувати іонізуюче випромінювання. У деяких переважних варіантах здійснення сировина біомаси являє собою або включає окремі волокна і/або частинки, що мають максимальний розмір приблизно не більше ніж 0,5 мм, наприклад приблизно не більше ніж 0,25 мм, приблизно не більше ніж 0,1 мм, приблизно не більше ніж 0,05 мм або приблизно не більше ніж 0,025 мм.

На фіг. 11B і 11C представлені одержання, обробка, транспортування волокнистого матеріалу і пристрій для опромінення 1170 (екранування не проілюстроване на фігурах). У процесі роботи, аркуш паперу 1173, наприклад фрагменти відбіленого аркуша крафт-паперу, подається з валика 1172 і доставляється в пристрій 1174, такий як різальна машина з обертовим ножом. Аркуш 1173 перетворюється у волокнистий матеріал 1112 і доставляється в зону для завантаження волокон 1180 за допомогою конвеєра 1178. Якщо бажано, волокна волокнистого матеріалу можна розділяти, наприклад просіюванням, на фракції, що мають різні співвідношення L/D. У деяких варіантах здійснення волокнистий матеріал 1112, як правило, з низькою об'ємною густиною і переважно тонким поперечним зрізом, безперервно доставляється в зону 1180; в інших варіантах здійснення волокнистий матеріал доставляється партіями. Вентилятор 1182 в петлі 1184 розташований поруч із зоною завантаження волокна 1180, і він здатний переміщувати текуче середовище, наприклад повітря, зі швидкістю і в об'ємі, достатніх для пневматичної циркуляції волокнистого матеріалу 1112 в напрямку, вказаному стрілкою 1188, через петлю 1184.

У деяких варіантах здійснення швидкість повітря, що проходить в петлі, достатня для гомогенного диспергування і транспортування волокнистого матеріалу по всій петлі 1184. У деяких варіантах здійснення швидкість потоку перевищує 2500 футів/хвилину (760 м/хв.), наприклад 5000 футів/хвилину (1520 м/хв.), 6000 футів/хвилину (1800 м/хв.) або більше, наприклад 7500 футів/хвилину (2300 м/хв.) або 8500 футів/хвилину (2600 м/хв.).

Завантажений волокнистий матеріал 1112, що проходить через петлю, проходить зону внесення 1190, яка утворює частину петлі 1184. Тут вносяться будь-які бажані добавки, описані в даному документі, такі як рідина, така як вода, які можуть бути підкисляючими або підлугуючими. У процесі роботи в зоні внесення 1190 добавка, така як рідкий розчин 1196, вноситься в циркулюючий волокнистий матеріал через насадки 98, 99 і 11100. При внесенні рідини, насадки утворюють розпилюваний спрей або аерозоль, який впливає на волокна по мірі проходження волокон поблизу насадок. Клапан 11102 контролює потік рідини до відповідних

насадок 1198, 1199 і 11100. Після внесення бажаної кількості добавки, клапан 11102 закривається.

У деяких варіантах здійснення зона внесення 1190 має довжину два фути (0,6 м) або більше, наприклад 125 футів (38 м), 150 футів (46 м), 250 футів (76 м) або більше, наприклад 500 футів (152 м). Більш довгі зони внесення забезпечують внесення рідини протягом більш тривалого періоду часу в процесі проходження волокнистого матеріалу через зону внесення 1190. У деяких варіантах здійснення насадки розташовані на відстані, наприклад, приблизно від трьох до приблизно чотирьох футів (0,9-1,2 м), по довжині петлі 1184.

У міру проходження волокнистого матеріалу в петлі 1184 і через опромінюючу частину 11107 петлі, яка включає рупор 11109 для доставки іонізуючого випромінювання, волокнистий матеріал опромінюється іонізуючим випромінюванням (екранування не представлено).

У міру переміщення опроміненого волокнистого матеріалу по петлі 1184, він охолоджується під дією газів, таких як повітря, циркулюючих в петлі при високих швидкостях. Матеріал оточується реактивними газами, такими як озон і/або оксиди азоту, які продукуються під впливом іонізуючого випромінювання на циркулюючі гази, такі як повітря. Після проходження через опромінюючу частину 11107, в петлю 1184 можна вводити охолоджувальне текуче середовище, таке як рідина (наприклад, вода) або газ, такий як азот при 77К, щоб сприяти охолодженню волокнистого матеріалу. Якщо бажано, цей процес можна повторювати більше одного разу, наприклад 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 разів або більше, наприклад 15 разів, для доставки у волокнистий матеріал бажаної дози. У той час як довга вісь рупора, як показано, розташована вздовж напрямку потоку, в деяких варіантах здійснення довга вісь рупора розташована поперечно напрямку потоку. У деяких варіантах здійснення як основне джерело іонізуючого випромінювання використовують пучок електронів, і як другорядне джерело іонізуючого випромінювання використовують рентгенівські промені. Рентгенівські промені можна генерувати, маючи металеву мішень, таку як танталова мішень 11111, на внутрішній стороні петлі 1184, так, що, коли електрони досягають мішені, відбувається випромінювання рентгенівських променів.

Після доставки бажаної дози до волокнистого матеріалу, волокнистий матеріал можна видаляти з петлі 1184 через сепаратор 11112, який селективно сполучений з петлею 1184 секційним 11114 і запірним 11116 клапаном. Коли клапан 11116 відкривається, інший клапан також відкривається, дозволяючи повітрю проникнути в петлю 1184, замінюючи повітря, що виходить через сепаратор 11112.

На фіг. 11D представлений пристрій для опромінення волокнистого матеріалу 11121 в псевдозрідженому шарі з екрануванням. Волокнистий матеріал в текучому середовищі, такому як газ, такий як стиснене повітря, доставляється в екрановану захисну оболонку 11123 через трубопровід 11125 і в екрановану частину з псевдозрідженим шаром 11127. Зустрічні потоки 11131 текучого середовища, такого як газ, і поперечні потоки 11133 текучого середовища, такого як газ, який може бути таким же, як і газ, що доставляється у зустрічному напрямку, або відмінним від нього, об'єднуються, викликаючи турбулентність в частині шару. Іонізуюче випромінювання застосовується в частині псевдозрідженого шару по мірі транспортування волокнистого матеріалу через частину шару. Наприклад, як показано, можна використовувати три пучки електронів з трьох пристроїв Rhodotron® 11135, 11136 і 11137. Переважно, кожний пучок може проникати в псевдозріджений шар на різну глибину і/або кожний пучок може випромінювати електрони з різною енергією, такою як 1, 3 і 5 MeV. У міру проходження опроміненого волокнистого матеріалу через систему, він охолоджується під дією газів, таких як повітря, циркулюючих в системі при високих швидкостях, і він оточується реактивними газами, такими як озон і/або оксиди азоту, які утворюються під впливом іонізуючого випромінювання на циркулюючі гази, такі як повітря. Якщо бажано, процес можна повторювати бажану кількість разів доти, поки волокнистий матеріал не одержить бажану дозу. Хоч псевдозріджений шар проілюстрований так, що його довга вісь розташована горизонтально відносно землі, в інших варіантах здійснення довга вісь перпендикулярна землі, так що волокнистий матеріал потрапляє під дію сили тяжіння.

На фіг. 11E представлений інший спосіб транспортування волокнистого матеріалу і пристрій для опромінення 11140 без екранування. Волокнистий матеріал 11144 доставляється з кошика 11142 в перший конвеєр 11150 на першому рівні над землею, і потім матеріал переноситься на другий конвеєр 11152 на більш низькій висоті, ніж перший конвеєр. Задній край 11160 першого конвеєра і передній край 11161 другого конвеєра 11152 визначають зазор з відстанню S. Наприклад, відстань S може складати від 4 дюймів (0,1 м) до приблизно 24 дюймів (0,6 м). Матеріал 11144 має достатній момент для вільного падіння під дією сили тяжіння і потім для потрапляння на другий конвеєр 11152 без падіння в зазор. У процесі вільного падіння, до

матеріалу застосовується іонізуюче випромінювання. Це розташування може бути переважним в тому, що іонізуюче випромінювання з меншою імовірністю пошкодить систему транспортування, оскільки система транспортування не прямо контактує з радіаційним опроміненням.

Після проходження матеріалу через опромінюючу частину, до матеріалу може застосовуватися охолоджувальне текуче середовище, таке як рідина (наприклад, вода) або газ, такий як рідкий азот при 77K, щоб сприяти охолодженню волокнистого матеріалу. Якщо бажано, цей процес можна повторювати більше одного разу, наприклад 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 разів або більше, наприклад 15 разів, для доставки бажаної дози до волокнистого матеріалу. Хоч, як показано, довга вісь рупора є поперечною напрямку потоку матеріалу, можливе інше розташування пучків. У деяких варіантах здійснення як основне джерело іонізуючого випромінювання використовують пучок електронів, і як другорядне джерело іонізуючого випромінювання використовують рентгенівські промені. Рентгенівські промені можна генерувати, маючи металеву мішень, таку як танталова мішень, на внутрішній стороні петлі, так, що, коли електрони досягають мішені, відбувається випромінювання рентгенівських променів.

Обробка ультразвуком і інші способи руйнування біомаси

Для переробки вихідної сировини з широкої множини різних джерел, щоб екстрагувати з сировини корисні речовини і забезпечити частково зруйнований органічний матеріал, який виконує функцію вхідного потоку, для подальших стадій і/або послідовностей переробки можна використовувати одну або декілька серій обробок ультразвуком. Обробка ультразвуком може зменшити молекулярну масу і/або кристалічність сировини, такої як один або декілька з будь-яких матеріалів біомаси, описаних в даному документі, наприклад одне або декілька джерел вуглеводів, таких як целюлозні або лігноцелюлозні матеріали або крохмальні матеріали.

Знову посилаючись на фіг. 8, в одному способі перший матеріал 2, який включає целюлозу, що має першу середньочислову молекулярну масу (M_{N1}), диспергують в середовищі, такому як вода, і обробляють ультразвуком або іншим чином піддають кавітації, з одержанням другого матеріалу 3, який включає целюлозу, що має другу середньочислову молекулярну масу (M_{N2}), нижче ніж перша середньочислова молекулярна маса. Другий матеріал (або в певних варіантах здійснення перший і другий матеріал) можна змішувати з мікроорганізмом (наприклад, бактерією або дріжджами), який може утилізувати другий і/або перший матеріал, продукуючи паливо 5, яке включає водень, спирт, органічну кислоту, вуглеводень або будь-які їх суміші.

Оскільки другий матеріал 3 містить целюлозу, що має знижену молекулярну масу відносно першого матеріалу і, в деяких випадках, також знижену кристалічність, другий матеріал, як правило, є більш дисперговим, набухаючим і/або розчинним в розчині, що містить мікроорганізм, наприклад більше 10^6 мікроорганізмів/мл. Ці властивості роблять другий матеріал 3 більш схильним до хімічного, ферментативного і/або мікробного впливу відносно першого матеріалу 2, що може значною мірою підвищити швидкість продукції і/або рівень продукції бажаного продукту, наприклад етанолу. Обробка ультразвуком також може стерилізувати матеріали, але її не треба застосовувати, поки мікроорганізми передбачувано є живими.

У деяких варіантах здійснення друга середньочислова молекулярна маса (M_{N2}) є більш низькою, ніж перша середньочислова молекулярна маса (M_{N1}) приблизно більше ніж на 10 %, наприклад 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 60 % або навіть приблизно більше ніж на 75 %.

У деяких випадках, другий матеріал містить целюлозу, що має кристалічність (T_{C2}), яка є більш низькою, ніж кристалічність (T_{C1}) целюлози першого матеріалу. Наприклад, (T_{C2}) може бути більш низькою, ніж (T_{C1}) приблизно більше ніж на 10 %, наприклад 15, 20, 25, 30, 35, 40 % або навіть приблизно більше ніж на 50 %.

У деяких варіантах здійснення вихідний індекс кристалічності (перед обробкою ультразвуком) складає від приблизно 40 % до приблизно 87,5 %, наприклад від приблизно 50 % до приблизно 75 % або від приблизно 60 % до приблизно 70 %, і індекс кристалічності після опромінення складає від приблизно 10 % до приблизно 50 %, наприклад від приблизно 15 % до приблизно 45 % або від приблизно 20 % до приблизно 40 %. Однак в певних варіантах здійснення, наприклад після екстенсивного опромінення, індекс кристалічності може складати менше ніж 5 %. У деяких варіантах здійснення матеріал після опромінення є по суті аморфним.

У деяких варіантах здійснення вихідна середньочислова молекулярна маса (перед обробкою ультразвуком) складає від приблизно 200000 до приблизно 3200000, наприклад від приблизно 250000 до приблизно 1000000 або від приблизно 250000 до приблизно 700000, і середньочислова молекулярна маса після опромінення складає від приблизно 50000 до приблизно 200000, наприклад від приблизно 60000 до приблизно 150000 або від приблизно 70000 до приблизно 125000. Однак в деяких варіантах здійснення, наприклад після

екстенсивного опромінення, середньочислова молекулярна маса може складати приблизно менше ніж 10000 або навіть приблизно менше ніж 5000.

У деяких варіантах здійснення другий матеріал може мати рівень окислення (T_{O_2}), що перевищує рівень окислення (T_{O_1}) першого матеріалу. Більш високий рівень окислення матеріалу може сприяти його здатності до диспергування, набухання і/або розчинення, далі посилюючи схильність матеріалів до хімічного, ферментативного або мікробного впливу. У деяких варіантах здійснення для підвищення рівня окислення другого матеріалу відносно першого матеріалу, опромінення проводять в окислювальній атмосфері, одержуючи другий матеріал, який є більш окисленим, ніж перший матеріал. Наприклад, другий матеріал може мати більшу кількість гідроксильних груп, альдегідних груп, груп кетонів, груп складних ефірів або груп карбонових кислот, які можуть підвищувати його гідрофільність.

У деяких варіантах здійснення середовище для обробки ультразвуком являє собою водне середовище. Якщо бажано, середовище може включати окислювач, такий як пероксид (наприклад, пероксид водню), диспергуючий засіб і/або буфер. Приклади диспергуючих засобів включають іонні диспергуючі засоби, наприклад лаурилсульфат натрію, і неіонні диспергуючі речовини, наприклад полі(етиленгліколь).

У інших варіантах здійснення середовище для обробки ультразвуком є неводним. Наприклад, обробку ультразвуком можна проводити в вуглеводні, наприклад толуолі або гептані, в простому ефірі, наприклад діетиловому ефірі або тетрагідрофурані, або навіть в зрідженому газі, такому як аргон, ксенон або азот.

Без зв'язку з якою-небудь конкретною теорією, вважають, що обробка ультразвуком руйнує зв'язки в целюлозі шляхом утворення пазирів в середовищі, що містить целюлозу, які ростуть, а потім різко спадають. У процесі спадання пазирів, який може відбуватися протягом менше ніж наносекунди, імпульсивна сила підвищує локальну температуру в пазирі до приблизно 5100K (в деяких випадках, навіть вище; див., наприклад, Suslick et al., Nature 434, 52-55) і створює тиск від декількох сотень атмосфер до більше 1000 атмосфер або більше. Саме ці високі температури і тиск руйнують зв'язки. Крім того, без зв'язку з якою-небудь конкретною теорією, вважають, що зменшена кристалічність є наслідком, щонайменше частково, надзвичайно високих швидкостей охолодження в процесі спадання пазирів, які можуть перевищувати приблизно 10°K/секунду. Високі швидкості охолодження, як правило, не дають можливість целюлозі організуватися і кристалізуватися, що приводить до матеріалів, які мають зменшену кристалічність. Ультразвукові системи і ультразвукова хімія розглянуті, наприклад, у Olli et al., в патенті США № 5766764; Roberts, патент США № 5828156; Mason, Chemistry with Ultrasound, Elsevier, Oxford, (1990); Suslick (editor), Ultrasound: its Chemical, Physical and Biological effects, VCH, Weinheim, (1988); Price, "Current Trends in Sonochemistry" Royal Society of Chemistry, Cambridge, (1992); Suslick et al., Ann. Rev. Mater. Sci. 29, 295, (1999); Suslick et al., Nature 353, 414 (1991); Hiller et al., Phys. Rev. Lett. 69, 1182 (1992); Barber et al., Nature, 352, 414 (1991); Suslick et al., J. Am. Chem. Soc. 108, 5641 (1986); Tang et al., Chem. Comm., 2119 (2000); Wang et al., Advanced Mater., 12, 1137 (2000); Landau et al., J. of Catalysis, 201, 22 (2001); Perkas et al., Chem. Comm., 988 (2001); Nikitenko et al., Angew. Chem. Inter. Ed. (December 2001); Shafi et al., J. Phys. Chem B 103, 3358 (1999); Avivi et al., J. Amer. Chem. Soc. 121, 4196 (1999); i Avivi et al., J. Amer. Chem. Soc. 122,4331(2000).

Системи для обробки ультразвуком

На фіг. 12 представлена загальна система, в якій потік целюлозного матеріалу 1210 змішується з потоком води 1212 в ємності 1214 з утворенням технологічного потоку 1216. Перший насос 1218 виводить технологічний потік 1216 з ємності 1214 в напрямку проточної комірки 1224. Ультразвуковий перетворювач 1226 передає ультразвукову енергію технологічному потоку 1216 у міру того, як технологічний потік проходить через проточну комірку 1224. Другий насос 1230 виводить технологічний потік 1216 з проточної комірки 1224 в напрямку подальшої переробки.

Ємність 1214 включає перший приймач 1232 і другий приймач 1234, в гідравлічному сполученні з об'ємом 1236. Конвеєр (не показаний) доставляє потік целюлозного матеріалу 1210 в ємність 1214 через перший приймач 1232. Потік води 1212 потрапляє в ємність 1214 через другий приймач 1234. У деяких варіантах здійснення потік води 1212 потрапляє в об'єм 1236 по дотичній лінії, що забезпечує завихрення потоку в об'ємі 1236. У певних варіантах здійснення потік целюлозного матеріалу 1210 і потік води 1212 можуть подаватися в об'єм 1236 вздовж протилежних осей для посилення перемішування в об'ємі.

Клапан 1238 контролює течію потоку води 1212 через другий приймач 1232 для одержання бажаного співвідношення целюлозного матеріалу і води (наприклад, приблизно 10 % целюлозного матеріалу, маса до об'єму). Наприклад, 2000 тонн/добу целюлозного матеріалу

можна комбінувати з 1 мільйоном до 1,5 мільйонів галонів/добу (3800-5700 м³/добу), наприклад 1,25 мільйонів галонів/добу (4700 м³/добу), води.

Змішування целюлозного матеріалу і води в ємності 1214 контролюється розміром об'єму 1236 і швидкостями потоку целюлозного матеріалу і води в об'єм. У деяких варіантах здійснення об'єм 1236 має розмір, що забезпечує мінімальний час знаходження целюлозного матеріалу і води при змішуванні. Наприклад, коли через ємність 1214 протікає 2000 тонн/добу целюлозного матеріалу і 1,25 мільйонів галонів/добу (4700 м³/добу) води, об'єм 1236 може становити приблизно 32000 галонів (120 м³) для досягнення мінімального часу знаходження при змішуванні, що складає приблизно 15 хвилин.

Ємність 1214 включає змішувач 1240 в гідравлічному сполученні з об'ємом 1236. Змішувач 1240 перемішує вміст об'єму 1236, повністю диспергуючи целюлозний матеріал у воді об'єму. Наприклад, змішувач 1240 може являти собою обертову лопать, розташовану в ємності 1214. У деяких варіантах здійснення змішувач 1240 диспергує целюлозний матеріал у воді по суті гомогенно.

Крім того, ємність 1214 включає вихід 1242 в гідравлічному сполученні з об'ємом 1236 і технологічним потоком 1216. Суміш целюлозного матеріалу і води в об'ємі 1236 витікає з ємності 1214 через вихід 1242. Вихід 1242 розташований поблизу дна ємності 1214 для забезпечення виштовхування під дією сили тяжіння суміші целюлозного матеріалу і води з ємності 1214 в технологічний потік 1216. Перший насос 1218 (наприклад, будь-який з декількох насосів з вихровим робочим колесом, виготовлених Essco Pumps & Controls, Los Angeles, California) переміщує вміст технологічного потоку 1216 в напрямку проточної комірки 1224. У деяких варіантах здійснення перший насос 1218 струшує вміст технологічного потоку 1216, так щоб суміш целюлозного матеріалу і води була по суті гомогенною на вході 1220 в проточну комірку 1224. Наприклад, перший насос 1218 переміщує технологічний потік 1216, створюючи турбулентний потік вздовж технологічного потоку між першим насосом і входом 1220 проточної комірки 1224.

Проточна комірка 1224 включає реакторний об'єм 1244 в гідравлічному сполученні з входом 1220 і виходом 1222. У деяких варіантах здійснення реакторний об'єм 1244 являє собою трубу з нержавіючої сталі, здатну витримувати підвищений тиск (наприклад, 10 бар). Додатково або альтернативно, реакторний об'єм 1244 включає прямокутний поперечний переріз.

Крім того, проточна комірка 1224 включає теплообмінник 1246 в тепловому контакті щонайменше з частиною реакторного об'єму 1244. Охолоджувальне текуче середовище 1248 (наприклад, вода) вливається в теплообмінник 1246 і поглинає тепло, генероване під час обробки технологічного потоку 1216 ультразвуком в реакторному об'ємі 1244. У деяких варіантах здійснення швидкість потоку і/або температура охолоджувального текучого середовища 1248 в теплообміннику 1246 контролюється для підтримання приблизно постійної температури в реакторному об'ємі 1244. У деяких варіантах здійснення температура реакторного об'єму 1244 підтримується при 20-50 °C, наприклад 25, 30, 35, 40 або 45 °C. Додатково або альтернативно, в інших частинах всього процесу може бути використане тепло, перенесене на охолоджувальне текуче середовище 1248 з реакторного об'єму 1244.

Перехідний відсік 1226 забезпечує гідравлічне сполучення між реакторним об'ємом 1244 і бустером 1250, з'єднаним (наприклад, механічно з'єднаним з використанням фланця) з ультразвуковим перетворювачем 1226. Наприклад, перехідний відсік 1226 може включати фланець і систему ущільнювальних кілець, розташованих так, щоб створювати вакуумщільне з'єднання між реакторним об'ємом 1244 і бустером 1250. У деяких варіантах здійснення ультразвуковий перетворювач 1226 являє собою високопотужний ультразвуковий перетворювач, виготовлений Hielscher Ultrasonics of Teltow, Німеччина.

У робочому стані, генератор 1252 доставляє електрику до ультразвукового перетворювача 1252. Ультразвуковий перетворювач 1226 включає п'єзоелектричний елемент, який перетворює електричну енергію в звук в ультразвуковому діапазоні. У деяких варіантах здійснення матеріали обробляють ультразвуком з використанням звуку, що має частоту приблизно від 16 кГц до приблизно 110 кГц, наприклад приблизно від 18 кГц до приблизно 75 кГц або приблизно від 20 кГц до приблизно 40 кГц (наприклад, звуку, що має частоту від 20 до 40 кГц). У деяких варіантах здійснення обробку ультразвуком проводять, наприклад, при частоті приблизно від 15 кГц до приблизно 25 кГц, наприклад приблизно від 18 до 22 кГц. У конкретних варіантах здійснення обробку ультразвуком можна проводити з використанням рупора 1 кВт або більше, наприклад 2, 3, 4, 5 кВт або навіть 10 кВт.

Потім ультразвукову енергію доставляють в робоче середовище через бустер 1248. Ультразвукова енергія, що проходить через бустер 1248 в реакторному об'ємі 1244, створює серію стиснень і розріджень технологічного потоку 1216 з інтенсивністю, достатньою для

забезпечення кавітації технологічного потоку 1216. Кавітація дезагрегує целюлозний матеріал, диспергований в технологічному потоці 1216. Кавітація також приводить до продукції вільних радикалів у воді технологічного потоку 1216. Ці вільні радикали діють, далі руйнуючи целюлозний матеріал в технологічному потоці 1216.

5 Як правило, до технологічного потоку 16, що тече зі швидкістю приблизно $0,2 \text{ м}^3/\text{с}$ (приблизно 3200 галонів/хв.), застосовують ультразвукову енергію, що становить від 5 до 4000 МДж/м³, наприклад 10, 25, 50, 100, 250, 500, 750, 1000, 2000 або 3000 МДж/м³. Після впливу ультразвукової енергії в реакторному об'ємі 1244, технологічний потік 1216 виходить з проточної комірки 1224 через вихідний канал 1222. Другий насос 1230 переміщує технологічний потік 1216 на подальшу переробку (наприклад, будь-який з декількох насосів з вихровим робочим колесом, виготовлених Essco Pumps & Controls, Los Angeles, California).

10 Незважаючи на те, що були описані певні варіанти здійснення, можливі інші варіанти здійснення. Як приклад, хоч технологічний потік 1216 був описаний як єдиний шлях течії, можливі інші схеми. Наприклад, в деяких варіантах здійснення технологічний потік 1216 включає множину паралельних шляхів течії (наприклад, з течією зі швидкістю 10 галонів/хв. (38 л/хв.)). Додатково або альтернативно, множина паралельних шляхів течії технологічного потоку 1216 протікає в окремих проточних комірках і обробляється ультразвуком паралельно (наприклад, з використанням множини ультразвукових перетворювачів по 16 кВт).

20 Як інший приклад, хоч один ультразвуковий перетворювач 1226 був описаний як сполучений з проточною коміркою 1224, можливі інші схеми. У деяких варіантах здійснення в проточній комірці 1224 розташована множина ультразвукових перетворювачів 1226 (наприклад, в проточній комірці 1224 може бути розташовано десять ультразвукових перетворювачів). У деяких варіантах здійснення звукові хвилі, генеровані множиною ультразвукових перетворювачів 1226, відрегульовані за часом (наприклад, синхронізовані, щоб вони знаходилися в різних фазах одна з одною) для посилення кавітаційної дії на технологічний потік 1216.

25 Як інший приклад, хоч була описана одинична проточна комірка 1224, можливі інші схеми. У деяких варіантах здійснення другий насос 1230 переміщує технологічний потік у другу проточну комірку, де другий бустер і ультразвуковий перетворювач далі обробляють ультразвуком технологічний потік 1216.

30 Як інший приклад, хоч реакторний об'єм 1244 був описаний як закритий об'єм, в певних варіантах здійснення реакторний об'єм 1244 є відкритим для навколишніх умов. У таких варіантах здійснення попередню обробку ультразвуком можна проводити по суті одночасно з іншими способами попередньої обробки. Наприклад, ультразвукову енергію можна застосовувати до технологічного потоку 1216 в реакторному об'ємі 1244 одночасно з подачею в технологічний потік 1216 електронних пучків.

35 Як інший приклад, хоч описаний потоковий спосіб, можливі інші схеми. У деяких варіантах здійснення обробку ультразвуком можна проводити в циклічному способі. Наприклад, об'єм можна заповнювати 10 % (маса по об'єму) сумішшю целюлозного матеріалу у воді і піддавати впливу звуку з інтенсивністю приблизно від $50 \text{ Вт}/\text{см}^2$ до приблизно $600 \text{ Вт}/\text{см}^2$, наприклад приблизно від $75 \text{ Вт}/\text{см}^2$ до приблизно $300 \text{ Вт}/\text{см}^2$ або приблизно від $95 \text{ Вт}/\text{см}^2$ до приблизно $200 \text{ Вт}/\text{см}^2$. Додатково або альтернативно, суміш в об'ємі можна обробляти ультразвуком протягом приблизно від 1 години до приблизно 24 годин, наприклад приблизно від 1,5 години до приблизно 12 годин або приблизно від 2 годин до приблизно 10 годин. У певних варіантах здійснення матеріал обробляють ультразвуком протягом заданого періоду часу, і потім дають можливість вистоятися протягом другого заданого періоду часу перед повторною обробкою ультразвуком.

40 Далі посиляючись на фіг. 13, в деяких варіантах здійснення два електроакустичних перетворювачі механічно сполучені з одним рупором. Як показано, пара п'єзоелектричних перетворювачів 60 і 62 приєднана до щільного прямокутного рупора 64 відповідними проміжними з'єднувальними рупорами 70 і 72, останні з яких також відомі як допоміжні рупори. Механічна вібрація, забезпечувана перетворювачами, що відповідають на високочастотну електричну енергію, застосовувану до них, передається відповідним з'єднувальним рупорам, які можуть бути сконструйовані так, щоб забезпечувати механічне посилення, наприклад, зі співвідношенням від 1 до 1,2. Рупори представлені з відповідними кріпильними фланцями 74 і 76 для підтримання системи перетворювачів і рупорів в стаціонарному корпусі.

50 Вібрація, що передається від перетворювачів через з'єднувальні або допоміжні рупори, передається вхідній поверхні 78 рупора і передається через рупор на розташовану навпроти поверхню виходу 80, яка в процесі роботи знаходиться у вимушеному контакті з оброблюваним об'єктом (не показано), до якого застосовують вібрацію.

Високочастотна електрична енергія, забезпечувана джерелом енергії 82, подається до кожного з перетворювачів, електрично сполучених паралельно, через компенсаційний трансформатор 84 і відповідні послідовно сполучені конденсатори 86 і 90, причому один конденсатор сполучений послідовно шляхом електричного з'єднання з кожним з перетворювачів. Компенсаційний трансформатор також відомий як "balun", що означає "симетруючий пристрій". Компенсаційний трансформатор включає магнітне осердя 92 і пару ідентичних котушок 94 і 96, які також називаються первинною котушкою і вторинною котушкою, відповідно.

У деяких варіантах здійснення перетворювачі включають комерційно доступні п'єзоелектричні перетворювачі, такі як Branson Ultrasonics Corporation моделей 105 або 502, кожна з яких сконструйована для роботи при 20 кГц і максимальній потужності 3 кВт. Різниця потенціалів при вмиканні живлення для забезпечення максимальної динамічної амплітуди на поверхні виходу перетворювача становить 930 середньоквадратичних вольт. Електричний струм через перетворювач може варіювати від нуля до 3,5 ампер, залежно від опору навантаження. При 930 середньоквадратичних вольтах коливання на виході становлять приблизно 20 мікрометрів. Максимальне відхилення кінцевої напруги для однієї і тієї ж динамічної амплітуди, таким чином, може становити 186 вольт. Таке відхилення в напрузі може приводити до великих блукаючих струмів між перетворювачами. Симетруючий пристрій 430 забезпечує зрівноважений стан шляхом забезпечення рівного струму через перетворювачі, таким чином, усуваючи можливість блукаючих струмів. Розмір дроту в котушці необхідно вибирати для струму максимального навантаження, вказаного вище, і максимальна різниця потенціалів, виникаюча на вході котушки, становить 93 вольт.

Хоч ультразвуковий перетворювач 1226 описаний як такий, що включає один або декілька п'єзоелектричних активних елементів для генерування ультразвукової енергії, можливі інші схеми. У деяких варіантах здійснення ультразвуковий перетворювач 1226 включає активні елементи, виготовлені з інших типів магнітострикційного матеріалу (наприклад, чорних металів). Конструкція і робота такого високопотужного ультразвукового перетворювача розглянута Hansen et al., в патенті США 6624539. У деяких варіантах здійснення ультразвукова енергія переноситься на технологічний потік 16 за допомогою електрогідравлічної системи.

Хоч ультразвуковий перетворювач 1226 описаний як такий, що використовує електромагнітну відповідь магнітострикційних матеріалів для продукції ультразвукової енергії, можливі інші схеми. У деяких варіантах здійснення до технологічного потоку 16 можна застосовувати акустичну енергію в формі інтенсивної ударної хвилі з використанням підводного розряду. У деяких варіантах здійснення ультразвукова енергія переноситься на технологічний потік 16 через термодинамічну систему. Наприклад, акустичні хвилі з високою густиною енергії можна генерувати, застосовуючи потенціал через замкнений об'єм електроліту, тим самим нагріваючи замкнений об'єм і викликаючи підвищення тиску, який надалі передається через середовище, що поширює звук (наприклад, технологічний потік 1216). Схема і робота такого термогідравлічного перетворювача розглянута Hartmann et al., в патенті США 6383152.

У деяких варіантах здійснення використовують високочастотні роторно-статорний пристрій. Цей тип пристрою генерує мікрокавітаційні сили з великою силою зсуву, які можуть дезінтегрувати біомасу при контакті з такими силами. Два типи комерційно доступних високочастотних роторно-статорних пристроїв для диспергування являють собою пристрої Suprator™, які виготовляються Krupp Industrietechnik GmbH і постачаються на ринок Dorr-Oliver Deutschland GmbH of Connecticut, і пристрої Dispax™, які виготовляються і постачаються на ринок Ika-Works, Inc. of Cincinnati, Ohio. Робота такого мікрокавітаційного пристрою розглянута Stuart, в патенті США № 5370999.

У іншому способі руйнування біомаси, до обробленого або необробленого матеріалу біомаси, такого як лігноцелюлозний матеріал, застосовують мікрохвильову або радіохвильову енергію, так щоб вода в матеріалі біомаси випаровувалася, але щоб матеріал біомаси загалом піддавався невеликому сукупному нагріванню. Наприклад, до матеріалу біомаси можна застосовувати частоту приблизно від 10 МГц до приблизно 300000 МГц. У деяких випадках мікрохвильову або радіохвильову енергію застосовують короткими імпульсами, наприклад, які мають тривалість менше 0,1 секунди, наприклад менше 0,05 секунди, менше 0,03 секунди, менше 0,01 секунди або навіть менше, наприклад, 0,005 секунди. Без зв'язку з якою-небудь конкретною теорією, вважають, що, коли мікрохвильову або радіохвильову енергію застосовують таким чином, вода випаровується з матеріалу біомаси з вибуховою силою, яка руйнує лігнін і "відшаровує" його від целюлози. У той же час, оскільки застосування такої енергії не нагріває основний матеріал, лігнін намагається повторно приєднатися до целюлози, що може блокувати доступ до целюлози, наприклад, ферменту або мікроорганізму. Багато які з

властивостей лігніну описані Carter Fox в тезах під назвою "Chemical and Thermal Characterization of Three Industrial Lignin and Their Corresponding Esters (May 2006, University of Idaho).

У іншому способі руйнування біомаси, оброблений (наприклад, з використанням будь-якого способу обробки, описаного в даному документі) або необроблений матеріал біомаси піддають впливу гарячого стисненого текучого середовища, такого як вода. У такому способі, біомасу поміщають в ємність високого тиску, що містить текуче середовище, таке як вода, при підвищеній температурі, наприклад вище 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170 °C або вище 180 °C. Ємність під тиском поміщають в атмосферу газу під тиском, наприклад аргону, азоту або повітря, потім перемішують, наприклад, дволопатевим турбінним пропелером протягом періоду часу, наприклад, 10 хвилин, 20 хвилин, 30 хвилин, 45 хвилин, 60 хвилин або 90 хвилин. У деяких варіантах здійснення тиск складає приблизно від 500 фунт/кв. дюйм надл. (3,5 МПа) до 2000 фунт/кв. дюйм надл. (13,8 МПа), наприклад приблизно від 650 фунт/кв. дюйм надл. (4,5 МПа) до приблизно 1500 фунт/кв. дюйм надл. (10,3 МПа) або приблизно від 700 фунт/кв. дюйм надл. (4,8 МПа) до приблизно 1200 фунт/кв. дюйм надл. (8,3 МПа). У деяких варіантах здійснення температура на 5 або 10 °C перевищує температуру склування для лігніну. Без зв'язку з якою-небудь конкретною теорією, вважають, що, коли температура перевищує температуру склування лігніну, умови в ємності високого тиску викликають "відшарування" лігніну від целюлози, роблячи целюлозу більш схильною до руйнування, наприклад, ферментом.

У іншому способі руйнування біомаси, оброблений, наприклад опромінений, або необроблений матеріал біомаси доставляється в зазор, що визначається двома притискними валиками із зустрічним обертанням, які необов'язково можуть бути нагрітими. Тиск в зазорі можна коректувати залежно від кількості матеріалу біомаси, що подається в зазор, і відстані між притискними валиками. У деяких варіантах здійснення тиск в зазорі може перевищувати 1000 фунт/кв. дюйм (6,9 МПа) на погонний дюйм (2,5 см), наприклад перевищує 2500 фунт/кв. дюйм (17,2 МПа), перевищує 5000 фунт/кв. дюйм (34,4 МПа), перевищує 7500 фунт/кв. дюйм (51,7 МПа), перевищує 10000 фунт/кв. дюйм (68,9 МПа) або навіть перевищує 15000 фунт/кв. дюйм (103,4 МПа) на погонний дюйм (2,5 см). У деяких варіантах здійснення притискні валики працюють при підвищених температурах, наприклад вище 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170 °C або вище 180 °C. У деяких варіантах здійснення валики працюють при температурі вище температури склування лігніну. Без зв'язку з якою-небудь конкретною теорією, вважають, що тиск і нагрівання в зазорі можуть зруйнувати будь-який лігнін матеріалу біомаси, роблячи целюлозу більш відкритою і доступною для ферменту.

Піроліз

Одну або декілька послідовностей переробки піролізом можна використовувати для переробки вихідної сировини з широкої множини різних джерел, щоб екстрагувати з сировини корисні речовини, і для одержання частково зруйнованого органічного матеріалу, який служить як вхідний потік для подальших стадій і/або послідовностей переробки.

Знову посилаючись на фіг. 8, в одному способі, перший матеріал 2, який включає целюлозу, що має першу середньочислову молекулярну масу (M_{N1}), піддають піролізу, наприклад, нагріванням першого матеріалу в трубчастій печі, з одержанням другого матеріалу 3, який включає целюлозу, що має другу середньочислову молекулярну масу (M_{N2}), нижче ніж перша середньочислова молекулярна маса. Другий матеріал (або в певних варіантах здійснення перший і другий матеріал) змішують з мікроорганізмом (наприклад, бактерією або дріжджами), який може утилізувати другий і/або перший матеріал, продукуючи паливо 5, яке включає водень, спирт (наприклад, етанол або бутанол, такий як n-, втор- або трет-бутанол), органічну кислоту, вуглеводень або будь-які їх суміші.

Оскільки другий матеріал має целюлозу, що має знижену молекулярну масу відносно першого матеріалу і, в деяких випадках, також зменшену кристалічність, другий матеріал, як правило, є більш дисперговним, набухаючим і/або розчинним в розчині, що містить мікроорганізм, наприклад більше 10^6 мікроорганізмів/мл. Ці властивості роблять другий матеріал 3 більш схильним до хімічного, ферментативного і/або мікробного впливу відносно першого матеріалу 2, що може значною мірою підвищити швидкість продукції і/або рівень продукції бажаного продукту, наприклад етанолу. Піроліз також може стерилізувати перший і другий матеріали.

У деяких варіантах здійснення друга середньочислова молекулярна маса (M_{N2}) є більш низькою, ніж перша середньочислова молекулярна маса (M_{N1}) приблизно більше ніж на 10 %, наприклад 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 60 % або навіть приблизно більше ніж на 75 %.

У деяких випадках, другий матеріал містить целюлозу, що має кристалічність (T_{C2}), яка є більш низькою, ніж кристалічність (T_{C1}) целюлози першого матеріалу. Наприклад, (T_{C2}) може бути більш низькою, ніж (T_{C1}) приблизно більше ніж на 10 %, наприклад 15, 20, 25, 30, 35, 40 % або навіть приблизно більше ніж на 50 %.

У деяких варіантах здійснення вихідний індекс кристалічності (перед піролізом) складає приблизно від 40 % до приблизно 87,5 %, наприклад приблизно від 50 % до приблизно 75 % або приблизно від 60 % до приблизно 70 %, і індекс кристалічності після опромінення складає приблизно від 10 % до приблизно 50 %, наприклад приблизно від 15 % до приблизно 45 % або приблизно від 20 % до приблизно 40 %. Однак в певних варіантах здійснення, наприклад після екстенсивного піролізу, індекс кристалічності може складати менше ніж 5 %. У деяких варіантах здійснення матеріал після піролізу є по суті аморфним.

У деяких варіантах здійснення вихідна середньочислова молекулярна маса (перед піролізом) складає приблизно від 200000 до приблизно 3200000, наприклад приблизно від 250000 до приблизно 1000000 або приблизно від 250000 до приблизно 700000, і середньочислова молекулярна маса після піролізу складає приблизно від 50000 до приблизно 200000, наприклад приблизно від 60000 до приблизно 150000 або приблизно від 70000 до приблизно 125000. Однак в деяких варіантах здійснення, наприклад після екстенсивного піролізу, середньочислова молекулярна маса може складати приблизно менше ніж 10000 або навіть приблизно менше ніж 5000.

У деяких варіантах здійснення другий матеріал може мати рівень окислення (TO_2), що перевищує рівень окислення (TO_1) першого матеріалу. Більш високий рівень окислення матеріалу може сприяти його здатності до диспергування, набухання і/або розчинення, далі посилюючи схильність матеріалів до хімічного, ферментативного або мікробного впливу. У деяких варіантах здійснення для підвищення рівня окислення другого матеріалу відносно першого матеріалу, піроліз проводять в окислювальній атмосфері, одержуючи другий матеріал, який є більш окисленим, ніж перший матеріал. Наприклад, другий матеріал може мати більшу кількість гідроксильних груп, альдегідних груп, груп кетонів, груп складних ефірів або груп карбонових кислот, які можуть підвищувати його гідрофільність.

У деяких варіантах здійснення піроліз матеріалів є постійним. У інших варіантах здійснення матеріал піддають піролізу протягом заданого періоду часу і потім йому дають можливість охолотитися протягом другого заданого періоду часу перед повторним піролізом.

Системи для піролізу

На фіг. 14 представлена технологічна схема 6000, яка включає різні стадії піролітичної системи для попередньої обробки сировини. На першій стадії 6010 з джерела вихідного матеріалу подається суха сировина.

Як описано вище, перед доставкою в камеру для піролізу суха сировина з джерела вихідного матеріалу може бути попередньо перероблена. Наприклад, якщо сировина одержана з рослинних джерел, певні частини рослинного матеріалу можуть бути видалені перед збиранням рослинного матеріалу і/або перед доставкою рослинного матеріалу в пристрій для транспортування сировини. Альтернативно або додатково, сировину біомаси можна піддавати механічній переробці 6020 (наприклад, для зниження середньої довжини волокон в сировині) перед доставкою в камеру для піролізу.

Після механічної переробки, сировина проходить стадію корекції вологості 6030. Характер стадії корекції вологості залежить від вмісту вологи в механічно переробленій сировині. Як правило, піроліз сировини відбувається найбільш ефективно, коли вміст вологи в сировині складає приблизно від 10 % до приблизно 30 % (наприклад, від 15 до 25 %) від маси сировини. Якщо вміст вологи в сировині перевищує приблизно 40 мас. %, надмірне теплове навантаження, забезпечуване вмістом води в сировині, підвищує витрату енергії на подальших стадіях піролізу. У деяких варіантах здійснення, якщо сировина має вміст вологи, що перевищує 30 мас. %, можна домішувати до неї більш сухий матеріал сировини 6220, який має низький вміст вологи, одержуючи змішану сировину на стадії 6030 з середнім вмістом вологи, який знаходиться в межах, вказаних вище. У певних варіантах здійснення сировину з високим вмістом вологи можна просто сушити, розподіляючи матеріал сировини на конвеєрі, що рухається, який циклічно пропускає сировину через вмонтований в лінію нагрівальний елемент. Нагрівальний елемент випарює частину води, присутньої в сировині.

У деяких варіантах здійснення, якщо сировина зі стадії 6020 має вміст вологи, який є дуже низьким (наприклад, нижче ніж приблизно 10 мас. %), механічно перероблену сировину можна об'єднувати з матеріалом сировини 6230 з більш високим вмістом вологи, таким як відстійні води. Альтернативно або додатково, для збільшення вмісту вологи, в суху сировину стадії 6020 можна додавати воду 6240.

На стадії 6040 сировина, тепер з вмістом в ній вологи, скоректованим для того, щоб він входив в прийнятні межі, може попередньо нагріватися на необов'язковій стадії попереднього нагрівання 6040. Стадію попереднього нагрівання 6040 можна використовувати для підвищення температури сировини до 75-150 °C при підготовці для подальшого піролізу сировини. Залежно від природи сировини і конкретної конструкції камери для піролізу, попереднє нагрівання сировини може забезпечити, щоб розподіл тепла в сировині залишався в ході піролізу більш однорідним, і може знизити теплове навантаження на камеру для піролізу.

Потім сировина транспортується в камеру для піролізу, для проходження піролізу на стадії 6050. У деяких варіантах здійснення транспортування сировини сприяє додавання в потік сировини одного або декількох стиснених газів 6210. Гази створюють градієнт тиску в каналі для транспортування сировини, переміщуючи сировину в камеру для піролізу (і навіть через камеру для піролізу). У певних варіантах здійснення транспортування сировини відбувається механічно; а саме сировина в камеру для піролізу транспортується системою транспортування, яка включає конвеєр, такий як гвинтовий транспортер.

Також в сировину можна додавати інші гази 6210 перед камерою для піролізу. У деяких варіантах здійснення, наприклад, до сировини можна додавати один або декілька каталітичних газів, щоб сприяти розкладанню сировини в процесі піролізу. У певних варіантах здійснення в сировину можна додавати один або декілька поглиначів для уловлювання летких матеріалів, що вивільняються в процесі піролізу. Наприклад, в ході піролізу можуть вивільнятися різні сполуки на основі сірки, такі як сульфіді, і в сировину можна додавати такий засіб, як газоподібний водень, для забезпечення десульфуризації продуктів піролізу. Водень сполучається з сульфідами з утворенням газоподібного сірководню, який можна видаляти з підданої піролізу сировини.

Піроліз сировини в камері може включати нагрівання сировини до відносно високих температур для забезпечення часткового розкладання сировини. Як правило, сировина нагрівається до температури в діапазоні від 150 до 1100 °C. Температура, до якої сировина нагрівається, залежить від ряду факторів, що включають склад сировини, середній розмір частинок сировини, вміст вологи і бажані продукти піролізу. Для багатьох типів сировини біомаси використовують, наприклад, температури піролізу від 300 до 550 °C.

Час знаходження сировини в камері для піролізу, як правило, залежить від ряду факторів, включаючи температуру піролізу, склад сировини, середній розмір частинок сировини, вміст вологи і бажані продукти піролізу. У деяких варіантах здійснення матеріали сировини піддають піролізу при температурі, трохи вище температури розкладання матеріалу в інертній атмосфері, наприклад приблизно на 2 °C вище до приблизно на 10 °C вище температури розкладання або приблизно на 3 °C вище до приблизно на 7 °C вище температури розкладання. У таких варіантах здійснення матеріал, як правило, витримують при цій температурі протягом більше ніж 0,5 години, наприклад більше 1,0 години або приблизно більше ніж 2,0 години. У інших варіантах здійснення матеріали піддаються піролізу при температурі, що значно перевищує температуру розкладання матеріалу в інертній атмосфері, наприклад від приблизно на 75 °C вище до приблизно на 175 °C вище температури розкладання або від приблизно на 85 °C вище до приблизно на 150 °C вище температури розкладання. У таких варіантах здійснення матеріал, як правило, витримують при цій температурі протягом менше 0,5 години, наприклад менше 20 хвилин, менше 10 хвилин, менше 5 хвилин або менше 2 хвилин. У інших варіантах здійснення матеріали піддаються піролізу при крайній температурі, наприклад приблизно на 200 °C вище до приблизно на 500 °C вище температури розкладання матеріалу в інертному навколишньому середовищі або приблизно на 250 °C вище до приблизно на 400 °C вище температури розкладання. У таких варіантах здійснення матеріал звичайно витримують при цій температурі менше 1 хвилини, наприклад менше 30 секунд, 15 секунд, 10 секунд, 5 секунд, 1 секунди або менше 500 мс. Такі варіанти здійснення, як правило, називають миттєвим піролізом.

У деяких варіантах здійснення сировина в камері нагрівається відносно швидко до вибраної температури піролізу. Наприклад, камера може бути сконструйована для нагрівання сировини зі швидкістю від 500 до 11000 °C/c, наприклад від 500 до 1000 °C/c.

Турбулентна течія матеріалу сировини в камері для піролізу звичайно є переважною, оскільки вона забезпечує відносно ефективну передачу тепла матеріалу сировини від нагрівальної підсистеми. Турбулентної течії можна досягати, наприклад, проганяючи матеріал сировини через камеру з використанням одного або декількох газів-носіїв 6210, що нагнітаються. Як правило, гази-носії є відносно інертними відносно матеріалу сировини, навіть при високих температурах в камері для піролізу. Ілюстративні гази-носії включають, наприклад, азот, аргон, метан, монооксид вуглецю і діоксид вуглецю. Альтернативно або додатково, механічні системи транспортування, такі як гвинтові транспортери, можуть транспортувати

сировину і здійснювати її циркуляцію в камері для піролізу, створюючи турбулентну течію сировини.

У деяких варіантах здійснення піроліз сировини відбувається по суті за відсутності кисню і інших реактивних газів. Кисень може видалятися з камери для піролізу періодичним продуванням камери азотом під високим тиском (наприклад, при тиску азоту 2 бар або більше). Після продування камери, газова суміш, присутня в камері для піролізу (наприклад, в процесі піролізу сировини), може включати менше 4 мол. % кисню (наприклад, менше 1 мол. % кисню і навіть менше 0,5 мол. % кисню). Відсутність кисню забезпечує відсутність займання сировини при підвищених температурах піролізу.

У певних варіантах здійснення в сировину можуть подаватися і бути присутніми в процесі піролізу відносно невеликі кількості кисню. Цей спосіб називають окислювальним піролізом. Як правило, окислювальний піроліз протікає в декілька стадій нагрівання. Наприклад, на першій стадії нагрівання сировина нагрівається в присутності кисню для забезпечення часткового окислення сировини. Ця стадія витрачає доступний кисень в камері для піролізу. Потім на подальших стадіях нагрівання температуру сировини підвищують далі. Однак внаслідок витрачання всього кисню в камері, займання сировини не відбувається, а відбувається піролітичне розкладання сировини без займання (наприклад, з утворенням вуглеводневих продуктів). Як правило, процес нагрівання сировини в камері для піролізу для ініціації розкладання є ендотермічним. Однак при окислювальному піролізі, утворення діоксиду вуглецю шляхом окислення сировини є екзотермічним процесом. Тепло, що вивільняється при утворенні діоксиду вуглецю, може сприяти подальшим стадіям нагрівання при піролізі, тим самим знижуючи теплове навантаження, забезпечуване сировиною.

У деяких варіантах здійснення піроліз протікає в інертному оточенні, наприклад при оточенні матеріалів сировини аргонном або газоподібним азотом. У певних варіантах здійснення піроліз може протікати в окислювальному навколишньому середовищі, такому як повітря або аргон, збагачений повітрям. У деяких варіантах здійснення піроліз може протікати у відновних навколишніх умовах, наприклад при оточенні матеріалів сировини газоподібним воднем. Щоб сприяти піролізу, до матеріалу до або в процесі піролізу можна додавати різні хімічні речовини, такі як окислювачі, відновники, кислоти або основи. Наприклад, можна додавати сірчану кислоту або можна додавати пероксид (наприклад, бензоїлпероксид).

Як розглянуто вище, можна використовувати множину різних умов переробки, залежно від таких факторів, як склад сировини і бажані продукти піролізу. Наприклад, для матеріалу сировини, що містить целюлозу, можна використовувати відносно м'які умови піролізу, включаючи температури миттєвого піролізу від 375 до 450 °C, і час знаходження менше 1 секунди. Як інший приклад, для органічного твердого матеріалу відходів, такого як відстій стічних вод, звичайно використовують температури миттєвого піролізу від 500 до 650 °C, при часі знаходження від 0,5 до 3 секунд. Як правило, багато які з параметрів процесу піролізу, включаючи час знаходження, температуру піролізу, турбулентність сировини, вміст вологи, склад сировини, склад продуктів піролізу і сукупний склад газів, можуть регулюватися автоматично системою регуляторів і автоматизованою системою контролю.

Після стадії піролізу 6050, продукти піролізу проходять стадію гасіння 6250 для зниження температури продуктів перед подальшою переробкою. Як правило, стадія гасіння 6250 включає оббризування продуктів піролізу потоками охолоджувальної води 6260. Охолоджувальна вода також утворює суспензію, яка включає твердий нерозчинений матеріал і різні розчинені продукти. Також в потоці продуктів присутня суміш, яка включає різні гази, що включають газоподібні продукти, гази-носії і інші типи технологічних газів.

Потік продуктів транспортується через вмонтований в лінію газопровід в газовіддільник, який здійснює стадію відділення газів 6060, на якій газоподібні продукти і інші гази відділяються від суспензії, утвореної при гасінні продуктів піролізу. Відділена суміш газів необов'язково направляється у вентилятор 6130, який підвищує тиск газу шляхом продування суміші повітрям. Суміш газів можна піддавати стадії фільтрації 6140, на якій суміш газів проходить через один або декілька фільтрів (наприклад, фільтрів з активованим вугіллям), для видалення частинок і інших домішок. На наступній стадії 6150, фільтрований газ може піддаватися стисненню і зберігатися до застосування. Альтернативно, фільтрований газ може піддаватися подальшим стадіям переробки 6160.

Наприклад, в деяких варіантах здійснення фільтрований газ може піддаватися конденсації для відділення різних газоподібних сполук від суміші газів. Різні сполуки можуть включати, наприклад, різні вуглеводневі продукти (наприклад, спирти, алкани, алкени, алкіни, прості ефіри), утворені в процесі піролізу. У певних варіантах здійснення фільтрований газ, що містить суміш вуглеводневих компонентів, може бути об'єднаний з парогазом 6170 (наприклад,

сумішшю водяної пари і кисню) і підданий процесу крекінгу для зниження молекулярної маси вуглеводневих компонентів.

У деяких варіантах здійснення камера для піролізу включає джерела тепла, які спалюють вуглеводневі гази, такі як метан, пропан і/або бутан, нагріваючи сировину. Частина 6270 відділених газів може рециркулювати в камері для піролізу для згоряння, генеруючи технологічне тепло для підтримання процесу піролізу.

У певних варіантах здійснення в камеру для піролізу може подаватися технологічне тепло, яке може бути використане для підвищення температури матеріалів сировини. Наприклад, опромінення сировини радіаційним випромінюванням (наприклад, гамма-випромінюванням, опроміненням пучком електронів або іншими типами радіаційного опромінення) може нагрівати матеріали сировини до відносно високих температур. Нагріті матеріали сировини можуть охолоджуватися системою теплообміну, яка видаляє частину надмірного тепла з опроміненої сировини. Система теплообміну може бути адаптована для транспортування частини теплової енергії в камеру для піролізу для нагрівання (або попереднього нагрівання) матеріалу сировини, знижуючи, тим самим, витрату енергії на процес піролізу.

Суспензія, що містить рідкі і тверді продукти піролізу, може піддаватися необов'язковій стадії зневоднення 6070, в якій надлишок води може бути видалений з суспензії за допомогою таких процесів, як механічне стиснення і випарювання. Надлишок води 6280 може бути профільтрований і потім рециркульований для подальшого застосування при гасінні продуктів розкладання піролізу на стадії 6250.

Потім зневоднена суспензія проходить стадію механічного розділення 6080, на якій твердий матеріал продукту 6110 відділяється від рідкого матеріалу продукту 6090 за допомогою серії фільтрів тонкого очищення із зростанням міри очищення. На стадії 6100 рідкий матеріал продукту 6090 може бути надалі конденсований (наприклад, випарюванням) для видалення відпрацьованої води 6190 і очищений такими способами, як екстракція. Екстракція може включати додавання одного або декількох органічних розчинників 6180, наприклад, для відділення продуктів, таких як масла, від таких продуктів, як спирти. Придатні органічні розчинники включають, наприклад, різні вуглеводні і галогенвуглеводні. Потім очищені рідкі продукти 6200 можуть піддаватися подальшим стадіям переробки. Відпрацьована вода 6190 може бути профільтована, якщо необхідно, і рециркульована для подальшого застосування при гасінні продуктів розкладання шляхом піролізу на стадії 6250.

Після відділення на стадії 6080, твердий матеріал продукту 6110 необов'язково піддається стадії сушіння 6120, яка може включати випарювання води. Потім твердий матеріал 6110 може бути збережений для подальшого застосування або він може бути підданий подальшим стадіям переробки, залежно від ситуації.

Параметри процесу піролізу, розглянуті вище, є ілюстративними. Як правило, величини цих параметрів можуть широко варіювати, залежно від природи сировини і бажаних продуктів. Більше того, можна використовувати широку множину різних способів піролізу, включаючи застосування джерел тепла, таких як полум'я вуглеводнів і/або печі, інфрачервоні лазери, мікрохвильові нагрівники, індукційні нагрівники, резистивні нагрівники і інші нагрівальні пристрої і конфігурації.

Для розкладання сировини можна використовувати широку множину різних камер для піролізу. У деяких варіантах здійснення, наприклад, піроліз сировини може включати нагрівання матеріалу з використанням резистивного нагрівального елемента, такого як металевий волосок або металева стрічка. Нагрівання може відбуватися шляхом прямого контакту між резистивним нагрівальним елементом і матеріалом.

У певних варіантах здійснення піроліз може включати нагрівання матеріалу шляхом індукції, наприклад, з використанням піролізера по точці Кюрі. У деяких варіантах здійснення піроліз може включати нагрівання матеріалу шляхом застосування радіаційного випромінювання, такого як інфрачервоне радіаційне випромінювання. Радіаційне випромінювання може генеруватися лазером, таким як інфрачервоний лазер.

У певних варіантах здійснення піроліз може включати нагрівання матеріалу конвективною теплою. Конвективна теплота може утворюватися протікаючим потоком нагрітого газу. Нагрітий газ може підтримуватися при температурі приблизно менше ніж 1200 °C, наприклад приблизно менше ніж 1000 °C, менше 750 °C, менше 600 °C, менше 400 °C або навіть менше 300 °C. Нагрітий газ може підтримуватися при температурі вище ніж приблизно 250 °C. Конвективна теплота може генеруватися нагрітим тілом, що оточує перший матеріал, наприклад, як в печі.

У деяких варіантах здійснення піроліз може включати нагрівання матеріалу паром при температурі вище ніж приблизно 250 °C.

Варіант здійснення камери для піролізу поданий на фіг. 15. Камера 6500 включає ізольовану стінку камери 6510 з вентиляційним отвором 6600 для відпрацьованих газів, множину топків 6520, які генерують тепло для процесу піролізу, транспортний канал 6530 для транспортування сировини через камеру 6500, гвинтовий транспортер 6590 для транспортування сировини через канал 6530 в турбулентному потоці і систему для гасіння 6540, яка включає гвинтовий транспортер 6610 для транспортування продуктів піролізу, водяні форсунки 6550 для оббризкування продуктів піролізу охолоджувальною водою і газовий сепаратор для відділення газоподібних продуктів 6580 від суспензії 6570, що містить тверді і рідкі продукти.

Інший варіант здійснення камери для піролізу поданий на фіг. 16. Камера 6700 включає ізольовану стінку камери 6710, канал для подачі сировини 6720, похилу внутрішню стінку камери 6730, топки 6740, які генерують тепло для процесу піролізу, вентиляційний отвір 6750 для відпрацьованих газів і газовий сепаратор 6760 для відділення газоподібних продуктів 6770 від рідких і твердих продуктів 6780. Камера 6700 адаптована для обертання в напрямку, показаному стрілкою 6790, для забезпечення належного змішування і турбулентного потоку сировини в камері.

Наступний варіант здійснення камери для піролізу поданий на фіг. 17. Філаментний піролізер 1712 включає тримач зразка 1713 з резистивним нагрівальним елементом 1714 у формі дроту, намотаного навколо відкритого простору, що визначається тримачем зразка 1713. Необов'язково, нагрітий елемент може обертатися навколо осі 1715 (як показано стрілкою 1716) для перевертання матеріалу, який включає целюлозний матеріал, в тримачі зразка 1713. Простір 1718, що визначається огорожею 1719, підтримується при температурі вище кімнатної температури, наприклад від 200 до 250 °C. При звичайному застосуванні газ-носії, наприклад інертний газ або окислювальний або відновний газ, рухається в поперечному напрямку через тримач зразка 1713, в той час як резистивний нагрівальний елемент обертається і нагрівається до бажаної температури, наприклад 325 °C. Після відповідного періоду часу, наприклад від 5 до 10 хвилин, піролізований матеріал видаляється з тримача зразка. Систему, подану на фіг. 17, можна масштабувати і робити безперервною. Наприклад, замість дроту як нагрівальний елемент може бути використаний гвинт гвинтового транспортера. Матеріал може постійно потрапляти в тримач зразка, стикаючись з нагрітим гвинтом, який здійснює піроліз матеріалу. У той же час, гвинт може виштовхувати піролізований матеріал з тримача зразка, забезпечуючи надходження нового непіролізованого матеріалу.

Інший варіант здійснення камери для піролізу поданий на фіг. 18, на якій показаний піролізер по точці Кюрі 1820, який включає камеру для зразка 1821, в якій знаходиться ферромагнітна фольга 1822. Камеру для зразка 1821 оточує радіочастотна котушка 1823. Простір 1824, що визначається огорожею 1825, підтримується при температурі вище кімнатної температури, наприклад від 200 до 250 °C. При звичайному застосуванні, газ-носії рухається в поперечному напрямку через тримач зразка 1821, в той час як фольга 1822 піддається індуктивному нагріванню застосовуваним радіочастотним полем для піролізу матеріалу при бажаній температурі.

Інший варіант здійснення камери для піролізу поданий на фіг. 19. Пічний піролізер 130 включає рухомий тримач зразка 131 і піч 132. При звичайному застосуванні, зразок опускається (як показано стрілкою 137) в зону нагрівання 135 печі 132, в той час як газ-носії заповнює кожух 136 і рухається в поперечному напрямку через тримач зразка 131. Зразок нагрівається до бажаної температури протягом бажаного періоду часу для одержання піролізованого продукту. Піролізований продукт видаляється з піролізера шляхом підняття тримача зразка (як показано стрілкою 134).

У певних варіантах здійснення, як показано на фіг. 20, целюлозну мішень 140 можна піддавати піролізу шляхом обробки мішені, яка міститься у вакуумній камері 141, лазерним випромінюванням, наприклад випромінюванням, що має довжину хвилі приблизно від 225 нм до приблизно 1500 нм. Наприклад, мішень можна руйнувати при 266 нм, з використанням четвертої гармонічної хвилі лазера Nd-YAG (Spectra Physics, GCR170, San Jose, Calif)- Показана оптична конфігурація дозволяє практично монохроматичному світлу 143, генерованому лазером 142, направлятися з використанням дзеркал 144 і 145 на мішень після проходження через лінзу 146 у вакуумній камері 141. Як правило, тиск у вакуумній камері підтримується на рівні менше 10^{-6} мм рт. ст. У деяких варіантах здійснення використовують інфрачервоне випромінювання, наприклад випромінювання з лазера Nd-YAG, що становить 1,06 мікрметра. У таких варіантах здійснення з целюлозним матеріалом можна змішувати чутливий до інфрачервоного випромінювання барвник, з одержанням целюлозної мішені. Інфрачервоний барвник може посилювати нагрівання целюлозного матеріалу. Руйнування лазером описане Blanchet-Fincher et al. в патенті США № 5942649.

Посилаючись на фіг. 21, в деяких варіантах здійснення целюлозний матеріал може піддаватися миттєвому піролізу шляхом покривання вольфрамового волоска 150, такого як вольфрамовий волосок від 5 до 25 мм, бажаним целюлозним матеріалом, в той час як матеріал міститься у вакуумній камері 151. Для забезпечення піролізу, через волосок пропускають струм, який викликає швидке нагрівання волоска протягом бажаного періоду часу. Як правило, нагрівання продовжують протягом секунд, і потім волоску дають можливість охолонути. У деяких варіантах здійснення нагрівання проводять декілька разів для забезпечення бажаної міри піролізу.

У певних варіантах здійснення вуглеводовмісний матеріал біомаси може нагріватися за відсутності кисню в реакторі з псевдозрідженим шаром. Якщо бажано, вуглеводовмісна біомаса може мати відносно тонкі поперечні зрізи і може включати будь-які з волокнистих матеріалів, описаних в даному документі, для ефективного перенесення тепла. Матеріал можна нагрівати шляхом теплообміну від гарячих металевих або керамічних, наприклад скляних, гранул або піску в реакторі, і одержані піролізовані рідину або масло можна транспортувати в центральну очисну установку для одержання спалюваних палив або інших корисних продуктів.

У деяких варіантах здійснення опромінення матеріалу біомаси, наприклад пучком частинок, таких як електрони, перед піролізом, може знизити температуру піролізу, забезпечуючи меншу витрату енергії в процесі піролізу.

Окислення

Для переробки вихідної сировини з широкої множини різних джерел, щоб екстрагувати з сировини корисні речовини і одержати частково зруйнований органічний матеріал, який служить як вхідний потік для подальших стадій і/або послідовностей переробки, можна використовувати одну або декілька послідовностей окислювальної переробки.

Знову посилаючись на фіг. 8, в одному способі перший матеріал 2, який включає целюлозу, що має першу середньочислову молекулярну масу (T_{M1}) і має перший вміст кисню (T_{O1}), піддають окисленню, наприклад, нагріванням першого матеріалу в трубчастій печі в потоці повітря або збагаченого киснем повітря, з одержанням другого матеріалу 3, який включає целюлозу, що має другу середньочислову молекулярну масу (T_{M2}) і має другий вміст кисню (T_{O2}), нижче ніж перший вміст кисню (T_{O1}). Другий матеріал (або в певних варіантах здійснення перший і другий матеріал) можна, наприклад, змішувати зі смолою, такою як розплавлена термопластична смола, або з мікроорганізмом, з одержанням композита 4, що має бажані механічні властивості, або палива 5.

Такі матеріали також можна комбінувати з твердою речовиною і/або рідиною. Наприклад, рідина може бути у формі розчину, а тверда речовина може бути у формі частинок. Рідина і/або тверда речовина можуть включати мікроорганізм, наприклад бактерію і/або фермент. Наприклад, бактерія і/або фермент можуть впливати на целюлозний або лігноцелюлозний матеріал, продукуючи паливо, таке як етанол, або співпродукт, такий як білок. Палива і співпродукти описані в FIBROUS MATERIALS AND COMPOSITES, USSN 11/453951, поданий 15 червня 2006 року. Повний зміст кожної з вказаних вище заявок включений в даний опис за допомогою посилання.

У деяких варіантах здійснення друга середньочислова молекулярна маса не більше ніж на 97 % нижче першої середньочислової молекулярної маси, наприклад не більше ніж на 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 30, 20, 12,5, 10,0, 7,5, 5,0, 4,0, 3,0, 2,5, 2,0 % або не більше ніж на 1,0 % нижче першої середньочислової молекулярної маси. Величина зниження молекулярної маси залежить від застосування.

У деяких варіантах здійснення, в яких матеріали використовують для одержання палива або співпродукту, вихідна середньочислова молекулярна маса (перед окисленням) складає приблизно від 200000 до приблизно 3200000, наприклад приблизно від 250000 до приблизно 1000000 або приблизно від 250000 до приблизно 700000, і середньочислова молекулярна маса після піролізу складає приблизно від 50000 до приблизно 200000, наприклад приблизно від 60000 до приблизно 150000 або приблизно від 70000 до приблизно 125000. Однак в деяких варіантах здійснення, наприклад після екстенсивного окислення, середньочислова молекулярна маса може складати приблизно менше ніж 10000 або навіть приблизно менше ніж 5000.

У деяких варіантах здійснення другий вміст кисню щонайменше приблизно на п'ять процентів перевищує перший вміст кисню, наприклад перевищує на 7,5, 10,0, 12,5, 15,0 або 17,5 %. У деяких переважних варіантах здійснення другий вміст кисню щонайменше приблизно на 20,0 % перевищує вміст кисню в першому матеріалі. Вміст кисню вимірюють елементним аналізом шляхом піролізу зразка в печі, працюючій при 1300 °C або вище. Придатним пристроєм для елементного аналізу є аналізатор LECO CHNS-932 з піччю для високотемпературного піролізу VTF-900.

У деяких варіантах здійснення окислення першого матеріалу 200 не приводить до суттєвої зміни кристалічності целюлози. Однак в деяких випадках, наприклад після надмірного окислення, другий матеріал має целюлозу, що має кристалічність (T_{C2}) нижче кристалічності (T_{C1}) целюлози першого матеріалу. Наприклад, (T_{C2}) може бути нижче ніж (T_{C1}) приблизно 5 більше ніж на 5 %, наприклад на 10, 15, 20 % або навіть 25 %. Це може бути бажаним для підвищення розчинності матеріалів в рідині, такий як рідина, яка включає бактерію і/або фермент.

У деяких варіантах здійснення вихідний індекс кристалічності (перед окисленням) складає приблизно від 40 % до приблизно 87,5 %, наприклад приблизно від 50 % до приблизно 75 % або приблизно від 60 % до приблизно 70 %, і індекс кристалічності після окислення складає приблизно від 30 % до приблизно 75,0 %, наприклад приблизно від 35,0 % до приблизно 70,0 % або приблизно від 37,5 % до приблизно 65,0 %. Однак в певних варіантах здійснення, наприклад після екстенсивного окислення, індекс кристалічності може складати менше ніж 5 %. У деяких варіантах здійснення матеріал після окислення є по суті аморфним.

Без зв'язку з якою-небудь конкретною теорією, вважають, що окислення підвищує кількість груп на целюлозі, що створюють водневі зв'язки, таких як гідроксильні групи, альдегідні групи, групи кетонів, групи карбонових кислот або ангідридні групи, які можуть підвищити її здатність до диспергування і/або її розчинність (наприклад, в рідині). Для подальшого підвищення здатності до диспергування в смолі, смола може включати компонент, який включає групи, що створюють водневі зв'язки, такі як одна або декілька ангідридних груп, груп карбонових кислот, гідроксильних груп, амідних груп, аміногруп або суміші будь-яких з цих груп. У деяких переважних варіантах здійснення компонент включає полімер, який співполімеризований з малеїновим ангідридом і/або має прищеплений малеїновий ангідрид. Такі матеріали доступні від Dupont під торговою назвою FUSABOND®.

Як правило, окислення першого матеріалу 200 відбувається в окислювальному середовищі. Наприклад, окислення можна досягати з допомогою піролізу в окислювальному середовищі, або йому може сприяти піроліз в окислювальному середовищі, такому як повітря або аргон, збагачений повітрям. Щоб сприяти окисленню, до матеріалу перед окисленням або в процесі окислення можна додавати різні хімічні речовини, такі як окислювачі, кислоти або основи. Наприклад, перед окисленням можна додавати пероксид (наприклад, бензоїлпероксид).

Системи окислення

На фіг. 22 представлена технологічна схема 5000, яка включає різні стадії в системі окислювальної попередньої обробки сировини. На першій стадії 5010, з джерела вихідного матеріалу подається суха сировина. Джерело вихідного матеріалу може включати, наприклад, платформу або контейнер для зберігання, які сполучені з суміщеним реактором для окислення через конвеєрну стрічку або інший пристрій для транспортування сировини.

Як описано вище, перед доставкою в реактор для окислення суха сировина з джерела вихідного матеріалу може бути попередньо перероблена. Наприклад, якщо сировина одержана з рослинних джерел, певні частини рослинного матеріалу можуть видалятися перед збиранням рослинного матеріалу і/або перед доставкою рослинного матеріалу в пристрій для транспортування сировини. Альтернативно або додатково, сировину біомаси можна піддавати механічній переробці (наприклад, для зниження середньої довжини волокон в сировині) перед доставкою в реактор для окислення.

Після механічної переробки 5020, сировина 5030 транспортується в систему для перемішування, яка подає воду 5150 в сировину в процесі механічного перемішування. Об'єднання води з переробленою сировиною на стадії перемішування 5040 приводить до водної суспензії 5050 сировини, яку потім можна обробляти одним або декількома окислювачами.

Як правило, в суміш додають один літр води на кожні 0,02 до 1,0 кг сухої сировини. Співвідношення сировини і води в суміші залежить від джерела сировини і конкретних окислювачів, використовуваних далі в процесі загалом. Наприклад, при звичайних промислових послідовностях переробки лігноцелюлозної біомаси, водна суспензія 5050 сировини включає приблизно від 0,5 кг до приблизно 1,0 кг сухої біомаси на літр води.

У деяких варіантах здійснення також на стадії перемішування сировини 5040 в суспензію сировини може додаватися одна або декілька захищаючих волокон добавок 5170. Захищаючі волокна добавки сприяють зниженню деградації певних типів волокон біомаси (наприклад, целюлозних волокон) в процесі окислення сировини. Захищаючі волокна добавки можна використовувати, наприклад, якщо бажаний продукт переробки лігноцелюлозної сировини включає целюлозні волокна. Ілюстративні захищаючі волокна добавки включають сполуки

магнію, такі як гідроксид магнію. Концентрації захищаючих волокна добавок в суспензії 5050 сировини можуть складати, наприклад, від 0,1 до 0,4 % сухої маси сировини біомаси.

У певних варіантах здійснення водну суспензію 5050 сировини можна піддавати необов'язковій екстракції 5180 органічним розчинником для видалення з суспензії нерозчинних у воді речовин. Наприклад, екстракція суспензії 5050 одним або декількома органічними розчинниками приводить до очищеної суспензії і потоку органічних відходів 5210, який включає нерозчинні у воді матеріали, такі як жири, масла і інші неполярні речовини на основі вуглеводнів. Придатні розчинники для проведення екстракції суспензії 5050 включають, наприклад, різні спирти, вуглеводні і галогенвуглеводні.

У деяких варіантах здійснення водну суспензію 5050 сировини можна піддавати необов'язковій термічній обробці 5190 для подальшої підготовки сировини до окислення. Приклад термічної обробки включає нагрівання суспензії сировини в присутності стисненої пари. У волокнистій сировині біомаси, стиснена пара забезпечує набухання волокон, експонуючи велику частину поверхонь волокон водному розчиннику і окислювачам, які подаються на подальших стадіях переробки.

У певних варіантах здійснення водну суспензію сировини 5050 можна піддавати необов'язковій обробці основними речовинами 5200. Обробка однією або декількома основними речовинами може полегшити відділення лігніну від целюлози в лігноцелюлозній сировині біомаси, тим самим поліпшуючи подальше окислення сировини. Ілюстративні основні речовини включають гідроксиди лужних і лужноземельних металів, такі як гідроксид натрію, гідроксид калію і гідроксид кальцію. Як правило, можна використовувати множину основних речовин, як правило, в концентраціях приблизно від 0,01 % до приблизно 0,5 % сухої маси сировини.

Водна суспензія 5050 сировини транспортується (наприклад, через вмонтовану в лінію систему труб) в камеру, яка може являти собою камеру для попередньої окислювальної переробки або реактор для окислення. На стадії попередньої окислювальної переробки 5060 в рідку суспензію 5050 додається один або декілька окислювачів 5160 з утворенням окислювального середовища. У деяких варіантах здійснення, наприклад, окислювачі 5160 можуть включати пероксид водню. Пероксид водню можна додавати в суспензію 5050 як водний розчин і у співвідношеннях в діапазоні від 3 до 30-35 мас. % суспензії 5050. Пероксид водню має ряд переваг як окислювач. Наприклад, водний розчин пероксиду водню є відносно недорогим, відносно хімічно стабільним і не є особливо шкідливим відносно інших окислювачів (і, таким чином, не вимагає обтяжливих процедур зберігання і дорогого захисного обладнання). Більше того, пероксид водню здійснює розкладання з утворенням води в процесі окислення сировини, так що очищення потоку відходів є відносно нескладним і недорогим.

У певних варіантах здійснення окислювачі 5160 можуть включати кисень (наприклад, газоподібний кисень) або окремо, або в комбінації з пероксидом водню. Газоподібний кисень може барботувати суспензію 5050 у співвідношеннях в діапазоні від 0,5 до 10 мас. % суспензії 5050. Альтернативно або додатково, газоподібний кисень також може подаватися у водну фазу при рівновазі з суспензією 5050 (наприклад, парова головка над суспензією 5050). Газоподібний кисень може подаватися або в камеру для попередньої окислювальної переробки, або в реактор для окислення (або в обидва), залежно від конфігурації системи для окислювальної переробки. Як правило, наприклад, парціальний тиск кисню в парі над суспензією 5050 перевищує атмосферний тиск кисню і знаходиться в діапазоні від 0,5 до 35 бар, залежно від природи сировини.

Газоподібний кисень може подаватися в чистій формі або може бути змішаний з одним або декількома газами-носіями. Наприклад, в деяких варіантах здійснення повітря під високим тиском надає кисень у водяній парі. У певних варіантах здійснення газоподібний кисень може бути безперервно наданий в паровій фазі для забезпечення того, щоб в процесі переробки сировини концентрація кисню в парі залишалася в певних заданих межах. У деяких варіантах здійснення газоподібний кисень може бути спочатку поданий в достатній концентрації для окислення сировини, і потім сировина може транспортуватися в закриту ємність, що знаходиться під тиском (наприклад, реактор для окислення), для переробки.

У певних варіантах здійснення окислювачі 5160 можуть включати утворюваний кисень (наприклад, радикали кисню). Як правило, утворюваний кисень продукується, при необхідності, в реакторі для окислення або в камері, що знаходиться в гідравлічному сполученні з реактором для окислення, за допомогою однієї або декількох реакцій розкладання. Наприклад, в деяких варіантах здійснення утворюваний кисень може утворюватися при взаємодії між NO і O₂ в суміші газів або в розчині. У певних варіантах здійснення утворюваний кисень може продукуватися при розкладанні NOCl в розчині. Інші способи, за допомогою яких може

продукуватися утворюваний кисень, включають електрохімічне генерування, наприклад в розчині електролітів.

Як правило, утворюваний кисень є ефективним окислювачем внаслідок відносно високої реакційної здатності кисневих радикалів. Однак утворюваний кисень також може бути відносно селективним окислювачем. Наприклад, коли лігноцелюлозна сировина обробляється утворюваним киснем, переважно відбувається селективне окислення лігніну відносно інших компонентів сировини, таких як целюлоза. В результаті, окислення сировини утворюваним киснем забезпечує спосіб селективного видалення фракції лігніну з певних типів сировини. Як правило, для досягнення ефективного окислення використовують концентрації утворюваного кисню від приблизно 0,5 % до приблизно 5 % сухої маси сировини.

Без зв'язку з теорією, вважають, що утворюваний кисень реагує з лігноцелюлозною сировиною щонайменше по двох різних механізмах. У першому механізмі утворюваний кисень піддається реакції приєднання до лігніну, приводячи до часткового окислення лігніну, яке солюбілізує лігнін у водному розчині. В результаті, солюбілізований лігнін може бути видалений з іншої частини сировини шляхом промивання. У другому механізмі, утворюваний кисень руйнує бутанові поперечні зшивки і/або відкриває ароматичні кільця, які сполучені через бутанові поперечні зшивки. В результаті, розчинність водного розчину лігніну зростає, сприяючи відділенню фракції лігніну від іншої частини сировини шляхом промивання.

У деяких варіантах здійснення окислювачі 5160 включають озон (O_3). Застосування озону може вносити деякі умови поводження з хімічними реагентами в послідовності окислювальної переробки. При надмірно енергійному нагріванні, водний розчин озону може швидко розкластися, з потенційно несприятливими наслідками як для людей, що є операторами системи, так і для обладнання системи. Таким чином, озон, як правило, утворюється в термічно ізольованій ємності з потовщеними стінками, окремо від ємності, яка містить суспензію сировини, і транспортується до неї на відповідній стадії способу.

Без зв'язку з теорією, вважають, що озон здійснює розкладання на кисень і радикали кисню, і що за окислювальні властивості озону відповідальні радикали кисню (наприклад, утворюваний кисень), як описано вище. Озон, як правило, переважно окисляє фракцію лігніну в лігноцелюлозних матеріалах, залишаючи фракцію целюлози відносно незачепленою.

Умови окислення сировини біомаси на основі озону, як правило, залежать від природи біомаси. Наприклад, для целюлозної і/або лігноцелюлозної сировини, ефективне окислення сировини забезпечують концентрації озону від 0,1 до 20 г/м³ сухої сировини. Як правило, вміст води в суспензії 5050 складає від 10 до 80 мас. % (наприклад, від 40 до 60 мас. %). У процесі основного на озоні окислення температура суспензії 5050 може підтримуватися від 0 до 100 °C, щоб уникнути інтенсивного розкладання озону.

У деяких варіантах здійснення суспензія 5050 сировини може бути оброблена водним лужним розчином, який включає один або декілька гідроксидів лужних або лужноземельних металів, таких як гідроксид натрію, гідроксид калію і гідроксид кальцію, і потім може бути оброблена озоновмісним газом в реакторі для окислення. Було виявлено, що цей процес значно збільшує розкладання біомаси в суспензії 5050. Як правило, наприклад, концентрація іонів гідроксиду в лужному розчині складає від 0,001 до 10 мас. % суспензії 5050. Після змочування сировини шляхом контакту з лужним розчином, в реактор для окислення подається озоновмісний газ, де він контактує з сировиною і окисляє її.

Окислювачі 5160 також можуть включати інші речовини. У деяких варіантах здійснення, наприклад, в суспензію 5050 можна подавати окислювачі на основі галогену, такі як хлор і оксихлоридні речовини (наприклад, гіпохлорит). У певних варіантах здійснення в суспензію 5050 можна подавати азотовмісні окислювачі. Ілюстративні азотовмісні окислювачі включають, наприклад, NO і NO₂. Азотовмісні речовини в суспензії 5050 також можуть об'єднуватися з киснем, створюючи додаткові окислювачі. Наприклад, як NO, так і NO₂ об'єднуються з киснем в суспензії 5050 з утворенням нітратних сполук, які є ефективними окислювачами для сировини біомаси. Окислювачі на основі галогену і азоту можуть в деяких варіантах здійснення забезпечувати відбілювання сировини біомаси, залежно від природи сировини. Відбілювання може бути бажаним для певних одержуваних з біомаси продуктів, які екстрагуються на подальших стадіях переробки.

Інші окислювачі можуть включати, наприклад, різні пероксикислоти, пероксіоцтові кислоти, персульфати, перкарбонати, перманганати, тетроксид осмію і оксиди хрому.

Після стадії попередньої окислювальної переробки 5060, суспензія 5050 сировини окислюється на стадії 5070. Якщо окислювачі 5160 додаються до суспензії 5050 в реакторі для окислення, тоді окислення протікає в цьому ж реакторі. Альтернативно, якщо окислювачі 5160 додаються до суспензії 5050 в камері для попередньої обробки, тоді суспензія 5050

транспортується в реактор для окислення через систему труб, що їх сполучає. Після потрапляння всередину реактора для окислення, окислення сировини біомаси продовжується при контрольованому наборі навколишніх умов. Як правило, наприклад, реактор для окислення являє собою циліндричну ємність, яка закрита від зовнішнього навколишнього середовища і знаходиться під тиском. Можлива як циклічна, так і безперервна робота, хоч навколишні умови, як правило, легше контролювати при потокових циклічних діях по переробці.

Окислення суспензії 5050 сировини, як правило, протікає в реакторі для окислення при підвищених температурах. Наприклад, температура суспензії 5050 в реакторі для окислення, як правило, підтримується вище 100 °C, наприклад в діапазоні від 120 до 240 °C. Для багатьох типів сировини біомаси, окислення є особливо ефективним, якщо температура суспензії 5050 підтримується від 150 до 220 °C. Суспензію 5050 можна нагрівати з використанням різних пристроїв для теплообміну. Наприклад, в деяких варіантах здійснення реактор для окислення контактує з нагрівальною банею, яка включає масло або розплавлені солі. У певних варіантах здійснення серія теплообмінних труб оточує реактор для окислення і контактує з ним, і циркуляція гарячого текучого середовища в трубах нагріває суспензію 5050 в реакторі. Інші нагрівальні пристрої, які можна використовувати для нагрівання суспензії 5050, включають, наприклад, резистивні нагрівальні елементи, індукційні нагрівники і мікрохвильові джерела.

Час знаходження суспензії 5050 сировини в реакторі для окислення для переробки сировини можна варіювати, якщо бажано. Як правило, суспензія 5050 знаходиться в реакторі при окисленні від 1 хвилини до 60 хвилин. Для відносно м'якого матеріалу біомаси, такого як лігноцелюлозний матеріал, час знаходження в реакторі для окислення може складати від 5 хвилин до 30 хвилин, наприклад, при тиску кисню в реакторі від 3 до 12 бар і при температурі суспензії від 160 до 210 °C. Однак для інших типів сировини, час знаходження в реакторі для окислення може бути більшим, наприклад до 48 годин. Для визначення відповідного часу знаходження суспензії 5050 в реакторі для окислення, аліквоти суспензії можна витягувати з реактора через певні інтервали часу і аналізувати для визначення концентрацій конкретних продуктів, що представляють інтерес, таких як складні сахариди. Інформацію про підвищення концентрацій певних продуктів в суспензії 5050 як функцію часу можна використовувати для визначення часу знаходження для конкретних класів матеріалу сировини.

У деяких варіантах здійснення в процесі окислення суспензії 5050 сировини, можна проводити корекцію рН суспензії шляхом додавання однієї або декількох хімічних речовин в реактор для окислення. Наприклад, в певних варіантах здійснення окислення протікає більш ефективно в інтервалі рН приблизно 9-11. Для підтримання рН в цьому інтервалі, в реактор для окислення можуть подаватися такі речовини, як гідроксиди лужних і лужноземельних металів, карбонати, аміак і буферні розчини.

У процесі окислення може бути важливою циркуляція суспензії 5050 для забезпечення достатнього контакту між окислювачами 5160 і сировиною. Циркуляції суспензії можна досягати з використанням різних способів. Наприклад, в деяких варіантах здійснення реактор для окислення може бути обладнаний пристроєм для механічного перемішування, який включає лопаті крильчатки або колесо з лопатями. У певних варіантах здійснення реактор для окислення може являти собою петльовий реактор, в якому водний розчинник, в якому суспендована сировина, одночасно дренується з дна реактора і рециркулює у верхню частину реактора шляхом накачування, тим самим забезпечуючи, щоб суспензія постійно багаторазово перемішувалася і не застоювалася в реакторі.

Після завершення окислення сировини, суспензія транспортується в пристрій для розділення, де протікає стадія механічного розділення 5080. Як правило, стадія механічного розділення 5080 включає одну або декілька стадій фільтрації тонкого очищення із зростанням міри очищення суспензії для механічного розділення твердих і рідких складових.

Рідка фаза 5090 відділяється від твердої фази 5100, і після цього ці дві фази переробляються незалежно. Тверда фаза 5100 необов'язково може піддаватися стадії сушіння 5120, наприклад, в пристрої для сушіння. Стадія сушіння 5120 може включати, наприклад, механічний розподіл твердого матеріалу на поверхні для сушіння і випарювання води з твердої фази 5100 шляхом обережного нагрівання твердого матеріалу. Після стадії сушіння 5120 (або, альтернативно, без стадії сушіння 5120), тверда фаза 5100 транспортується для подальших стадій переробки 5140.

Рідка фаза 5090 необов'язково може піддаватися стадії сушіння 5110 для зменшення концентрації води в рідкій фазі. У деяких варіантах здійснення, наприклад, стадія сушіння 5110 може включати випарювання і/або дистиляцію, і/або екстракцію води з рідкої фази 5090 шляхом обережного нагрівання рідини. Альтернативно або додатково, для видалення води з рідкої фази 5090 можна використовувати один або декілька хімічних осушувальних реагентів. Після стадії

сушіння 5110 (або, альтернативно, без стадії сушіння 5110), рідка фаза 5090 транспортується для подальших стадій переробки 5130, які можуть включати різні стадії хімічної і біологічної обробки, такі як хімічний і/або ферментативний гідроліз.

На стадії сушіння 5110 утворюється потік відходів 5220, водний розчин, який включає розчинені хімічні речовини, такі як кислоти і основи у відносно низьких концентраціях. Обробка потоку відходів 5220 може включати, наприклад, нейтралізацію рН однією або декількома мінеральними кислотами або основами. Залежно від концентрації розчинених солей в потоці відходів 5220, розчин може піддаватися частковій деіонізації (наприклад, шляхом пропускання потоку відходів через іонообмінну систему). Потім потік відходів, який включає, головним чином, воду, може рециркулювати в загальному процесі (наприклад, у вигляді води 5150), може бути відведений до іншого процесу або може бути скинутий.

Як правило, у випадку лігноцелюлозної сировини біомаси після стадії розділення 5070, рідка фаза 5090 включає множину розчинних полі- і олігосахаридів, які потім можуть відділятися і/або відновлюватися до сахаридів меншої довжини ланцюга шляхом подальших стадій переробки. Тверда фаза 5100, як правило, включає, головним чином, целюлозу, наприклад, з меншими кількостями утворюваних з геміцелюлози і лігніну продуктів.

У деяких варіантах здійснення окислення можна проводити при підвищеній температурі в реакторі, такому як камера для піролізу. Наприклад, знову посилаючись на фіг. 17, матеріали сировини можуть окислюватися в філаментному піролізері 1712. При звичайному використанні, окислювальний газ-носіє, наприклад повітря або суміш повітря/аргон, рухається в поперечному напрямку через тримач зразка 1713, в той час як резистивний нагрівальний елемент обертається і нагрівається до бажаної температури, наприклад 325 °C. Після відповідного періоду часу, наприклад від 5 до 10 хвилин, окислений матеріал видаляється з тримача зразка. Систему, подану на фіг. 17, можна масштабувати і робити безперервною. Наприклад, замість дроту як нагрівальний елемент може бути використаний гвинт гвинтового транспортера. Матеріал може безперервно потрапляти в тримач зразка, нашттовхуючись на нагрітий гвинт, який здійснює піроліз матеріалу. У той же час, гвинт може виштовхувати окислений матеріал з тримача зразка, забезпечуючи надходження нового неокисленого матеріалу.

Матеріали сировини також можуть окислюватися в будь-якій з систем для піролізу, поданих на фіг. 18-20 і описаних вище в розділі "Системи для піролізу".

Знову посилаючись на фіг. 21, матеріали сировини можуть швидко окислюватися шляхом покривання вольфрамового волоска 150, разом з окислювачем, таким як пероксид, бажаним целюлозним матеріалом, в той час як матеріал знаходиться у вакуумній камері 151. Для забезпечення окислення, через волосок пропускають струм, який викликає швидке нагрівання волоска протягом бажаного періоду часу. Як правило, нагрівання продовжують протягом декількох секунд, і потім волоску дають охолонути. У деяких варіантах здійснення нагрівання проводять декілька разів для забезпечення бажаної міри окислення.

Знову посилаючись на фіг. 12, в деяких варіантах здійснення матеріали сировини можна окисляти за допомогою звуку і/або кавітації. Як правило, для досягнення окислення, матеріали обробляють ультразвуком в окислювальному середовищі, такому як вода, насичена киснем або іншим хімічним окислювачем, таким як пероксид водню.

Знову посилаючись на фіг. 9 і 10, в певних варіантах здійснення, щоб сприяти окисленню матеріалів сировини, використовують іонізуюче випромінювання. Як правило, для досягнення окислення, матеріали опромінюють в окислювальному середовищі, такому як повітря або кисень. Наприклад, для опромінення матеріалів можна використовувати гамма-випромінювання і/або опромінення пучком електронів.

Інші способи

Паровий вибух можна застосовувати окремо без яких-небудь способів, описаних в даному документі, або в комбінації з будь-яким одним або декількома зі способів, описаних в даному документі.

На фіг. 23 показане загальне представлення всього процесу конвертування джерела волокна або сировини 400 в продукт 450, такий як етанол, за допомогою способу, який включає дроблення і паровий вибух для одержання волокнистого матеріалу 401, який потім гідролізують і конвертують, наприклад ферментують, з утворенням продукту. Джерело волокна може бути конвертоване у волокнистий матеріал 401 рядом можливих способів, включаючи щонайменше один спосіб дроблення і щонайменше один спосіб парового вибуху.

Наприклад, один варіант включає дроблення джерела волокна, з подальшою необов'язковою стадією(ями) просіювання і необов'язковою додатковою стадією(ями) дроблення для одержання роздробленого джерела волокна 402, яке потім може піддаватися парового вибуху з утворенням волокнистого матеріалу 401. Після процесу парового вибуху

необов'язково іде процес витягання волокон для видалення рідин або "розчину" 404, що утворилися в процесі парового вибуху. Матеріал, що утворився після парового вибуху роздробленого джерела волокна, може бути додатково роздроблений в необов'язковій додатковій стадії(ях) дроблення і/або необов'язковій стадії(ях) просіювання.

У іншому способі, волокнистий матеріал 401 спочатку піддається паровому вибуху з утворенням підданого паровому вибуху джерела волокна 410. Потім одержане піддане паровому вибуху джерело волокна піддається необов'язковому способу витягання волокон для видалення рідин або розчину. Потім одержане піддане паровому вибуху джерело волокна може бути піддане дробленню, з одержанням волокнистого матеріалу. Піддане паровому вибуху джерело волокна також може бути піддане одній або декільком додатковим стадіям просіювання і/або одній або декільком необов'язковим додатковим стадіям дроблення. Спосіб дроблення і парового вибуху джерела волокна для одержання роздробленого і підданого паровому вибуху волокнистого матеріалу додатково розглянутий нижче.

Перед дробленням або паровим вибухом джерело волокна може бути нарізане на фрагменти або смуги матеріалу типу конфетті. Процеси дроблення протікають на матеріалі в сухому стані (наприклад, який має менше 0,25 мас. % поглиненої води), в гідратованому стані або навіть тоді, коли матеріал частково або повністю занурений в рідину, таку як вода або ізопропанол. Також спосіб необов'язково може включати стадії сушіння потоку, що виходить, після парового вибуху або дроблення для забезпечення додаткових стадій сухого дроблення або парового вибуху. Стадії дроблення, просіювання і парового вибуху можуть бути проведені в присутності або за відсутності різних хімічних розчинів.

У способі парового вибуху, джерело волокна або роздроблене джерело волокна контактує з паром під високим тиском, і пара дифундує в структури джерела волокна (наприклад, лігноцелюлозні структури). Потім пара конденсується при високому тиску, тим самим "змочуючи" джерело волокна. Волога в джерелі волокна може здійснювати гідроліз будь-яких ацетильних груп в джерелі волокна (наприклад, ацетильних груп у фракціях геміцелюлози), утворюючи органічні кислоти, такі як оцтова і уронова кислоти. Кислоти, в свою чергу, можуть каталізувати деполімеризацію геміцелюлози, вивільнення ксилану і обмежених кількостей глюкану. Потім, коли тиск скидається, "змочене" джерело волокна (або роздроблене джерело волокна і т. д.) "вибухає". Конденсована волога миттєво випаровується через різке зниження тиску, і розширення водяної пари надає зсувне зусилля на джерело волокна (або роздроблене джерело волокна і т. д.). Достатнє зсувне зусилля приводить до механічного руйнування внутрішніх структур (наприклад, лігноцелюлозних структур) джерела волокна.

Потім роздроблений і підданий паровому вибуху волокнистий матеріал перетворюється в корисний продукт, такий як етанол. У деяких варіантах здійснення волокнистий матеріал перетворюється в паливо. Одним зі способів конвертування волокнистого матеріалу в паливо є гідроліз для одержання цукрів 412, що піддаються ферментації, які потім піддають ферментації з утворенням продукту. Також можна використовувати інші способи конвертування волокнистих матеріалів в палива.

У деяких варіантах здійснення перед змішуванням з мікроорганізмом, роздроблений і підданий паровому вибуху волокнистий матеріал 401 стерилізують для знищення яких-небудь конкуруючих мікроорганізмів, які можуть знаходитися на волокнистому матеріалі. Наприклад, волокнистий матеріал можна стерилізувати шляхом впливу на волокнистий матеріал радіаційного випромінювання, такого як інфрачервоне випромінювання, ультрафіолетове випромінювання або іонізуюче випромінювання, таке як гамма-випромінювання. Також мікроорганізми можна знищувати з використанням хімічних стерилізуючих засобів, таких як відбілювач (наприклад, гіпохлорит натрію), хлоргексидин або оксид етилену.

Одним зі способів гідролізу роздробленого і підданого паровому вибуху волокнистого матеріалу є використання целюлаз. Целюлази являють собою групу ферментів, які діють синергічно, гідролізуючи целюлозу. Також можна використовувати комерційно доступний комплекс ферментів Accellerase® 1000, який містить комплекс ферментів, які розщеплюють лігноцелюлозну біомасу в цукри, що піддаються ферментації.

Згідно з сучасним розумінням, компоненти целюлази включають ендоглюканази, екзоглюканази (целобіогідролази) і b-глюкозидази (целобіази). Синергізм між целюлазними компонентами існує, коли гідроліз комбінацією двох або більше компонентів перевищує суму видів активності, що виявляються окремими компонентами. Загальноприйнятий механізм дії целюлазної системи (зокрема, системи *T. longibrachiatum*) на кристалічну целюлозу полягає в тому, що ендоглюканаза гідролізує внутрішні P-1,4-глікозидні зв'язки аморфних областей, тим самим збільшуючи кількість експонованих невідновних кінців. Потім екзоглюканази відщеплюють целобіозні елементи з невідновних кінців, які, в свою чергу, гідролізуються b-

глюкозидазами до окремих глюкозних елементів. Існує декілька конфігурацій як ендо-, так і екзоглюканаз, відмінних стереоспецифічністю. Як правило, для оптимального гідролізу целюлози необхідна синергічна дія компонентів в різних конфігураціях. Однак целюлази є більш схильними гідролізувати аморфні області целюлози. Існує лінійна залежність між кристалічністю і швидкостями гідролізу, причому більш високі індекси кристалічності відповідають більш повільним швидкостям гідролізу ферментом. Аморфні області целюлози гідролізуються з подвоєною швидкістю відносно кристалічних областей. Гідроліз роздробленого і підданого паровому вибуху волокнистого матеріалу може бути проведений за допомогою будь-якого способу гідролізу біомаси.

Паровий вибух біомаси іноді приводить до утворення побічних продуктів, наприклад токсичних речовин, які є інгібувальними для активності мікробів і ферментів. Таким чином, спосіб конвертування роздробленого і підданого паровому вибуху волокнистого матеріалу в паливо може необов'язково включати стадію вапнування перед ферментацією для осадження деяких з токсичних речовин. Наприклад, рН роздробленого і підданого паровому вибуху волокнистого матеріалу можна підвищувати, щоб рН перевищувало 10, додаванням гідроксиду кальцію ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), з подальшою стадією зниження рН до приблизно 5 додаванням H_2SO_4 . Потім підданий вапнуванню волокнистий матеріал можна використовувати в такому вигляді без видалення осаду. Як показано на фіг. 23, необов'язкову стадію вапнування проводять безпосередньо перед стадією гідролізу роздробленого і підданого паровому вибуху волокнистого матеріалу, але також передбачається проведення стадії вапнування після стадії гідролізу і перед стадією ферментації.

На фіг. 24 представлений приклад пристрою для парового вибуху 460. Пристрій для парового вибуху 460 включає реакційну камеру 462, в яку поміщається джерело волокна і/або волокнистий матеріал через вхідний отвір 464 для джерела волокна. Реакційна камера закривається шляхом закривання клапана 465 вхідного отвору джерела волокна. Крім того, реакційна камера включає вхідний отвір для стисненої пари 466, який включає паровий клапан 467. Крім того, реакційна камера включає вихідний отвір для скидання тиску вибуху 468, який включає клапан 469 вихідного отвору, сполучений з циклоном 470 через з'єднувальну трубу 472. Коли реакційна камера містить джерело волокна і/або роздроблене джерело волокна і закрита закриваючими клапанами 465, 467 і 469, в реакційну камеру 462 доставляється пара шляхом відкривання клапана 467 вхідного отвору для пари, що дає можливість парі виходити через вхідний отвір для пари 466. Після того, як реакційна камера досягає заданої температури, що може займати приблизно 20-60 секунд, починається час витримування. Реакційна камера витримується при заданій температурі протягом бажаного часу витримування, який, як правило, складає приблизно від 10 секунд до 5 хвилин. У кінці періоду витримування клапан вихідного отвору відкривається, забезпечуючи скидання тиску вибуху. Процес скидання тиску вибуху переміщує вміст реакційної камери 462 з вихідного отвору для скидання тиску вибуху 468, через з'єднувальну грубу 472, в циклон 470. Потім піддане паровому вибуху джерело волокна або волокнистий матеріал виходить з циклона у формі суспензії в кошик для збирання 474, в той час як більша частина залишкової пари виходить з циклона в атмосферу через вентиляційний отвір 476. Крім того, пристрій для парового вибуху включає вихідний отвір для промивання 478 з клапаном 479 вихідного отвору для промивання, сполученим із з'єднувальною трубою 472. Клапан 479 вихідного отвору для промивання є закритим в процесі використання пристрою для парового вибуху 460 при паровому вибуху, але відкритим в процесі промивання реакційної камери 462.

Задана температура реакційної камери 462 переважно складає від 180 до 240 °C або від 200 до 220 °C. Час витримування переважно складає від 10 секунд до 30 хвилин або від 30 секунд до 10 хвилин, або від 1 хвилини до 5 хвилин.

Оскільки процес парового вибуху приводить до осаду у вигляді підданого паровому вибуху волокнистого матеріалу, підданий паровому вибуху волокнистий матеріал необов'язково може піддаватися процесу витягання волокон, де від підданого паровому вибуху волокнистого матеріалу відділяється "розчин". Ця стадія витягання волокон є доцільною, оскільки вона забезпечує процеси подальшого дроблення і/або просіювання і може забезпечити конверсію волокнистого матеріалу в паливо. Процес виділення волокон проводять з використанням сітчастої тканини для відділення волокон від розчину. Крім того, також можуть бути включені процеси сушіння для одержання волокнистого матеріалу або підданого паровому вибуху джерела волокна для подальшої переробки.

Комбінування пристроїв для опромінення, піролізу, обробки ультразвуком і/або окислення

У деяких варіантах здійснення може бути переважним комбінування двох або більше з окремих пристроїв для опромінення, обробки ультразвуком, піролізу і/або окислення в єдиний

гібридний пристрій. З використанням такого гібридного пристрою можна проводити декілька процесів послідовно або навіть одночасно, що має перевагу в збільшенні продуктивності попередньої обробки і потенційній економії витрат.

Наприклад, розглядаються процеси опромінення пучком електронів і обробки ультразвуком. Кожний окремий процес ефективний відносно зниження середньої молекулярної маси целюлозного матеріалу на порядок або більше, і на декілька порядків при послідовному проведенні.

Процеси, як опромінення, так і обробки ультразвуком, можна застосовувати з використанням гібридного пристрою для обробки пучком електронів/ультразвуком, як проілюстровано на фіг. 25. Гібридний пристрій для обробки пучком електронів/ультразвуком 2500 зображений над порожньою ванною (глибина -3-5 см) для суспензії целюлозного матеріалу 2550, диспергованого у водному окислювальному середовищі, такому як пероксид водню або пероксид карбаміду. Гібридний пристрій 2500 має джерело енергії 2510, яке живить як випромінювач електронних пучків 2540, так і рупори для обробки ультразвуком 2530.

Випромінювач електронного пучка 2540 генерує пучки електронів, які проходять через пристрій для націлювання пучка електронів 2545 для потрапляння на суспензію 2550, що містить целюлозний матеріал. Пристрій для націлювання пучка електронів може являти собою сканер, який пропускає промінь протягом діапазону аж до приблизно 6 футів в напрямку, приблизно паралельному поверхні суспензії 2550.

На будь-якій стороні випромінювача електронного пучка 2540 знаходяться рупори для обробки ультразвуком 2530, які доставляють енергію ультразвукової хвилі до суспензії 2550. Рупори для обробки ультразвуком 2530 закінчуються знімною насадкою 2535, яка контактує з суспензією 2550.

Рупори для обробки ультразвуком 2530 мають ризик пошкодження внаслідок тривалого залишкового впливу опромінення пучком електронів. Таким чином, рупори можуть бути захищені стандартним екраном 2520, наприклад, виготовленим зі свинцю або сплаву, що містить важкий метал, такого як метал Ліповича, який є непроникним для випромінювання пучка електронів. Однак повинні бути ужити запобіжні заходи, щоб пересвідчитися, що присутність екрана не впливає на ультразвукову енергію. Знімні наконечники 2535, які сконструйовані з того ж матеріалу, що і рупори 2530, і приєднані до рупорів 2530, контактують з целюлозним матеріалом 2550 в процесі переробки і, як очікується, можуть бути пошкоджені. Таким чином, знімні наконечники 2535 сконструйовані так, щоб їх було легко замінити.

Наступна перевага такого одночасного процесу обробки пучком електронів і ультразвуком полягає в тому, що ці два процеси мають взаємодоповнюючі результати. У випадку опромінення пучком електронів окремо, недостатня доза може приводити до поперечного зшивання деяких з полімерів в целюлозному матеріалі, яке знижує ефективність процесу деполімеризації загалом. Також для досягнення міри деполімеризації, схожої з мірою деполімеризації, що досягається з використанням опромінення пучком електронів і обробки ультразвуком по окремо, можна використовувати більш низькі дози опромінення пучком електронів і/або опромінення ультразвуком. Пристрій для опромінення пучком електронів також можна комбінувати з одним або декількома з височастотних роторно-статорних пристроїв, які можна використовувати як альтернативу пристроям для обробки ультразвуком.

Також можливі інші комбінації пристроїв. Наприклад, пристрій для опромінення іонізуючим випромінюванням, який генерує гамма-випромінювання, випромінюване, наприклад, з таблеток ^{60}Co , можна комбінувати з джерелом електронних пучків і/або джерелом ультразвукової хвилі. У цьому випадку, вимоги до екранування можуть бути більш суворими.

Пристрої для радіаційного опромінення для попередньої обробки біомаси, розглянуті вище, також можна комбінувати з одним або декількома пристроями, які здійснюють одну або декілька послідовностей переробки піролізом. Така комбінація також може мати перевагу у високій продуктивності. Проте, необхідна обережність, оскільки можуть бути протилежні вимоги між деякими способами радіаційного опромінення і піролізом. Наприклад, пристрої для опромінення ультразвуком можуть вимагати, щоб сировина була занурена в рідке окислювальне середовище. З іншого боку, як розглянуто вище, для зразка сировини, що піддається піролізу, може бути переважним, щоб він мав конкретний вміст вологи. У цьому випадку, нові системи автоматично вимірюють і проводять моніторинг конкретного вмісту вологи і регулюють його. Крім того, деякі або всі з вказаних вище пристроїв, особливо пристрій для піролізу, можна комбінувати з пристроєм для окислення, як розглянуто вище.

ОСНОВНІ СПОСОБИ

Ферментація

Як правило, різні мікроорганізми можуть продукувати ряд корисних продуктів, таких як паливо, шляхом впливу на попередньо оброблений матеріал біомаси, наприклад його ферментації. Наприклад, спирти, органічні кислоти, вуглеводні, водень, білки або суміші будь-яких з цих матеріалів можуть бути продуктовані ферментацією або іншими процесами.

Мікроорганізм може являти собою природний мікроорганізм або одержаний способами інженерії мікроорганізм. Наприклад, мікроорганізм може являти собою бактерію, наприклад целюлолітичну бактерію, гриб, наприклад дріжджі, рослину або одноклітинний організм, наприклад водорості, найпростіші або подібні грибам одноклітинні організми, наприклад слизисту плісняву. Коли організми є сумісними, можна використовувати суміші організмів.

Щоб сприяти руйнуванню матеріалів, які включають целюлозу, можна використовувати один або декілька ферментів, наприклад целюлолітичний фермент. У деяких варіантах здійснення матеріали, які включають целюлозу, спочатку обробляють ферментом, наприклад, комбінуючи матеріал і фермент у водному розчині. Потім цей матеріал можна комбінувати з мікроорганізмом. У інших варіантах здійснення комбінування матеріалів, які включають целюлозу, один або декілька ферментів і мікроорганізм, проводять одночасно, наприклад, шляхом комбінування у водному розчині.

Також, щоб сприяти руйнуванню матеріалів, які включають целюлозу, матеріали після опромінення можна обробляти нагріванням, хімічним реагентом (наприклад, мінеральною кислотою, основою або сильним окислювачем, таким як гіпохлорит натрію) і/або ферментом.

У процесі ферментації, цукри, що вивільняється на стадії целюлолітичного гідролізу або оцукрювання, ферментувати, наприклад, в етанол, ферментуючим мікроорганізмом, таким як дріжджі. Придатні ферментуючі мікроорганізми здатні перетворювати вуглеводи, такі як глюкоза, ксилоза, арабіноза, маноза, галактоза, олігосахариди або полісахариди, в продукти ферментації. Ферментуючі мікроорганізми включають штами роду *Sacchromyces* spp. наприклад *Sacchromyces cerevisiae* (пекарські дріжджі), *Saccharomyces distaticus*, *Saccharomyces uvarum*; під *Kluuyveromyces*, наприклад види *Kluuyveromyces marxianus*, *Kluuyveromyces fragilis*; під *Candida*, наприклад *Candida pseudotropicalis* і *Candida brassicae*, *Pichia stipitis* (родич *Candida shehatae*), під *Clavispora*, наприклад види *Clavispora lusitaniae* і *Clavispora opuntiae*, під *Pachysolen*, наприклад види *Pachysolen tannophilus*, під *Bretannomyces*, наприклад вид *Bretannomyces clausenii* (Philippidis, G.P., 1996, Cellulose bioconversion technology, Handbook on Bioethanol: Production and Utilization, Wyman, C.E., ed., Taylor & Francis, Washington, DC, 179-212). У конкретних варіантах здійснення, наприклад, коли присутня ксилоза, для ферментації використовують *Pichia stipitis* (ATCC 66278).

Комерційно доступні дріжджі включають, наприклад, Red Star®/Lesaffre Ethanol Red (доступні від Red Star/Lesaffre, США) FALI® (доступні від Fleischmann's Yeast, відділення Burns Philip Food Inc., США), SUPERST ART® (доступні від Alltech, на даний час Lallemand), GERT STRAND® (доступні від Gert Strand AB, Швеція) і FERMOL® (доступні від DSM Specialties).

Бактерії, які можуть здійснювати ферментацію біомаси в етанол і інші продукти, включають, наприклад, *Zymomonas mobilis* і *Clostridium thermocellum* (Philippidis, 1996, вище). Leschine et al. (International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology 2002, 52, 1155-1160) виділили анаеробні, мезофільні, целюлолітичні бактерії з лісового ґрунту, *Clostridium phytofermentans* sp. nov., які перетворюють целюлозу в етанол.

Ферментацію біомаси в етанол і інші продукти можна проводити з використанням певних типів термофільних або генетично сконструйованих мікроорганізмів, таких як види *Thermoanaerobacter*, включаючи *T. mathranii*, і види дріжджів, такі як види *Pichia*. Прикладом штаму *T. mathranii* є A3M4, описаний Sonne-Hansen et al. в Applied Microbiology and Biotechnology 1993, 38, 537-541 або Ahring et al. в Arch. Microbiol. 1997, 168, 114-119. Інші генетично сконструйовані мікроорганізми розглянуті в патенті США 7192772.

Для ферментації або конверсії можна використовувати дріжджі і бактерії *Zymomonas*. Оптимальний pH для дріжджів складає приблизно від pH 4 до pH 5, в той час як оптимальний pH для *Zymomonas* складає приблизно від pH 5 до pH 6. Звичайний час ферментації складає приблизно від 24 до 96 годин при температурах в діапазоні від 26 до 40 °C, однак термофільні мікроорганізми віддають перевагу більш високим температурам.

Ферменти, які руйнують біомасу, таку як целюлоза, до більш низькомолекулярних вуглеводовмісних матеріалів, таких як глюкоза, в процесі оцукрювання називають целюлолітичними ферментами або целюлазами. Ці ферменти можуть являти собою комплекс ферментів, які діють синергічно, деградуючи кристалічну целюлозу. Приклади целюлолітичних ферментів включають: ендоглюканази, целобіогідролази і целобіази (β-глюкозидази). Целюлозний субстрат спочатку гідролізується ендоглюканазами у випадкових областях, продукуючи олігомерні проміжні сполуки. Надалі такі проміжні сполуки є субстратами для

екзорозщеплюючих глюканаз, таких як целобіогідролаза, з утворенням целобіози, відщеплюваної від кінців полімеру целюлози. Целобіоза являє собою розчинний у воді, зв'язаний β -1,4-зв'язком димер глюкози. Нарешті, целобіаза розщеплює целобіозу з утворенням глюкози.

5 Целюлаза здатна здійснювати деградацію біомаси і може мати грибне або бактеріальне походження. Придатні ферменти включають целюлази 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* (див., наприклад, EP 458162), особливо целюлази, продуковані
10 штамми, вибраними з видів *Humicola insolens* (перекласифікованого як *Scytalidium thermophilum*, див., наприклад, патент США № 4435307), *Coprinus cinereus*, *Fusarium oxysporum*, *Myceliophthora thermophila*, *Meripilus giganteus*, *Thielavia terrestris*, *Acremonium* sp., *Acremonium persicinum*, *Acremonium acremonium*, *Acremonium brachypenium*, *Acremonium dichromosporum*, *Acremonium obclavatum*, *Acremonium pinkertoniae*, *Acremonium roseogriseum*, *Acremonium incoloratum* і *Acremonium furatum*; переважно з видів *Humicola insolens* DSM 1800, *Fusarium oxysporum* DSM 2672, *Myceliophthora thermophila* CBS 117.65, *Cephalosporium* sp. RYM-202, *Acremonium* sp. CBS 478.94, *Acremonium* sp. CBS 265.95, *Acremonium persicinum* CBS 169.65, *Acremonium acremonium* AHU 9519, *Cephalosporium* sp. CBS 535.71, *Acremonium brachypenium* CBS 866.73, *Acremonium dichromosporum* CBS 683.73, *Acremonium obclavatum* CBS 311.74,
20 *Acremonium pinkertoniae* CBS 157.10, *Acremonium roseogriseum* CBS 134.56, *Acremonium incoloratum* CBS 146.62 і *Acremonium furatum* CBS 299.70H. Целюлолітичні ферменти також можна одержувати з *Chrysosporium*, переважно штаму *Chrysosporium lucknowense*. Крім того, можна використовувати *Trichoderma* (зокрема *Trichoderma viride*, *Trichoderma reesei* і *Trichoderma koningii*), алкалофільні *Bacillus* (див., наприклад, патент США № 3844890 і EP 458162) і *Streptomyces* (див., наприклад, EP 458162). Бактерія, *Saccharophagus degradans*, продукує суміш ферментів, здатних здійснювати деградацію ряду целюлозних матеріалів, і її також можна використовувати в цьому процесі.

Також з ґрунту виділені анаеробні целюлолітичні бактерії, наприклад нові целюлолітичні види *Clostridium*, *Clostridium phytofermentans* sp. nov. (див. Leschine et. al., International Journal of
30 Systematic and Evolutionary Microbiology (2002), 52, 1155-1160).

Також можна використовувати целюлолітичні ферменти, одержані з використанням рекомбінантної технології (див., наприклад, WO 2007/071818 і WO 2006/110891).

Інші ферменти і складі ферментів, які можна використовувати, розглянуті в опублікованих патентних заявках США №№ 2006/0008885 і 2006/0068475, і в заявці РСТ № WO 2006/128304.

35 Використовувані целюлолітичні ферменти можна одержувати ферментацією вказаних штамів мікроорганізмів на живильному середовищі, що містить придатні джерела вуглецю і азоту і неорганічні солі, з використанням способів, відомих в даній галузі (див., наприклад, Bennett, J.W. і LaSure, L. (eds.), More Gene Manipulations in Fungi, Academic Press, C A 1991). Придатні середовища доступні від комерційних постачальників і їх можна одержувати згідно з
40 опублікованими складами (наприклад, в каталогах American Type Culture Collection). Діапазони температур і інші умови, придатні для вирощування і продукції целюлази, відомі в даній галузі (див., наприклад, Bailey, J.E., і Ollis, D.F., Biochemical Engineering Fundamentals, McGraw-Hill Book Company, NY, 1986).

Обробку целюлози целюлазою звичайно проводять при температурах від 30 до 65 °C. Целюлази активні при діапазоні рН приблизно від 3 до 7. Тривалість стадії оцукрювання може складати аж до 120 годин. Дозування целюлазного ферменту забезпечує досить високий рівень конверсії целюлози. Наприклад, відповідне дозування целюлази, як правило, складає від 5,0 до 50 одиниць фільтрувального паперу (FPU або ME) на грам целюлози. FPU є стандартною мірою і визначається і вимірюється згідно з Ghose (1987, Pure and Appl. Chem. 59:257-268).

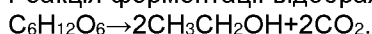
50 У конкретних варіантах здійснення як ферментна система використовується ферментний комплекс ACCELERASE® 1000 в дозуванні 0,25 мл на грам субстрату. Ферментний комплекс ACCELERASE® 1000 являє собою коктейль з множини ферментів з множиною видів активності, головним чином екzogлюконази, ендоглюконази, геміцелюлази і бета-глюкозидази. Коктейль має мінімальну ендоглюконазну активність 2500 СМС О/г і мінімальну бета-глюкозидазну
55 активність 400 рNPG О/г. рН коктейлю складає приблизно від 4,8 до приблизно 5,2. У інших конкретних варіантах здійснення використовується ферментна система являє собою суміш CELLUCLAST® 1.5L і Novozyme 188. Наприклад, на кожний грам субстрату можна використовувати 0,5 мл CELLUCLAST® 1.5L і 0,1 мл Novozyme 188. Коли є бажаною більш висока геміцелюлазна (ксиланазна) активність, можна використовувати OPTIMASH™ BG.

Можна використовувати переносні ферментери, як описано в попередній патентній заявці США з серійним номером 60/832735, на даний час опублікована міжнародна заявка № WO 2008/011598.

Ферментація етанолу

Етанол являє собою продукт ферментації. Ферментація являє собою послідовність реакцій, яка вивільняє енергію з органічних молекул за відсутності кисню. При цьому застосуванні ферментації генерується енергія, коли цукор конвертується в етанол і діоксид вуглецю. Цим способом одержують весь харчовий і більше половини промислового етанолу. Конверсія кукурудзи в етанол шляхом ферментації займає множини стадій. Перед тим, як може відбутися ферментація, крохмаль в кукурудзі повинен бути зруйнований на прості цукри. Цього можна досягати, наприклад, варінням кукурудзи і додаванням ферментів альфа-амілази і глюкоамілази. Ці ферменти служать як каталізатори для прискорення хімічних перетворень. Після одержання простого цукру додають дріжджі. Дріжджі являють собою одноклітинні гриби, які харчуються цукром і здійснюють ферментацію. По мірі утилізації дріжджами цукру, вони продукують спирт (етанол) і діоксид вуглецю. При ферментації, етанол зберігає більшу частину енергії, яка спочатку була в цукрі, що пояснює те, чому етанол є чудовим паливом.

Реакція ферментації відображається за допомогою простого рівняння:



Етанол можна одержувати з широкої множини доступних типів сировини. Паливний етанол можна одержувати з сільськогосподарських культур, які містять крохмаль, таких як кормове зерно, продовольче зерно, таке як кукурудза, і бульби, такі як картопля і солодка картопля. Також для одержання етанолу можна використовувати сільськогосподарські культури, що містять цукор, такі як цукровий буряк, цукрова тростина і солодке сорго. Крім того, в етанол можна переробляти побічні продукти виробництва харчових продуктів, такі як меляса, сирна сироватка і целюлозні матеріали, включаючи траву і деревину, а також сільськогосподарські залишки і залишки лісництва. Як розглянуто вище, ці і інші типи сировини можна обробляти, як розглянуто в даному описі, щоб сприяти продукції етанолу.

Конверсія крохмальних матеріалів

На фіг. 26 і 27 представлені блок-схеми для процесу сухого і вологого подрібнення, відповідно, і проілюстрована конверсія, наприклад ферментація, кукурудзяних зерен в етанол і інші цінні співпродукти.

Посилаючись, зокрема, на фіг. 26, в деяких варіантах здійснення процесу сухого подрібнення для конверсії кукурудзяних зерен в етанол, наприклад безводний етанол, який можна використовувати як паливо, наприклад автомобільне або авіаційне паливо, може починатися з попередньої обробки висушених кукурудзяних зерен будь-яким одним або декількома способами попередньої обробками, розкритими в даному описі, такими як радіаційне опромінення, наприклад будь-який один або декілька типів радіаційного опромінення, розкриті в даному описі (наприклад, пучок електронів, в якому кожний електрон має енергію приблизно 5 MeV, або пучок протонів, в якому енергія кожного протона становить приблизно 3-100 MeV). Після попередньої обробки, кукурудзяні зерна можна розтирати і/або дробити в порошок. Незважаючи на те, що один або декілька типів попередньої обробки, розкритих в даному описі, можна застосовувати після розтирання і/або в будь-який момент часу в ході процесу сухого подрібнення, поданого на фіг. 26, попередня обробка перед розтиранням і/або дробленням може бути переважною, оскільки зерна є значно більш ламкими після попередньої обробки і, внаслідок цього, їх легше розтирати і/або дробити, або на це може потребуватися менше енергії. У деяких варіантах здійснення вибрану попередню обробку в процесі конверсії можна застосовувати більше одного разу, наприклад перед подрібненням і потім після подрібнення.

Після розтирання і/або дроблення, подрібнені сухі зерна необов'язково можна гідратувати додаванням подрібненого матеріалу в ємність, що містить воду, і, необов'язково, гідратувальні засоби, такі як поверхнево-активні речовини. Необов'язково така реакційна ємність також може включати один або декілька ферментів, таких як амілаза, щоб сприяти подальшому руйнуванню крохмальної біомаси, або реакційна ємність може містити одну або декілька кислот, таких як мінеральна кислота, наприклад розбавлена сірчана кислота. Якщо використовують ємність для гідратації, її вміст переливають в ємність для конверсії, наприклад в ємність для ферментації, яка включає один або декілька мікроорганізмів для конверсії, таких як один або декілька видів дріжджів, бактерій або суміші дріжджів і/або бактерій. Якщо ємність для гідратації не використовують, подрібнений матеріал може бути безпосередньо завантажений в ємність для конверсії, наприклад для ферментації.

Після конверсії, тверді речовини, що залишилися, видаляють і сушать, з одержанням сухої барди (DDG), тоді як етанол відганяють. У деяких варіантах здійснення для конверсії

використовують термофільний мікроорганізм, і етанол безперервно видаляють випарюванням, по мірі його утворення. Якщо бажано, відігнаний етанол можна повністю дегідратувати, наприклад, шляхом пропускання водного етанолу через шар цеоліту або відгонкою з бензолом.

Посилаючись, зокрема, на фіг. 27, в деяких варіантах здійснення процес вологого подрібнення для конверсії кукурудзяних зерен в безводний етанол починається з попередньої обробки висушених кукурудзяних зерен за допомогою одного або декількох типів попередньої обробки, розкритих в даному описі, таких як радіаційне опромінення, наприклад за допомогою будь-якого одного або декількох типів радіаційного опромінення, описаних в даному описі (наприклад, пучком електронів, в якому кожний електрон має енергію приблизно 5 MeV). Після попередньої обробки, кукурудзяні зерна занурюють в розбавлену сірчану кислоту і обережно перемішують для руйнування кукурудзяних зерен на їх складові. Після занурення, волокно, масло і зародкові частини фракціонують і сушать, і потім комбінують з твердими речовинами, що залишилися після дистиляції, з одержанням кукурудзяного глютенного корму (CGF). Після видалення зародків і волокон, в деяких варіантах здійснення відділяють глютен, з одержанням кукурудзяного глютенного борошна (CGM). Крохмаль, що залишився, можна знову (або в перший раз) попередньо обробити будь-яким з типів попередньої обробки, розкритих в даному описі, наприклад, для зменшення його молекулярної маси і/або для функціоналізації крохмалю, щоб він був більш розчинним. У деяких варіантах здійснення крохмаль потім поміщають в реакційну ємність, що містить воду і необов'язково гідратувальні засоби, такі як поверхнево-активні речовини. Необов'язково реакційна ємність також може включати один або декілька ферментів, таких як амілаза, щоб сприяти подальшому руйнуванню крохмалю, або реакційна ємність може містити одну або декілька кислот, таких як мінеральна кислота, наприклад розбавлена сірчана кислота. Як показано, оцукрювання може відбуватися в декількох ємностях, і потім вміст кінцевої ємності можна переливати в ємність для конверсії, наприклад ємність для ферментації, яка включає один або декілька мікроорганізмів для конверсії, таких як один або декілька видів дріжджів або бактерій.

Після конверсії етанол відганяють. У деяких варіантах здійснення для конверсії використовують термофільний мікроорганізм і етанол постійно видаляють випарюванням по мірі його утворення. Якщо бажано, відігнаний етанол можна повністю дегідратувати, наприклад, шляхом пропускання водного етанолу через шар цеоліту.

Газифікація

На доповнення до застосування піролізу для попередньої обробки сировини, піроліз також можна використовувати для переробки попередньо обробленої сировини для екстракції корисних матеріалів. Зокрема, можна використовувати форму піролізу, відому як газифікація, для одержання паливних газів, крім різних інших газоподібних, рідких і твердих продуктів. Для проведення газифікації, попередньо оброблена сировина подається в камеру для піролізу і нагрівається до високої температури, як правило 700 °C або вище. Використовувана температура залежить від ряду факторів, включаючи природу сировини і бажані продукти.

Також, щоб сприяти газифікації, в камеру для піролізу додають деякі кількості кисню (наприклад, у вигляді чистого газоподібного кисню і/або у вигляді повітря) і пари (наприклад, перегрітої пари). Ці сполуки реагують з вуглецевмісним матеріалом сировини в багатостадійній реакції з утворенням суміші газів, яка називається синтетичним газом (або "синтез-газом"). По суті, в ході газифікації в камеру для піролізу подається обмежена кількість кисню для забезпечення згоряння частини матеріалу сировини з утворенням монооксиду вуглецю і генерування технологічного тепла. Потім технологічне тепло може бути використане для запуску другої реакції, яка перетворює додатковий матеріал сировини у водень і монооксид вуглецю.

На першій стадії реакції загалом, нагрівання матеріалу сировини приводить до вуглецевих залишків, які можуть включати широку множину різних сполук на основі вуглеводнів. Можуть утворюватися певні леткі речовини (наприклад, певні газоподібні вуглеводневі матеріали), що приводить до зниження загальної маси матеріалу сировини. Потім на другій стадії реакції, частина леткого матеріалу, який утворюється на першій стадії, реагує з киснем в реакції горіння з утворенням як монооксиду вуглецю, так і діоксиду вуглецю. У цій реакції горіння вивільняється тепло, яке запускає третю стадію реакції. На третій стадії, діоксид вуглецю і пара (наприклад, вода) реагують з вуглецевими залишками, що утворилися на першій стадії, з утворенням монооксиду вуглецю і газоподібного водню. Монооксид вуглецю також може реагувати з парою в реакції конверсії водяної пари, з утворенням діоксиду вуглецю і додаткового газоподібного водню.

Газифікацію можна використовувати як основний процес для одержання продуктів безпосередньо із попередньо обробленої сировини, наприклад, для подальшого

транспортування і/або продажу. Альтернативно або додатково, газифікацію можна використовувати як допоміжний процес для одержання палива для всієї системи переробки. Багатий воднем синтез-газ, який утворюється в процесі газифікації, можна спалювати, наприклад, для генерування електрики і/або технологічного тепла, яке може бути направлено

5 на застосування в інших частинах системи переробки. В результаті, загальна система переробки може бути, щонайменше частково, самозабезпечуваною. У процесі і/або після газифікації також можна одержати ряд інших продуктів, включаючи піролітичні масла і газоподібні речовини на основі вуглеводнів; їх можна розділяти і зберігати або транспортувати, якщо бажано.

10 Для газифікації попередньо обробленої сировини придатна множина різних камер для піролізу, включаючи камери для піролізу, описані в даному документі. Зокрема, системи реакторів з псевдозрідженим шаром, в яких попередньо оброблену сировину піддають флюїдизації в парі і кисні/повітрі, забезпечують відносно високу продуктивність і пряме виділення продуктів. Тверді вуглецеві залишки, які залишаються після газифікації в системі з

15 псевдозрідженим шаром (або в інших камерах для піролізу), можна спалювати для генерування додаткового технологічного тепла для запуску подальших реакцій газифікації. Синтез-газ можна перетворювати з використанням способу Фішера-Тропша, який являє собою каталізовану хімічну реакцію, в якій синтез-газ конвертується в рідкі спирти і вуглеводні. Найбільш поширені каталізatori основані на залізі і кобальті, хоч також використовують нікель і рутеній.

20 У альтернативному процесі замість хімічного каталізатора для конвертування синтез-газу можна використовувати біоплівку, з одержанням рідкого палива. Такий спосіб описаний Coskata, Inc. У способі Coskata можна використовувати будь-який з матеріалів біомаси, описаних в даному документі.

25 У деяких варіантах здійснення опромінення матеріалу біомаси, наприклад пучком частинок, таких як електрони, перед газифікацією, може знизити температуру газифікації, що приводить до меншої витрати енергії в процесі газифікації, і може привести до меншого утворення вуглецевих залишків і смол, приводячи до підвищеного виходу синтез-газу.

ПОДАЛЬША ПЕРЕРОБКА

Дистиляція

30 Після ферментації, одержані текучі середовища можна піддавати дистиляції з використанням, наприклад, "бражної колонії", для відділення етанолу і інших спиртів від більшої частини води і залишкових твердих речовин. Пара, що виходить з бражної колонії, може являти собою, наприклад, 35 мас. % етанол, і може подаватися в ректифікаційну колону. Практично азеотропну суміш (92,5 %) етанолу і води з ректифікаційної колонії можна очищати до чистого

35 (99,5 %) етанолу з використанням молекулярних сит парової фази. Осад бражних колон може бути направлений на перший ступінь триступеневого випарника. Зворотний холодильник ректифікаційної колонії може забезпечити тепло для цього першого ступеня. Після першого ступеня, тверді речовини можна відділяти з використанням центрифуги і сушити у обертовій сушарці. Частину (25 %) продукту з центрифуги можна повторно використовувати для

40 ферментації, і залишок може бути відправлений на другий і третій ступені випарника. Більша частина конденсату випарника може бути повернута в процес у вигляді досить чистого конденсату, де його невелика частина відділяється для обробки відпрацьованої води, щоб запобігти утворенню сполук з низькою температурою кипіння.

Обробка відпрацьованої води

45 Обробку відпрацьованої води використовують для мінімізації потреб в додатковій воді на установці шляхом переробки води для повторного застосування на установці. Обробка відпрацьованої води також може давати паливо (наприклад, відстій і біогаз), яке можна використовувати для підвищення загальної ефективності процесу продукції етанолу. Наприклад, як більш детально описано нижче, відстій і біогаз можна використовувати для

50 генерування пари і електрики, які можна використовувати в різних виробничих процесах.

Відпрацьовану воду спочатку прокачують через сито (наприклад, решітку), для видалення великих частинок, які збираються в сміттевий контейнер. У деяких варіантах здійснення великі частинки відправляють на сміттєві звалища. Додатково або альтернативно, великі частинки спалюють для генерування пари і/або електрики, як детально описано нижче. Як правило, відстань в решітці складає від 1/4 дюйма (0,6 см) до 1 дюйма (2,5 см) (наприклад, 1/2 дюйма (1,3 см)).

55

Потім відпрацьована вода стікає в ємність для зрівноваження, де концентрація органічних сполук у відпрацьованій воді зрівноважується протягом часу відстоювання. Як правило, час відстоювання складає від 8 годин до 36 годин (наприклад, 24 годин). У ємності розташований

60 змішувач для перемішування вмісту ємності. У деяких варіантах здійснення для перемішування

вмісту ємності використовують мішалки, розташовані по всій ємності. У певних варіантах здійснення мішалка по суті переміщує вміст ємності для зрівноваження, так щоб умови (наприклад, концентрація і температура відпрацьованої води) по всій ємності були одноманітними.

5 Перший насос перекачує воду від ємності для зрівноваження через рідинно-рідинний теплообмінник. Теплообмінник регулюється (наприклад, шляхом контролю швидкості потоку

10 текучого середовища через теплообмінник), так щоб відпрацьована вода, що виходить з теплообмінника, мала бажану температуру для анаеробної обробки. Наприклад, бажана температура для анаеробної обробки може складати від 40 до 60 °C.

Після виходу з теплообмінника, відпрацьована вода потрапляє в один або декілька

анаеробних реакторів. У деяких варіантах здійснення концентрація відстою в кожному

анаеробному реакторі є такою ж, як і загальна концентрація відстою у відпрацьованій воді. У

інших варіантах здійснення анаеробний реактор має більш високу концентрацію відстою, ніж

загальна концентрація відстою у відпрацьованій воді.

15 У кожний анаеробний реактор, що містить відпрацьовану воду, відмірюють живильний розчин, що містить азот і фосфор. Живильний розчин взаємодіє з відстоєм в анаеробному

реакторі з утворенням біогазу, який може містити 50 % метану і має теплоту згоряння

приблизно 12000 британських теплових одиниць, або Btu, на фунт (28000 кДж/кг). Біогаз

виходить з кожного анаеробного реактора через вентиляційний отвір і потрапляє в колектор, де

20 декілька потоків біогазу об'єднуються в єдиний потік. Компресор перекачує потік біогазу в паровий котел або двигун внутрішнього згоряння, як більш детально описано нижче. У деяких

варіантах здійснення компресор також перекачує єдиний потік біогазу через каталізатор

десульфуризації. Крім того або альтернативно, компресор може перекачувати єдиний потік

біогазу через седиментаційну пастку.

25 Другий насос перекачує анаеробний вихідний потік з анаеробних реакторів в один або декілька

аеробних реакторів (наприклад, ректорів для активного мулу). У кожному аеробному

реакторі розташований аератор для перемішування анаеробного вихідного потоку, відстою і

кисню (наприклад, кисню, що міститься в повітрі). У кожному аеробному реакторі окислення

клітинного матеріалу в анаеробному вихідному потоці приводить до продукції діоксиду вуглецю,

30 води і аміаку.

Аеробний вихідний потік переміщується (наприклад, за допомогою сили тяжіння) в

сепаратор, де від обробленої води відділяється відстій. Частина відстою повертається в один

або декілька аеробних реакторів для створення підвищеної концентрації відстою в аеробних

реакторах, тим самим сприяючи аеробному руйнуванню клітинного матеріалу у відпрацьованій

35 воді. Конвеєр видаляє надлишок відстою з сепаратора. Як більш детально описано нижче, надлишок відстою використовується як паливо для генерування пари і/або електрики.

Оброблена вода викачується з сепаратора у відстійник. Тверді речовини, дисперговані в

обробленій воді, осідають на дно відстійника і згодом видаляються. Після періоду відстоювання,

40 оброблену воду викачують з відстійника через фільтр для тонкого очищення для видалення яких-небудь додаткових твердих речовин, що залишаються у воді. У деяких варіантах

здійснення в оброблену воду додають хлор для знищення патогенних бактерій. У деяких

варіантах здійснення для подальшого очищення обробленої води використовують один або

декілька способів фізико-хімічної сепарації. Наприклад, оброблену воду можна прокачувати

через реактор для абсорбції вугіллям. Як інший приклад, оброблену воду можна прокачувати

45 через реактор зворотного осмосу.

У процесах, описаних в даному документі, коли в якому-небудь з процесів використовують

воду, вона може являти собою побутові стічні води, наприклад міські стічні води або фекальні

води. У деяких варіантах здійснення стічну або фекальну воду стерилізують перед

використанням. Стерилізацію можна проводити будь-яким бажаним способом, наприклад за

50 допомогою опромінення, парової або хімічної стерилізації.

Спалювання відходів

Продукція спирту з біомаси може приводити до утворення різних потоків побічних продуктів,

придатних для генерування пари і електрики для використання в інших частинах установки.

Наприклад, пару, генеровану при спалюванні потоків побічних продуктів, можна

55 використовувати в процесі дистиляції. Як інший приклад, електрику, генеровану спалюванням

потоків побічних продуктів, можна використовувати для живлення генераторів електронних

пучків і ультразвукових перетворювачів, використовуваних в попередній обробці.

Побічні продукти, використовувані для генерування пари і електрики, утворюються у

множині джерел протягом всього процесу. Наприклад, анаеробне розщеплення відпрацьованої

60 води дає біогаз з високим вмістом метану і невелику кількість стічної біомаси (відстою). Як

інший приклад, тверді речовини після дистиляції (наприклад, неконвертований лігнін, целюлоза і геміцелюлоза, що залишаються після попередньої обробки і основних процесів) можна використовувати як паливо.

Біогаз відводиться до двигуна внутрішнього згоряння, сполученого з електричним генератором, для генерування електрики. Наприклад, біогаз можна використовувати як джерело палива для двигуна на природному газі з електрозапалюванням. Як інший приклад, біогаз можна використовувати як джерело палива для двигуна на природному газі з прямим уприскуванням. Як інший приклад, біогаз можна використовувати як джерело палива для турбіни внутрішнього згоряння. Додатково або альтернативно, двигун внутрішнього згоряння може бути адаптований для комбінованої конфігурації для виробництва електричної і теплової енергії. Наприклад, скидне тепло від двигунів внутрішнього згоряння можна використовувати для забезпечення гарячої води або пари по всьому виробництву.

Відстій і тверді речовини після дистиляції спалюють для нагрівання води, що протікає через теплообмінник. У деяких варіантах здійснення вода, що протікає через теплообмінник, випарюється і перегрівається з утворенням пари. У певних варіантах здійснення пару використовують в реакторі для попередньої обробки і при теплообміні в процесах дистиляції і випарювання. Додатково або альтернативно, пара розширюється, живлячи багатоступеневу парову турбіну, сполучену з електричним генератором. Пара, що виходить з парової турбіни, конденсується охолоджувальною водою і повертається в теплообмінник для повторного нагрівання до пари. У деяких варіантах здійснення швидкість потоку води через теплообмінник контролюється для забезпечення заданого вироблення електрики з парової турбіни, сполученої з електричним генератором. Наприклад, в теплообмінник можна додавати воду, щоб забезпечити роботу парової турбіни вище порогових умов (наприклад, турбіна обертається досить швидко для обертання електричного генератора).

Хоч були описані деякі варіанти здійснення, можливі інші варіанти здійснення.

Як приклад, хоч біогаз описаний, як такий, що відводиться в двигун внутрішнього згоряння, сполучений з електричним генератором, в певних варіантах здійснення біогаз можна пропускати через установку для риформінгу палива для продукції водню. Потім водень перетворюється в електрику за допомогою паливного елемента.

Як інший приклад, хоч біогаз описаний як такий, що спалюється окремо від відстою і твердих речовин після дистиляції, в певних варіантах здійснення всі стічні побічні продукти можна спалювати разом з утворенням пари.

ПРОДУКТИ/СПІВПРОДУКТИ

Спирти

Продукований спирт може являти собою моногідроксиспирт, наприклад етанол, або полігідроксиспирт, наприклад етиленгліколь або гліцерин. Приклади спиртів, які можуть продукуватися, включають метанол, етанол, пропанол, ізопропанол, бутанол, наприклад n-, втор- або трет-бутанол, етиленгліколь, пропіленгліколь, 1,4-бутандіол, гліцерин або суміші таких спиртів.

Кожний зі спиртів, продукований на установці, має комерційну цінність як промислова сировина. Наприклад, етанол можна використовувати для виготовлення лаків і віддушок. Як інший приклад, метанол можна використовувати як розчинник, використовуваний у вигляді компонента в рідині склоочищувача. Як інший приклад, бутанол можна використовувати в пластифікаторах, смолах, глазури і гальмових рідинах.

Біоетанол, продукований на установці, є цінним як інгредієнт, використовуваний в харчовій промисловості і виробництві напоїв. Наприклад, етанол, продукований на установці, можна очищати до міри харчового спирту і використовувати у вигляді основного інгредієнта в алкогольних напоях.

Біоетанол, продукований на установці, також має комерційну цінність як транспортне паливо. Застосування етанолу як транспортного палива може бути здійснене з відносно невеликим вкладенням капіталу від виробників і власників двигунів з електрозапалюванням (наприклад, зміна регулювання впорскування, співвідношення палива до повітря і компоненти системи впорскування палива). Багато які виробники автомобілів на даний час пропонують автомобілі на гнучкому паливі, здатні працювати на сумішах етанол/бензин, що містять аж до 85 % етанолу по об'єму (наприклад, стандартне обладнання на Chevy Tahoe 4 × 4).

Біоетанол, продукований на даній установці, можна використовувати як паливо для двигунів для поліпшення екологічних і економічних умов за межами установки. Наприклад, етанол, продукований на даній установці і використовуваний як паливо, може знизити викиди парникових газів з антропогенних джерел (наприклад, транспортних джерел). Як інший приклад,

етанол, продукований на даній установці і використовуваний як паливо для двигунів, також може замінити споживаний бензин, очищений з нафти.

Біоетанол має більш високе октанове число, ніж загальноприйнятий бензин, і, таким чином, його можна використовувати для поліпшення робочих характеристик (наприклад, для забезпечення більш високих мір стиснення) двигунів з електрозапалюванням. Наприклад, невеликі кількості (наприклад, 10 об. %) етанолу можна змішувати з бензином, щоб він діяв як добавка, що підвищує октанове число, до палива, використовуваного в двигунах з електрозапалюванням. Як інший приклад, з бензином можна змішувати більш високі кількості (наприклад, 85 об. %) етанолу для подальшого збільшення октанового числа і заміни великих об'ємів бензину.

Стратегії біоетанолу розглянуті, наприклад, DiPardo в Journal of Outlook for Biomass Ethanol Production and Demand (EIA Forecasts), 2002; Sheehan в Biotechnology Progress, 15:8179, 1999; Martin в Enzyme Microbes Technology, 31: 274, 2002; Greer в BioCycle, 61-65, April 2005; Lynd в Microbiology and Molecular Biology Reviews, 66:3, 506-577, 2002; Ljungdahl et al., в патенті США № 4292406; і Bellamy, в патенті США № 4094742.

Органічні кислоти

Продуковані органічні кислоти можуть включати монокарбонові кислоти або полікарбонові кислоти. Приклади органічних кислот включають мурашину кислоту, оцтову кислоту, пропіонову кислоту, масляну кислоту, валеріанову кислоту, капронову кислоту, пальмітинову кислоту, стеаринову кислоту, щавлеву кислоту, малонову кислоту, янтарну кислоту, глутарову кислоту, олеїнову кислоту, лінолеву кислоту, гліколеву кислоту, молочну кислоту, γ -гідроксимасляну кислоту або суміші цих кислот.

Співпродукти

Лігніновий залишок

Як описано вище, лігніновмісні залишки після процесів основної і попередньої обробки мають цінність як паливо високої/середньої енергії і їх можна використовувати для генерування енергії і пари для використання у виробничих процесах. Однак такі лігнінові залишки являють собою новий тип твердого палива, і існує невелика потреба в ньому поза межами установки, і вартість їх сушіння для транспортування приводить тільки до зниження їх потенційної цінності. У деяких випадках, газифікація залишків лігніну може перетворювати їх в більш високоцінний продукт з меншими витратами.

Інші співпродукти

Клітинний матеріал, фурфурол і оцтова кислота ідентифіковані як потенційні співпродукти обладнання для переробки біомаси в паливо. Інтерстиціальний клітинний матеріал може бути цінним, однак він може вимагати значного очищення. Ринки збуту фурфуролу і оцтової кислоти є актуальними, хоч мало ймовірно, що вони є досить великими для того, щоб поглинути продукцію повністю комерційної промисловості переробки лігноцелюлози в етанол.

ПРИКЛАДИ

Представлені нижче приклади призначені для ілюстрації і не обмежують суті даного винаходу.

Приклад 1 - Одержання волокнистого матеріалу з паперу з багатошаровим покриттям

Стапель, масою 1500 фунтів (680 кг), з чистих картонних коробок для соку об'ємом півгалона (1,9 л), виготовлений з білого крафт-картону без друку, що має об'ємну густину 20 фунт/фут³ (0,32 г/см³), одержували від International Paper. Кожну картонну коробку складали до плоского стану і потім подавали в пристрій для подрібнення 3 hp Flinch Vaughn зі швидкістю приблизно від 15 до 20 фунтів на годину (6,8-9,1 кг/год.). Пристрій для подрібнення був обладнаний двома 12-дюймовими (30-см) обертовими лезами, двома фіксованими лезами і 0,30-дюймовим (0,8-см) розвантажувальним ситом. Відстань між обертовими і фіксованими лезами встановлювали на 0,10 дюйма (0,25 см). Матеріал, що виходить з пристрою для подрібнення, нагадував конфетті з шириною від 0,1 дюйма (0,25 см) до 0,5 дюйма (1,3 см), довжиною від 0,25 дюйма (0,6 см) до 1 дюйма (2,5 см) і товщиною, еквівалентною товщині вихідного матеріалу (приблизно 0,075 дюйма (0,2 см)).

Схожий на конфетті матеріал подавали в різальний пристрій з обертовим ножом Munson, модель SC30. Модель SC30 обладнана чотирма обертовими лезами, чотирма фіксованими лезами і розвантажувальним ситом, що має отвори 1/8 дюйма (0,32 см). Зазор між обертовими і фіксованими лезами встановлювали приблизно на 0,020 дюйма (0,05 см). Різальний пристрій з обертовим ножом дробив схожі на конфетті фрагменти вістрями леза, розриваючи фрагменти і вивільняючи волокнистий матеріал зі швидкістю приблизно один фунт в годину (454 грами на годину). Волокнистий матеріал мав площу поверхні BET $0,9748 \pm 0,0167$ м²/г, пористість 89,0437 % і об'ємну густину (при 0,53 фунт/кв. дюйм абс. (3,7 кПа)) 0,1260 г/мл. Середня

довжина волокон становила 1,141 мм, і середня ширина волокон становила 0,027 мм, даючи середнє L/D 42:1. Знімок, одержаний за допомогою скануючого електронного мікроскопа при збільшенні 25×, волокнистого матеріалу поданий на фіг. 28.

Приклад 2 - Одержання волокнистого матеріалу з відбіленого крафт-картону

5 Стапель, масою 1500 фунтів (680 кг), з чистого відбіленого крафт-картону, що має об'ємну густину 30 фунт/фут³ (0,48 г/см³), одержували від International Paper. Матеріал складали до плоского стану і потім подавали в пристрій для подрібнення 3 hr Flinch Vaughn зі швидкістю приблизно від 15 до 20 фунтів на годину (6,8-9,1 кг/год.). Пристрій для подрібнення був обладнаний двома 12-дюймовими (30-см) обертовими лезами, двома фіксованими лезами і 10 0,30-дюймовим (0,8-см) розвантажувальним ситом. Відстань між обертовими і фіксованими лезами встановлювали на 0,10 дюйма (0,25 см). Матеріал, що виходить з пристрою для подрібнення, нагадував конфетті з шириною від 0,1 дюйма (0,25 см) до 0,5 дюйма (1,3 см), довжиною від 0,25 дюйма (0,6 см) до 1 дюйма (2,5 см) і товщиною, еквівалентною товщині вихідного матеріалу (приблизно 0,075 дюйма (0,2 см)). Схожий на конфетті матеріал подавали в 15 різальний пристрій з обертовим ножом Munson, модель SC30. Модель SC30 обладнана чотирма обертовими лезами, чотирма фіксованими лезами і розвантажувальним ситом, що має отвори 1/8 дюйма (0,32 см). Зазор між обертовими і фіксованими лезами встановлювали приблизно на 0,020 дюйма (0,05 см). Різальний пристрій з обертовим ножом дробив схожі на конфетті фрагменти вістрями леза, розриваючи фрагменти і вивільняючи волокнистий матеріал 20 зі швидкістю приблизно один фунт на годину (454 грами на годину). Волокнистий матеріал мав площу поверхні BET 1,1316±0,0103 м²/г, пористість 88,3285 % і об'ємну густину (при 0,53 фунт/кв. дюйм абс. (3,7 кПа)) 0,1497 г/мл. Середня довжина волокон становила 1,063 мм, і середня ширина волокон становила 0,0245 мм, даючи середнє L/D 43:1. Знімок, одержаний за допомогою скануючого електронного мікроскопа при збільшенні 25×, волокнистого матеріалу 25 поданий на фіг. 29.

Приклад 3 - Одержання двічі роздробленого волокнистого матеріалу з відбіленого крафт-картону

Стапель, масою 1500 фунтів (680 кг), з чистого відбіленого крафт-картону, що має об'ємну густину 30 фунт/фут³ (0,48 г/см³), одержували від International Paper. Матеріал складали до 30 плоского стану і потім подавали в пристрій для подрібнення 3 hr Flinch Vaughn зі швидкістю приблизно від 15 до 20 фунтів на годину (6,8-9,1 кг/год.). Пристрій для подрібнення був обладнаний двома 12-дюймовими (30-см) обертовими лезами, двома фіксованими лезами і 0,30-дюймовим (0,8-см) розвантажувальним ситом. Відстань між обертовими і фіксованими лезами встановлювали на 0,10 дюйма (0,25 см). Матеріал, що виходить з пристрою для 35 подрібнення, нагадував конфетті (див. вище). Схожий на конфетті матеріал подавали в різальний пристрій з обертовим ножом Munson, модель SC30. Розвантажувальне сито мало отвори 1/16 дюйма (0,16 см). Зазор між і фіксованими обертовими лезами встановлювали приблизно на 0,020 дюйма (0,05 см). Різальний пристрій з обертовим ножом дробив схожі на конфетті фрагменти вістрями леза, розриваючи фрагменти і вивільняючи волокнистий матеріал 40 зі швидкістю приблизно один фунт на годину (454 грами на годину). Матеріал, одержаний після першого дроблення, знов подавали в ту ж саму описану вище установку і знов дробили. Одержаний волокнистий матеріал мав площу поверхні BET 1,4408±0,0156 м²/г, пористість 90,8998 % і об'ємну густину (при 0,53 фунт/кв. дюйм абс. (3,7 кПа)) 0,1298 г/мл. Середня довжина волокон становила 0,891 мм, і середня ширина волокон становила 0,026 мм, даючи 45 середнє L/D 34:1. Знімок, одержаний за допомогою скануючого електронного мікроскопа при збільшенні 25×, волокнистого матеріалу поданий на фіг. 30.

Приклад 4 - Одержання тричі роздробленого волокнистого матеріалу з відбіленого крафт-картону

Стапель, масою 1500 фунтів (680 кг), з чистого відбіленого крафт-картону, що має об'ємну 50 густину 30 фунт/фут³ (0,48 г/см³), одержували від International Paper. Матеріал складали до плоского стану і потім подавали в пристрій для подрібнення 3 hr Flinch Vaughn зі швидкістю приблизно від 15 до 20 фунтів на годину (6,8-9,1 кг/год.). Пристрій для подрібнення був обладнаний двома 12-дюймовими (30-см) обертовими лезами, двома фіксованими лезами і 55 0,30-дюймовим (0,8-см) розвантажувальним ситом. Відстань між обертовими і фіксованими лезами встановлювали на 0,10 дюйма (0,25 см). Матеріал, що виходить з пристрою для подрібнення, нагадував конфетті (див. вище). Схожий на конфетті матеріал подавали в різальний пристрій з обертовим ножом Munson, модель SC30. Розвантажувальне сито мало отвори 1/8 дюйма (0,32 см). Зазор між і фіксованими обертовими лезами встановлювали 60 приблизно на 0,020 дюйма (0,05 см). Різальний пристрій з обертовим ножом дробив схожі на конфетті фрагменти кряями лез. Матеріал, одержаний після першого дроблення, знов подавали

в ту ж саму описану вище установку, і сито замінювали ситом з отворами 1/16 дюйма (0,16 см). Матеріал дробили. Матеріал, одержаний після другого дроблення, знов подавали в ту ж саму описану вище установку, і сито замінювали ситом з отворами 1/32 дюйма (0,08 см). Цей матеріал дробили. Одержаний волокнистий матеріал мав площу поверхні BET I, $6897 \pm 0,0155$ м²/г, пористість 87,7163 % і об'ємну густину (при 0,53 фунт/кв. дюйм абс. (3,7 кПа)) 0,1448 г/мл. Середня довжина волокон становила 0,824 мм, і середня ширина волокон становила 0,0262 мм, даючи середнє L/D 32:1. Знімок, одержаний за допомогою скануючого електронного мікроскопа при збільшенні 25х, волокнистого матеріалу поданий на фіг. 31.

Приклад 5 - Одержання ущільненого волокнистого матеріалу з підбіленого крафт-паперу без додавання зв'язуючої речовини

Волокнистий матеріал одержували згідно з прикладом 2. Приблизно 1 фунтом (454 г) води оббризувати кожні 10 фунтів (4540 г) волокнистого матеріалу. Волокнистий матеріал ущільнювали з використанням преса для гранулювання California Pellet Mill 1100, діючого при 75 °C. Одержували гранули, що мають об'ємну густину в діапазоні приблизно від 7 фунт/фут³ (0,11 г/см³) до приблизно 15 фунт/фут³ (0,24 г/см³).

Приклад 6 - Одержання ущільненого волокнистого матеріалу з відбіленого крафт-картону зі зв'язуючою речовиною

Волокнистий матеріал одержували згідно з прикладом 2.

Приготовляли вихідний розчин POLYOX™ WSR N10 (поліоксіетилен) у воді в концентрації 2 мас. %.

Приблизно 1 фунтом (454 г) води оббризували кожні 10 фунтів (4540 г) волокнистого матеріалу. Волокнистий матеріал ущільнювали з використанням преса для гранулювання California Pellet Mill 1100, діючого при 75 °C. Одержували гранули, що мають об'ємну густину в діапазоні приблизно від 15 фунт/фут³ (0,24 г/см³) до приблизно 40 фунт/фут³ (0,64 г/см³).

Приклад 7 - Зменшення молекулярної маси целюлози у волокнистому крафт-папері гамма-випромінюванням при мінімальному окисленні

Волокнистий матеріал одержували згідно з прикладом 4. Волокнистий крафт-папір ущільнювали згідно з прикладом 5.

Ущільнені гранули поміщали в скляну ампулу, що має максимальну місткість 250 мл. Скляну ампулу вакуумували під високим вакуумом (10⁻⁵ тор) протягом 30 хвилин і потім зворотно заповнювали газоподібним аргоном. Ампулу запаювали в атмосфері аргону. Гранули в ампулі опромінювали гамма-випромінюванням протягом приблизно 3 годин при рівні дози приблизно 1 Мрад на годину, з одержанням опроміненого матеріалу, в якому целюлоза мала більш низьку молекулярну масу, ніж в вихідному матеріалі волокнистого крафт-паперу.

Приклад 8 - Зменшення молекулярної маси целюлози у волокнистому крафт-папері гамма-випромінюванням при максимальному окисленні

Волокнистий матеріал одержували згідно з прикладом 4. Волокнистий крафт-папір ущільнювали згідно з прикладом 5.

Ущільнені гранули поміщали в скляну ампулу, що має максимальну місткість 250 мл. Скляну ампулу запаювали в атмосфері повітря. Гранули в ампулі опромінювали гамма-випромінюванням протягом приблизно 3 годин при рівні дози приблизно 1 Мрад на годину, з одержанням опроміненого матеріалу, в якому целюлоза мала більш низьку молекулярну масу, ніж в вихідному матеріалі волокнистого крафт-паперу.

Приклад 9 - Способи визначення молекулярної маси целюлозних і лігноцелюлозних матеріалів за допомогою гель-проникної хроматографії

Целюлозні і лігноцелюлозні матеріали для аналізу обробляли згідно з прикладом 4. Матеріали зразків, представлені в наступних таблицях, включають крафт-папір (P), пшеничну соломку (WS), люцерну (A) і просо (SG). Число "132" в ID зразка стосується розміру частинок матеріалу після дроблення через сито з отворами 1/32 дюйма (0,08 см). Число після дефіса стосується дозування радіаційного випромінювання (Мрад) і "US" стосується ультразвукової обробки. Наприклад, ID зразка "P132-10" стосується крафт-паперу, який піддавали дробленню до розміру частинок калібру 132 і опромінювали дозою 10 Мрад.

Таблиця 1

Пікова середня молекулярна маса опроміненого крафт-паперу

Джерело зразка	ID зразка	Дозування ¹ (Мрад)	Ультразвук ²	Середня ММ ± стандартне відхилення
Крафт-папір	P132	0	Hi	32853±10006
	P132-10	10	"	61398±2468**
	P132-100	100	"	8444±580
	P132-181	181	"	6668±77
	P132-US	0	Так	3095±1013

**Низькі дози опромінення, мабуть, підвищують молекулярну масу деяких матеріалів.

¹Рівень дозування = 1 Мрад/год.²Обробка протягом 30 хвилин ультразвуком 20 кГц з використанням рупора 1000 Вт в умовах рециркуляції, де матеріал диспергований у воді.

Таблиця 2

Пікова середня молекулярна маса опромінених матеріалів

ID зразка	№ піка	Дозування ¹ (Мрад)	Ультразвук ²	Середня ММ ± стандартне відхилення
WS132	1	0	Hi	1407411±175191
	2	"	"	39145±3425
	3	"	"	2886±177
WS132-10*	1	10	"	26040±3240
WS132-100*	1	100	"	23620±453
A132	1	0	"	1604886±151701
	2	"	"	37525±3751
	3	"	"	2853±490
A132-10*	1	10	"	50853±1665
	2	"	"	2461±17
A132-100*	1	100	"	38291±2235
	2	"	"	2487±15
SG132	1	0	"	1557360±83693
	2	"	"	42594±4414
	3	"	"	3268±249
SG132-10*	1	1-	"	60888±9131
SG132-100*	1	100	"	22345±3797
SG132-10-US	1	10	Так	86086±43518
	2	"	"	2247±468
SG132-100-US	1	10	"	4696±1465

*Піки об'єднуються після обробки.

**Низькі дози опромінення, мабуть, підвищують молекулярну масу деяких матеріалів.

¹Рівень дозування = 1 Мрад/год.²Обробка протягом 30 хвилин ультразвуком 20 кГц з використанням рупора 1000 Вт в умовах рециркуляції, де матеріал диспергований у воді.

- 5 Гель-проникну хроматографію (GPC) використовують для визначення розподілу молекулярної маси полімерів. У ході аналізу GPC, розчин зразка полімеру пропускають через колонну, заповнену пористим гелем, що вловлює невеликі молекули. Зразок розділяється на основі розміру молекул, причому більш великі молекули елюються швидше молекул менших розмірів. Час утримання кожного компонента найчастіше визначають за допомогою індексу рефракції (RI), розсіювання світла при випаровуванні (ELS) або ультрафіолетового випромінювання (UV) і порівнюють з калібрувальною кривою. Потім одержані дані
- 10 використовують для обчислення розподілу молекулярної маси для зразка.

Розподіл молекулярної маси використовують для характеристики синтетичних полімерів замість індивідуальної молекулярної маси. Для характеристики такого розподілу використовують статистичні середні значення. Найбільш поширеним з цих середніх значень є "середньочислова молекулярна маса" (M_n) і "середньозважена молекулярна маса" (M_w). Способи обчислення цих величин описані в даній галузі, наприклад, в прикладі 9 WO 2008/073186.

Індекс полідисперсності або PI визначають як відношення M_w/M_n . Чим більш високим є PI, тим більш широким або більш дисперсним є розподіл. Найбільш низьке значення, яке може мати PI, становить 1. Воно відповідає монодисперсному зразку, тобто полімеру, в якому всі молекули в розподілі мають однакову молекулярну масу. Пікове значення молекулярної маси (M_p) є іншою описовою ознакою, що визначається як мода розподілу молекулярної маси. Воно означає молекулярну масу, яка найбільш поширена в розподілі. Ця величина також дає представлення про розподіл молекулярної маси.

Більшість вимірювань GPC проводили відносно різних стандартів полімерів. Точність результатів залежить від того, наскільки близько характеристики аналізованого полімеру збігаються з характеристиками використовуваного стандарту. Очікувана помилка відтворюваності між різними серіями визначень, каліброваними по окремої, становила приблизно 5-10 % і є характерною для обмеженої точності визначень GPC. Таким чином, результати GPC є найбільш придатними, коли проводять порівняння між розподілами молекулярної маси різних зразків в ході однієї серії визначень.

Для лігноцелюлозних зразків перед аналізом GPC була потрібна підготовка. Спочатку приготувляли насичений розчин (8,4 мас. %) хлориду літію (LiCl) в диметилацетаміді (DMAc). Приблизно 100 мг кожного зразка додавали приблизно до 10 г свіжоприготованого насиченого розчину LiCl/DMAc, і кожну суміш нагрівали приблизно до 150-170 °C при перемішуванні протягом 1 години. Одержані розчини мали колір, головним чином, від ясно-жовтого до темно-жовтого. Температуру розчинів знижували приблизно до 100 °C і розчини нагрівали протягом додаткових 2 годин. Потім температуру розчинів знижували приблизно до 50 °C і розчин кожного зразка нагрівали протягом приблизно від 48 до 60 годин. Потрібно зазначити, що зразки, опромінені при 100 Мрад, легше солюбілізувалися в порівнянні з їх необробленими аналогами. Крім того, роздроблені зразки (позначені числом 132) мали трохи більш низьку середню молекулярну масу в порівнянні з ненарізаними зразками.

Одержані розчини зразків розбавляли 1:1 з використанням DMAc як розчинника і фільтрували через 0,45-мкм фільтр PTFE. Потім відфільтровані розчини зразків аналізували за допомогою GPC. Пікова середня молекулярна маса (M_p) зразків, при визначенні гел'проникною хроматографією (GPC), узагальнено представлена в таблицях 1 і 2. Кожний зразок приготувляли в двох повторях, і кожний препарат зразка аналізували в двох паралелях (дві ін'єкції), усього з чотирма ін'єкціями на зразок. Для одержання калібрувальної кривої для шкали молекулярної маси приблизно від 580 до 750000 Дальтон використовували полістирольні стандарти PS1A і PS1B EasiCal.

Таблиця 3

Умови аналізу GPC

Пристрій	Waters Alliance GPC 2000 Plgel 10 мк Mixed-B
Колонки (3)	S/N: 10M-MB-148-83; 10M-MB-148-84; 10M-MB-174-129
Рухома фаза (розчинник)	0,5 % LiCl в DMAc (1,0 мл/хв.)
Температура колонки/детектора	70 °C
Температура інжектора	70 °C
Розмір петлі зразка	323,5 мкл

Приклад 10 - Визначення кристалічності опроміненого матеріалу за допомогою рентгенодифракції

Рентгенодифракція (XRD) являє собою спосіб, за допомогою якого кристалічний зразок опромінюють моноенергетичними рентгенівськими променями. Реєструють взаємодію структури решіток зразка з цими рентгенівськими променями, і вона дає інформацію про кристалічну структуру, що піддається опроміненню. Одержаний характерний "відбиток" дозволяє ідентифікацію кристалічних сполук, присутніх в зразку. З використанням аналізу відповідності по всьому патерну (the Rietvelt Refinement), можна проводити кількісні аналізи зразків, що містять більше однієї кристалічної сполуки.

Таблиця 4

Дані XRD, що включають розмір домену і % кристалічності

ID зразка	Розмір домену (Å)	% Кристалічності
P132	55	55
P132-10	46	58
P132-100	50	55
P132-181	48	52
P132-US	26	40
A132	28	42
A132-10	26	40
A132-100	28	35
WS132	30	36
WS132-10	27	37
WS132-100	30	41
SG132	29	40
SG132-10	28	38
SG132-100	28	37
SG132-10-US	25	42
SG132-100-US	21	34

Кожний зразок поміщали на тримач з нульовим фоном і поміщали в дифрактометр Phillips PW1800, що використовує радіаційне випромінювання Cu. Потім проводили сканування в діапазоні від 5° до 50° з розміром кроку 0,05° і часом підрахунку 2 години в кожному випадку.

Після одержання дифрактограм, ідентифікували фази за допомогою Powder Diffraction File, опублікованого International Centre for Diffraction Data. У всіх зразках ідентифікована кристалічна фаза являла собою целюлозу - Іа, яка має триклинну структуру.

Відмітними ознаками для 20 зразків є ширина піка, яка пов'язана з розміром кристалічного домену. Експериментальну ширину піка використовували для обчислення розміру домену і процентної кристалічності, які представлені в таблиці 4.

Процент кристалічності (X_c %) визначають як відношення площі для кристалічної фази до загальної площі під піками рентгенодифракції

$$X_c \% = \frac{A_c}{\{A_a + A_c\}} \times 100\%$$

де

A_c = площа для кристалічної фази,

A_a = площа для аморфної фази,

X_c = процент кристалічності.

Для визначення процентної кристалічності кожного зразка, було необхідно спочатку визначити кількість аморфної фази. Це проводять шляхом оцінки площі кожної дифрактограми, яка може бути віднесена до кристалічної фази (яка відображається більш гострими піками) і некристалічної фази (яка відображається широкими горбами під графіком і має центр при 22° і 38°).

Для мінімізації помилки в цих обчисленнях внаслідок широких кристалічних піків, а також високої інтенсивності фону використовували систематичний процес. По-перше, застосовували лінійний фон і потім віднімали його. По-друге, кожний з двох гаусових піків з центром при 22° і 38° з шириною 10-12° приводили у відповідність з горбами під кристалічними піками. По-третє, визначали площу під двома широкими гаусовими піками і іншої частини графіка. Нарешті, обчислювали процентну кристалічність шляхом ділення площі під кристалічним піком на загальну інтенсивність (після віднімання фону). Розмір домену і % кристалічність зразків при визначенні шляхом рентгенодифракції (XRD) представлені в таблиці 4.

Приклад 11 - Аналіз опромінених матеріалів шляхом порометрії

Ртутний аналіз розміру пор і об'єму пор (таблиця 5) оснований на пропусканні ртуті (незмочувальною рідини) в пористу структуру при суворо контрольованому тиску. Оскільки

ртуть не змочує більшість речовин і не проникне в пори мимовільно внаслідок капілярної дії, її необхідно заганяти в порожнини зразка з використанням зовнішнього тиску. Тиск, необхідний для заповнення порожнин, зворотно пропорційний розміру пор. Для заповнення великих порожнин потрібна тільки невелика величина сили або тиску, в той час як для заповнення дуже
5 маленьких пор потрібний значно більш високий тиск.

Таблиця 5

	*** об'єм (мл/г)	площа пор (м ² /г)	діаметр пор (об'єм) (мкм)	діаметр пор (площа) (мкм)	діаметр пор (4В/А) (мкм)	густина при 0,50 фунт./кв. дюйм. абс. (3,45 кПа) (г/мл)	*** густина (г/мл)
	6,0594	1,228	36,2250	13,7278	19,7415	0,1448	1,1785
	5,5436	1,211	46,3463	4,5646	18,3106	0,1614	1,5355
	5,3985	0,998	34,5235	18,2005	21,6422	0,1612	1,2413
	3,2866	0,868	25,3448	12,2410	15,1509	0,2497	1,3916
	6,0005	14,787	98,3459	0,0055	1,6231	0,1404	0,8894
	2,0037	11,759	64,6308	0,0113	0,6816	0,3683	1,4058
	1,9514	10,326	53,2706	0,0105	0,7560	0,3768	1,4231
	1,9394	10,205	43,8966	0,0118	0,7602	0,3760	1,3889
	2,5267	8,265	57,6958	0,0141	1,2229	0,3119	1,4708
	2,1414	8,643	26,4666	0,0103	0,9910	0,3457	1,3315
	2,5142	10,766	32,7118	0,0098	0,9342	0,3077	1,3590
US	4,4043	1,722	71,5734	1,1016	10,2319	0,1930	1,2883
-US	4,9665	7,358	24,8462	0,0089	2,6998	0,1695	1,0731
	2,9920	5,447	76,3675	0,0516	2,1971	0,2773	1,6279
	3,1138	2,901	57,4727	0,3630	4,2940	0,2763	1,9808
)	3,2077	3,114	52,3284	0,2876	4,1199	0,2599	1,5611

AutoPore 9520 може досягати максимального тиску 414 МПа або 60000 фунт/кв. дюйм абс. У ньому є чотири станції низького тиску для приготування зразка і збирання даних про макропори при 0,2 фунт/кв. дюйм абс. (1,4 кПа) до 50 фунт/кв. дюйм абс. (345 кПа). У ньому є дві камери високого тиску, які збирають дані при 25 фунт/кв. дюйм абс. (172 кПа) до 60000 фунт/кв. дюйм абс. (414 МПа). Зразок поміщали в чашоподібний пристрій, званий пенетрометром, який сполучений зі скляним капілярним стрижнем з металевим покриттям. По мірі проникнення ртуті в порожнини в зразку і навколо нього, вона просувається вниз по капілярному стрижню. Втрата ртуті з капілярного стрижня приводить до зміни електроємності. Зміна електроємності в процесі експерименту конвертується в об'єм ртуті, виходячи з відомого об'єму стрижня використовуваного пенетрометра. Доступна множина пенетрометрів з різними розмірами чаші (зразка) і капілярів для адаптації до більшості розмірів і конфігурацій зразків. У таблиці 6, нижче, визначені ключові параметри, обчислювані для кожного зразка.

Таблиця 6

Визначення параметрів

Параметр	Опис
Загальний проникаючий об'єм	Загальний об'єм ртуті, проникаючої в ході експерименту. Він може включати інтерстиціальне заповнення між невеликими частинками, пористість зразка і об'єм стиснення зразка
Загальна площа пор	Загальний проникаючий об'єм, конвертований в площу, передбачаючи циліндричну форму пор
Серединний діаметр пор (об'єм)	Розмір на 50-му перцентилі графіка сукупного об'єму
Серединний діаметр пор (площа)	Розмір на 50-му перцентилі графіка сукупної площі
Середній діаметр пор	Загальний об'єм пор, ділений на загальну площу пор (4V/A)

Таблиця 6

Визначення параметрів

Параметр	Опис
Об'ємна густина	Маса зразка, ділена на повний об'єм. Повний об'єм визначається при тиску заповнення, як правило, 0,5 фунт./кв. дюйм абс. (3,45 кПа)
Уявна густина	Маса зразка, ділена на об'єм зразка, виміряний при найбільш високому тиску, як правило, 60000 фунт./кв. дюйм абс. (414 МПа)
Пористість	$(\text{Об'ємна густина} / \text{Уявна густина}) \times 100 \%$

Приклад 12 - Аналіз розміру частинок опромінених матеріалів

- Спосіб визначення розміру частинок за допомогою розсіювання світла оснований на теорії Мі (яка також охоплює теорію Фраунгофера). Теорія Мі передбачає взаємозв'язок інтенсивності і кута як функцію розміру сферичних розсіюючих частинок, при умові, що інші змінні системи відомі і підтримуються постійними. Цими змінними є довжина хвилі падаючого світла і відносний показник заломлення матеріалу зразка. Застосування теорії Мі дає детальну інформацію про розмір частинок. У таблиці 7 узагальнено представлений розмір частинок при використанні як параметрів серединного діаметра, середнього діаметра і модального діаметра.

Таблиця 7

Розмір частинок при розсіянні лазерного випромінювання (дисперсія сухого зразка)

ID зразка	Серединний діаметр (мкм)	Середній діаметр (мкм)	Модальний діаметр (мкм)
A132	380,695	418,778	442,258
A132-10	321,742	366,231	410,156
A132-100	301,786	348,633	444,169
SG132	369,400	411,790	455,508
SG132-10	278,793	325,497	426,717
SG132-100	242,757	298,686	390,097
WS132	407,335	445,618	467,978
WS132-10	194,237	226,604	297,941
WS132-100	201,975	236,037	307,304

- Розмір частинок визначали за допомогою розсіювання лазерного випромінювання (дисперсія сухого зразка), використовуючи Malvern Mastersizer 2000, з використанням наступних умов:

швидкість подачі: 35 %,
тиск диспергатора: 4 бар,
оптична модель: (2,610, 1,000i), 1,000.

- Відповідну кількість зразка подавали на вібраційний лоток. Швидкість подачі і тиск повітря коректували для забезпечення того, щоб частинки були належним чином дисперговані. Ключовим компонентом є вибір тиску повітря, який розбиває агрегати, але не порушує цілісність зразка. Необхідна кількість зразка варіює залежно від розміру частинок. Як правило, зразки з дрібними частинками вимагають меншої кількості матеріалу, ніж зразки з великими частинками.

- Приклад 13 - Аналіз площі поверхні опромінених матеріалів

- Площу поверхні кожного зразка аналізували з використанням системи Micromeritics ASAP 2420 Accelerated Area and Porosimetry System. Зразки приготували шляхом первинного дегазування протягом 16 годин при 40 °C. Далі, обчислювали вільний простір (як теплий, так і холодний) з гелієм і потім пробірку із зразком знову вакуумували для видалення гелію. Збирання даних починається після другого вакуумування і воно полягає у встановленні заданого тиску, який контролює, скільки газу дозовано в зразок. При кожному заданому тиску визначали і записували кількість адсорбованого газу і істинний тиск. Тиск всередині пробірки із зразком вимірювали за допомогою датчика тиску. Додаткові дози газу продовжували надходити

до досягнення заданого тиску і забезпечення зрівноваження. Кількість адсорбованого газу визначали підсумовуванням множини доз для зразка. Тиск і кількість визначають ізотерму адсорбції газу і їх використовують для обчислення ряду параметрів, включаючи площу поверхні BET (таблиця 8).

5

Таблиця 8

Узагальнене представлення площі поверхні по адсорбції газу

ID зразка		Одноточкова площа поверхні (м²/г)	Площа поверхні BET (м²/г)
P132	@P/Po=0,250387771	1,5253	1,6897
P132-10	@P/Po=0,239496722	1,0212	1,2782
PI32-100	@P/Po=0,240538100	1,0338	1,2622
P132-181	@P/Po=0,239166091	0,5102	0,6448
P132-US	@P/Po=0,217359072	1,0983	1,6793
A132	@P/Po=0,240040610	0,5400	0,7614
A132-10	@P/Po=0,211218936	0,5383	0,7212
A132-100	@P/Po=0,238791097	0,4258	0,5538
SG132	@P/Po=0,237989353	0,6359	0,8350
SG132-10	@P/Po=0,238576905	0,6794	0,8689
SG132-100	@P/Po=0,241960361	0,5518	0,7034
SG132-10-US	@P/Po=0,225692889	0,5693	0,7510
SG132-100-US	@P/Po=0,225935246	1,0983	1,4963
WS132	@P/Po=0,237823664	0,6582	0,8663
WS132-10	@P/Po=0,238612476	0,6191	0,7912
WS132-100	@P/Po=0,238398832	0,6255	0,8143

Модель BET для ізотерм являє собою широко використовувану теорію для обчислення питомої площі поверхні. Аналіз включає визначення ємності моношару поверхні зразка шляхом обчислення кількості, необхідної для покриття всієї поверхні одним щільно упакованим шаром криптоноу. Для визначення загальної площі поверхні ємність моношару множать на поперечну площу молекули пробного газу. Питома площа поверхні являє собою площу поверхні аліквоти зразка, ділену на масу зразка.

10

Приклад 14 - Визначення довжини волокон в опромінених матеріалах Тестування розподілу довжин волокон проводили в трьох паралелях на представлених зразках з використанням системи Techrap MorFi LB01. Середня довжина і ширина представлені в таблиці 9.

15

Таблиця 9

Узагальнене представлення даних по довжині і ширині лігноцелюлозних волокон

ID зразка	Арифметичне середнє значення (мм)	Середня довжина, зважена по довжині (мм)	Статистично скоректована середня довжина, зважена по довжині (мій)	Ширина (мікрметри) (мкм)
P132-10	0,484	0,615	0,773	24,7
P132-100	0,369	0,423	0,496	23,8
P132-181	0,312	0,342	0,392	24,4
A132-10	0,382	0,423	0,650	43,2
A132-100	0,362	0,435	0,592	29,9
SG132-10	0,328	0,363	0,521	44,0
SG132-100	0,325	0,351	0,466	43,8
WS132-10	0,353	0,381	0,565	44,7
WS132-100	0,354	0,371	0,536	45,4

Приклад 15 - Ультразвукова обробка опроміненого і неопроміненого проса

Просо дробили згідно з прикладом 4. Просо обробляли тільки ультразвуком або опроміненням гамма-променями в дозі 10 або 100 Мрад, з подальшою обробкою ультразвуком.

20

Одержані матеріали відповідають G132-BR (неопроміненому), G132-10-BR (10 Мрад і обробка ультразвуком) і G132-100-BR (100 Мрад і обробка ультразвуком), як показано в таблиці 1. Обробку ультразвуком проводили для кожного зразка протягом 30 хвилин з використанням ультразвуку частотою 20 кГц з рупора 1000 Вт в умовах рециркуляції. Кожен зразок диспергували у воді в концентрації приблизно 0,10 г/мл.

На фіг. 32 і 33 представлений пристрій, використовуваний для обробки ультразвуком. Пристрій 500 включає перетворювач 502, сполучений з бустером 504, що сполучається з рупором 506, виготовленим з титану або сплаву титану. Рупор, який має ізоляцію 510, виготовлену з VITON®, по його периметру на здійснюючій обробку стороні, утворює непроникне для рідини ущільнення з коміркою для переробки 508. Здійснююча обробку сторона рупора занурена в рідину, таку як вода, в якій диспергований зразок, що підлягає обробці ультразвуком. Моніторинг тиску в комірці проводять за допомогою датчика тиску 512. У робочому стані, кожен зразок просувається насосом 517 з ємності 516 через комірку для переробки і обробляється ультразвуком. Після обробки ультразвуком, зразок збирається в ємності 520. Процес може бути оборотним в тому, що вміст ємності 520 може бути відправлений через комірку для переробки і зібраний в ємності 516. Цей процес можна повторювати декілька разів доти, поки не буде досягнутий бажаний рівень переробки зразка.

Приклад 16 - Знімки, одержані за допомогою скануючого електронного мікроскопа, неопроміненого проса в порівнянні з опроміненим і опроміненим і обробленим ультразвуком просом

Зразки проса для знімків, одержуваних за допомогою скануючого електронного мікроскопа, наносили на вуглецеву стрічку і покривали розпиленням золота (70 секунд). Зображення одержували за допомогою скануючого електронного мікроскопа з польовою емісією JEOL 6500.

На фіг. 34 представлений знімок, одержаний за допомогою скануючого електронного мікроскопа при збільшенні 1000×, волокнистого матеріалу, одержаного дробленням проса на різальному пристрої з обертовим ножом і потім пропусканням роздробленого матеріалу через сито з отворами 1/32 дюйма (0,08 см).

На фіг. 35 і 36 представлені знімки, одержані за допомогою скануючого електронного мікроскопа при збільшенні 1000×, волокнистого матеріалу з фіг. 34 після опромінення гамма-променями дозою 10 Мрад і 100 Мрад, відповідно.

На фіг. 37 представлені знімки, одержані за допомогою скануючого електронного мікроскопа при збільшенні 1000×, волокнистого матеріалу з фіг. 34 після опромінення 10 Мрад і обробки ультразвуком.

На фіг. 38 представлені знімки, одержані за допомогою скануючого електронного мікроскопа при збільшенні 1000×, волокнистого матеріалу з фіг. 34 після опромінення 100 Мрад і обробки ультразвуком.

Приклад 17 - Інфрачервоний спектр опроміненого крафт-паперу в порівнянні з неопроміненим крафт-папером

Аналіз FT-IR проводили на Nicolet/Impact 400. Результати вказують на те, що всі зразки, представлені в таблиці 1, відповідають матеріалу на основі целюлози.

На фіг. 39 представлений інфрачервоний спектр крафт-картону, роздробленого згідно з прикладом 4, і на фіг. 40 представлений інфрачервоний спектр крафт-паперу з фіг. 39 після опромінення гамма-випромінюванням в дозі 100 Мрад. Опромінений зразок демонструє додатковий пік в області A (з центром приблизно на рівні 1730 см⁻¹), який не виявляється в неопроміненому матеріалі.

Приклад 18 - Комбінування попередньої обробки пучком електронів і ультразвуком

Просо використовували як сировину і дробили різальним пристроєм з обертовим ножом Munson на волокнистий матеріал. Потім волокнистий матеріал рівномірно розподіляли на відкритому лотку, виготовленому з олова, з площею більше 500 дюйм² (12,7 м). Волокнистий матеріал розподіляли таким чином, щоб він мав товщину приблизно 1-2 дюйми (2,5-5 см) у відкритому лотку. Волокнистий матеріал можна розподіляти в пластмасові мішки при більш низьких дозах опромінення (менше 10 Мрад) і залишати відкритим на металевому лотку при більш високих дозах опромінення.

Потім окремі зразки волокнистого матеріалу піддавали послідовним дозам опромінення пучком електронів для досягнення загальної дози 1, 2, 3, 5, 10, 50 і 100 Мрад. Деякі зразки підтримували в таких же умовах, що і інші зразки, але не опромінювали, щоб вони служили як контролю. Після охолодження опромінений волокнистий матеріал відправляли на подальшу переробку через пристрій для обробки ультразвуком.

Пристрій для обробки ультразвуком включає перетворювач, сполучений з бустером, що з'єднує рупор, виготовлений з титану або сплаву титану. Рупор, який має ізоляцію, виготовлену

з VITON®, по його периметру на його здійснюючій обробку стороні, утворює непроникне для рідини ущільнення з коміркою для переробки. Здійснююча обробку сторона рупора занурена в рідину, таку як вода, в якій диспергований зразок, що підлягає обробці ультразвуком. Моніторинг тиску в комірці проводять за допомогою датчика тиску. У робочому стані, кожний

5 зразок просувається насосом з ємності через комірку для переробки і обробляється ультразвуком.

Для приготування опроміненого волокнистого матеріалу для обробки ультразвуком, опромінений волокнистий матеріал витягували з будь-якого контейнера (наприклад, пластмасових мішків) і диспергували у воді в концентрації приблизно 0,10 г/мл. Обробку

10 ультразвуком проводили на кожному зразку протягом 30 хвилин з використанням ультразвуку з частотою 20 кГц з рупора 1000 Вт в умовах рециркуляції. Після обробки ультразвуком, опромінений волокнистий матеріал збирається в ємності. Цей процес може повторюватися множину разів до досягнення бажаного рівня переробки, виходячи з моніторингу структурних змін проса. Також, деякі опромінені зразки витримували в таких же умовах, що і інші зразки, але

15 не обробляли ультразвуком, щоб вони служили як контролі. Крім того, також як контролі виступають деякі зразки, які не опромінювали або не обробляли ультразвуком. Таким чином, деякі контролі не обробляють, деякі тільки опромінюють, а деякі тільки обробляють ультразвуком.

Приклад 19 - Тестування попередньо обробленої біомаси за допомогою мікроорганізмів

20 Конкретні лігноцелюлозні матеріали, попередньо оброблені, як описано в даному документі, аналізують відносно токсичності для поширених штамів дріжджів і бактерій, використовуваних в біопаливній промисловості для стадії ферментації при продукції етанолу. Крім того, досліджують вміст цукрів і сумісність з целюлазними ферментами для визначення ефективності процесу обробки. Тестування попередньо оброблених матеріалів проводять в дві фази таким

25 чином.

I. Токсичність і вміст цукрів

Токсичність попередньо оброблених трав і паперової сировини визначають в дріжджах *Saccharomyces cerevisiae* (винні дріжджі) і *Pichia stipitis* (ATCC 66278), а також в бактеріях *Zymomonas mobilis* (ATCC 31821) і *Clostridium thermocellum* (ATCC 31924). Для кожного з

30 організмів проводять дослідження росту для визначення оптимального часу інкубації і забору зразків.

Потім кожен сировину інкубують, в двох паралелях, з *S. cerevisiae*, *P. stipitis*, *Z. mobilis* і *C. thermocellum* в стандартному мікробіологічному середовищі для кожного організму. Для двох штамів дріжджів, *S. cerevisiae* і *P. Stipitis*, використовують бульйон YM. Для *Z. mobilis*

35 використовують середовище RM і для *C. thermocellum* використовують середовище CM4. Для порівняння використовують позитивний контроль, з додаванням чистого цукру, але без сировини. У процесі інкубації протягом 12-годинного періоду, одержують всього п'ять зразків в моменти часу 0, 3, 6, 9 і 12 годин і аналізують їх відносно життєздатності (підрахунок в чашках для *Z. mobilis* і прямий підрахунок для *S. cerevisiae*) і концентрації етанолу.

40 Вміст цукру в сировині визначають з використанням вискоєфективної рідинної хроматографії (ВЕРХ), з використанням колонки Shodex® sugar SP0810, або колонки Biorad Aminex® HPX-87P. Кожну сировину (приблизно 5 г) змішують з водою для оборотного осмосу (RO) протягом 1 години. Рідку частину суміші видаляють і аналізують відносно вмісту глюкози, галактози, ксилози, манози, арабінози і целобіози. Аналіз проводять згідно з протоколом

45 Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass з National Bioenergy Center.

II. Сумісність целюлази

Сировину тестують, в двох повторях, за допомогою комерційно доступного ферментного комплексу Accellerase® 1000, який містить комплекс ферментів, який відновлює лігноцелюлозну біомасу до ферментованих цукрів, при рекомендованій температурі і концентрації у флаконі

50 Erlenmeyer. Флакони інкубують при помірному струшуванні приблизно при 200 об./хв. протягом 12 годин. У ході цього періоду часу, одержують зразки кожні три години в моменти часу 0, 3, 6, 9 і 12 годин для визначення концентрації відновних цукрів (Hope and Dean, Biotech J., 1974, 144:403) в рідкій частині флаконів.

Приклад 20 - Продукція спирту з використанням попередньої обробки у вигляді опромінення обробки ультразвуком

На оптимальний розмір установок для конверсії біомаси впливають фактори, що включають економію за рахунок масштабу і типу і доступності біомаси, використовуваної як сировина. Збільшення розміру установки має тенденцію до підвищення економії за рахунок масштабу, асоційовану з виробничими процесами. Однак збільшення розміру установки також має

60 тенденцію до збільшення витрат (наприклад, витрат на транспортування) на одиницю сировини

біомаси. Дослідження, в яких аналізуються ці фактори, вказують на те, що прийнятний розмір установок по конверсії біомаси може знаходитися в діапазоні від 2000 до 10000 тонн сухої маси сировини біомаси на добу. Установа, описана нижче, масштабована для переробки 2000 тонн сухої сировини біомаси на добу.

5 На фіг. 41 представлена технологічна схема системи для конверсії біомаси, адаптованої для переробки проса. Підсистема підготовки вихідного матеріалу переробляє сиру сировину біомаси для видалення чужорідних об'єктів і забезпечує частинки постійного розміру для подальшої переробки. Підсистема для попередньої обробки змінює молекулярну структуру (наприклад, знижує середню молекулярну масу і кристалічність) сировини біомаси за допомогою опромінення сировини біомаси, змішування опроміненої сировини біомаси з водою з утворенням суспензії і застосування ультразвукової енергії до суспензії. Опромінення і обробка ультразвуком перетворюють целюлозний і лігноцелюлозний компоненти сировини біомаси в матеріали, що піддаються ферментації. Підсистема основної переробки ферментує глюкозу і інші низькомолекулярні цукри, присутні після попередньої обробки, з утворенням спиртів.

15 Приклад 21 - Переробка столового цукру (сахарози) пучком електронів

Сахарозу обробляли пучком електронів з використанням дугоподібного прискорювача з незагасаючими хвилями Rhodotron® TT200, що доставляє електрони з енергією 5 MeV при вихідній потужності 80 кВт. У таблиці нижче описані номінальні параметри для TT200. Номінальні дози (в Мрад) і істинні дози (в кГр), що доставляються до зразків, також наведені нижче.

Таблиця 10

Параметри Rhodotron® TT 200

Пучок	
Генерований пучок	прискорені електрони
Енергія пучка	номінал (максимум): 10 MeV (+0 keV-250 keV)
Розсіювання енергії при 10 MeV	повна ширина на рівні півмаксимуму (FWHM) 300 keV
Потужність пучка при 10 MeV	гарантований робочий діапазон від 1 до 80 кВт
Споживання енергії	
Стан готовності (вакуум і охолоджувальний ON)	<15 кВт
При потужності пучка 50 кВт	<210 кВт
При потужності пучка 80 кВт	<260 кВт
Система RF	
Частота	107,5±1 МГц
Тип тетрода	Thomson TH781
Скануючий рупор	
Номінальна довжина сканування (виміряна при 25-35 см від вікна)	120 см
Діапазон сканування	від 30 % до 100 % від номінальної довжини сканування
Номінальна частота сканування (при максимальній довжині сканування)	100 Гц±5 %
Одноманітність сканування (на протязі 90 % номінальної довжини сканування)	±5 %

Таблиця 11

Дозування, що доставляються зразкам сахарози

Загальне дозування (Мрад) (число, асоційоване з ID зразка)	Доза, що доставляється (кГр)
1	9,9
3	29,0
5	50,4
7	69,2

Дозування, що доставляються зразкам сахарози

Загальне дозування (Мрад) (число, асоційоване з ID зразка)	Доза, що доставляється (кГр)
10	100,0
15	150,3
20	198,3
30	330,9
50	529,0
70	695,9
100	993,6

¹Наприклад, 9,9 кГр доставляли за 11 секунд при струмі пучка 5 мА і лінійній швидкості 12,9 футів/хвилину. Час охолодження між обробками в дозі 1 Мрад складав приблизно 2 хвилини.

Розчинність зразків сахарози, оброблених більше 30 Мрад, підвищувалася, і при 30 Мрад або вище сахароза візуально виглядала позбавленою кристалічності. При вище 70 Мрад сахароза конвертувалася в тверду масу матеріалу.

5 Підготовка вихідного матеріалу

Вибраний рівень заданого вихідного матеріалу для підприємства становить 2000 тонн сухого матеріалу біомаси проса на добу. Заданий вихідний матеріал являє собою порубане і/або роздроблене просо.

10 Сировину біомаси, в формі в'язок проса, доставляють на установку на вантажних автомобілях з причепами. Коли вантажні автомобілі прибувають, їх зважують і розвантажують вилочними навантажувачами. Деякі в'язки відправляють в місцеве сховище, а інші поміщають безпосередньо на конвеєри. Звідти, в'язки транспортуються в автоматичну розгортальну систему, яка розрізає пластмасові упаковки і/або сітку, що оточує в'язки. Потім сировина біомаси транспортується мимо магнітного сепаратора для видалення чужорідних металів, після чого вона подається в систему пристрій для нарізання-пристрій для дроблення, де зменшується розмір матеріалу. Нарешті, сировина біомаси транспортується в підсистему для попередньої обробки.

20 У деяких випадках, в'язки проса обгорнені пластмасовою сіткою для забезпечення того, щоб вони не розпадалися при транспортуванні, а також вони можуть бути загорнені в пластмасову плівку для захисту від погодних умов. В'язки є або квадратними, або круглими. В'язки доставляють на установки з віддаленого сховища на великих вантажних автомобілях з причепами.

25 Оскільки просо доступне тільки сезонно, потрібне тривале зберігання для забезпечення установки вихідним матеріалом цілий рік. Сховище для тривалого зберігання може складатися з 400-500 акрів непокритих згрупованих в'язок в районі (або декількох районах), доцільно, близькому до установки по виробництву етанолу. Місцеве короткочасне сховище, еквівалентне 72 годинам виробництва, забезпечують на відкритих майданчиках. В'язки і оточуючі під'їзні шляхи, а також транспортуючі конвеєри знаходяться на бетонній плиті. Бетонну плиту використовують внаслідок необхідного об'єму вантажообігу для доставки необхідної великої кількості сировини біомаси. Бетонна плита мінімізує кількість стоячої води в області зберігання, а також зменшення впливу на сировину біомаси бруду. Матеріал, що зберігається, забезпечує короткочасне постачання на вихідні дні, святкові дні і тоді, коли нормальна пряма доставка матеріалу на переробку переривається.

35 В'язки розвантажують вилочними навантажувачами і поміщають прямо на конвеєри для транспортування в'язок або на майданчик короткочасного зберігання. В'язки також витягують з короткочасного сховища вилочними навантажувачами і завантажують на конвеєри для транспортування в'язок.

40 В'язки направляють до однієї з двох станцій для розгортання. Розгорнуті в'язки розбивають з використанням розправляючої планки і потім їх вивантажують на конвеєр, який проходить мимо магнітного сепаратора для видалення металу перед дробленням. Для уловлювання випадкового магнітного металу надається залізний магніт з домішками, і приймальне решето видаляє надмірно великий і чужорідний матеріал перед множиною систем пристрій для нарізання-пристрій для дроблення, які зменшують розмір сировини біомаси до належного розміру для попередньої обробки. Системи пристрій для нарізання-пристрій для дроблення

включають пристрої для нарізання і різальні пристрої з обертовим ножом. Пристрої для нарізання зменшують розмір вихідної сировини біомаси і подають одержаний матеріал в різальні пристрої з обертовим ножом. Різальні пристрої з обертовим ножом одночасно дроблять сировину біомаси і просівають одержаний матеріал.

5 Для обмеження загального часу простою внаслідок необхідного обслуговування і/або перерв в роботі системи для підготовки вихідного матеріалу, надається три силосних бункери для зберігання. Кожний силосний бункер може містити приблизно 55000 кубічних футів (1560 м³) сировини біомаси (~3 години роботи установки).

Попередня обробка

10 Конвеєрна стрічка переміщує сировину біомаси від підсистеми для підготовки вихідного матеріалу 110 в підсистему для попередньої обробки 114. Як показано на фіг. 42, в підсистемі для попередньої обробки 114, сировина біомаси опромінюється з використанням випромінювачів електронних пучків, змішується з водою з утворенням суспензії і піддається впливу ультразвукової енергії. Як розглянуто вище, опромінення сировини біомаси змінює

15 молекулярну структуру (наприклад, знижує середню молекулярну масу і кристалічність) сировини біомаси. Перемішування опроміненої сировини біомаси в суспензію і застосування ультразвукової енергії до суспензії далі змінює молекулярну структуру сировини біомаси. Застосування радіаційного опромінення і обробки ультразвуком послідовно може мати синергічні ефекти, оскільки комбінація способів, мабуть, забезпечує більш значні зміни

20 молекулярної структури (наприклад, знижує середню молекулярну масу і кристалічність), в порівнянні із змінами, які може ефективно забезпечити будь-який зі способів самостійно. Без зв'язку з теорією, на доповнення до зниження полімеризації сировини біомаси шляхом руйнування внутрішньомолекулярних зв'язків між сегментами целюлозних і лігноцелюлозних компонентів сировини біомаси, опромінення може робити загальну фізичну структуру сировини

25 біомаси більш крихкою. Після перемішування крихкої сировини біомаси в суспензію, застосування ультразвукової енергії далі змінює молекулярну структуру (наприклад, знижує середню молекулярну масу і кристалічність), а також може зменшувати розмір частинок сировини біомаси.

Опромінення пучком електронів

30 Конвеєрна стрічка 491, що несе сировину біомаси в підсистему для попередньої обробки розподіляє сировину біомаси на множину потоків вихідного матеріалу (наприклад, 50 потоків вихідного матеріалу), кожний з яких веде до окремих випромінювачів електронних пучків 492. У цьому варіанті здійснення сировина біомаси опромінюється в сухому стані. Кожний потік вихідного матеріалу переноситься на окремій конвеєрній стрічці до пов'язаного з нею

35 випромінювача електронного пучка. Кожна конвеєрна стрічка для опромінення сировини може мати ширину приблизно один метр. Перед досягненням випромінювача електронного пучка, в кожній конвеєрній стрічці індукується локалізована вібрація для рівномірного розподілу сухої сировини біомаси по поперечній ширині конвеєрної стрічки.

40 Випромінювач електронного пучка 492 (наприклад, пристрої для опромінення пучком електронів, комерційно доступні від Titan Corporation, San Diego, CA) адаптовані для застосування дози електронів 100 кілогрей, що застосовується при потужності 300 кВт. Випромінювачі електронних пучків являють собою пристрої зі скануючим променем з шириною сектора 1 метр, відповідною ширині конвеєрної стрічки. У деяких варіантах здійснення використовують випромінювачі електронного пучка з великою фіксованою шириною пучка.

45 Фактори, що включають ширину стрічки/пучка, бажану дозу, густину сировини біомаси і застосовувану потужність, регулюють кількість випромінювачів електронного пучка, необхідних для установки для переробки 2000 тонн сухого вихідного матеріалу на добу.

Обробка ультразвуком

50 Перед застосуванням ультразвукової енергії опромінену сировину біомаси перемішують з водою, з одержанням суспензії. Для кожного потоку вихідного матеріалу після обробки пучком електронів може існувати окрема система для обробки ультразвуком, або декілька потоків після обробки пучком електронів можуть збиратися у вигляді вихідного матеріалу для однієї системи для обробки ультразвуком. У кожній системі для обробки ультразвуком, опромінена сировина біомаси подається в ємність 1214 через перший впускний отвір 1232, і вода подається в ємність

55 1214 через другий впускний отвір 1234. Відповідні клапани (ручні або автоматичні) контролюють потік сировини біомаси і потік води для одержання бажаного співвідношення сировини біомаси і води (наприклад, 10 % целюлозного матеріалу, маса по об'єму). Кожна ємність 1214 включає мішалку 1240 для перемішування вмісту об'єму 1236 і диспергування сировини біомаси у воді.

60 У кожній системі для обробки ультразвуком, суспензія перекачується (наприклад, з використанням насоса з вихровим робочим колесом 1218) з ємності 1214 в і через проточну

комірку 1224, що включає ультразвуковий перетворювач 1226. У деяких варіантах здійснення насос 1218 адаптований для струшування суспензії 1216, так щоб суміш сировини біомаси і води була по суті однорідною у вхідному каналі 1220 проточної комірки 1224. Наприклад, насос 1218 може струшувати суспензію 1216, створюючи турбулентний потік, який зберігається по всьому трубопроводу між першим насосом і вхідним каналом 1220 проточної комірки 1224.

У проточній комірці 1224 ультразвуковий перетворювач 1226 передає ультразвукову енергію на суспензію 1216, по мірі того як суспензія протікає через проточну комірку 1224. Ультразвуковий перетворювач 1226 перетворює електричну енергію у високочастотну механічну енергію (наприклад, ультразвукову енергію), яка потім доставляється в суспензію через бустер 48. Ультразвукові перетворювачі (наприклад, від Hielscher USA, Inc. of Ringwood, New Jersey), які здатні доставляти постійну потужність 16 кіловат, є комерційно доступними.

Ультразвукова енергія, що проходить через бустер 1248 в реакторному об'ємі 1244, створює серію стиснень і розріджень в технологічному потоці 1216 з інтенсивністю, достатньою для забезпечення кавітації в технологічному потоці 1216. Кавітація здійснює дезагрегацію компонентів сировини біомаси, включаючи, наприклад, целюлозний і лігноцелюлозний матеріал, диспергований в технологічному потоці 1216 (наприклад, суспензії). Кавітація також приводить до утворення вільних радикалів у воді технологічного потоку 1216 (наприклад, суспензії). Ці вільні радикали діють, далі руйнуючи целюлозний матеріал в технологічному потоці 1216. Як правило, до технологічного потоку 1216, що містить фрагменти топоної тирси, застосовують ультразвукову енергію приблизно 250 МДж/м³. До іншої сировини біомаси можна застосовувати інші рівні ультразвукової енергії (приблизно від 5 до приблизно 4000 МДж/м³, наприклад 10, 25, 50, 100, 250, 500, 750, 1000, 2000 або 3000 МДж/м³). Після впливу ультразвукової енергії в реакторному об'ємі 1244, технологічний потік 1216 виходить з проточної комірки 24 через вихідний канал 1222.

Проточна комірка 1224 також включає теплообмінник 1246 в тепловому контакті щонайменше з частиною реакторного об'єму 1244. Охолоджувальне текуче середовище 1248 (наприклад, вода) надходить в теплообмінник 1246 і поглинає тепло, генероване, коли технологічний потік 1216 (наприклад, суспензія) опромінюється в реакторному об'ємі 1244. У деяких варіантах здійснення потік охолоджувального текучого середовища 1248, що надходить в теплообмінник 1246, контролюється для підтримання приблизно постійної температури в реакторному об'ємі 1244. Додатково або альтернативно, температура охолоджувального текучого середовища 1248, що надходить в теплообмінник 1246, контролюється для підтримання приблизно постійної температури в реакторному об'ємі 1244.

Випускний канал 1242 проточної комірки 1224 розташований поблизу дна ємності 1214 для індукції подачі під дією сили тяжіння технологічного потоку 1216 (наприклад, суспензії) з ємності 1214 в напрямку вхідного каналу другого насоса 1230, який перекачує технологічний потік 1216 (наприклад, суспензію) в напрямку підсистеми основної переробки.

Системи для обробки ультразвуком можуть включати один шлях течії (як описано вище) або декілька паралельних шляхів течії, кожний з яких асоційований з індивідуальним елементом для обробки ультразвуком. Множинні елементи для обробки ультразвуком також можуть бути розташовані послідовно для збільшення енергії опромінення, застосовуваної до суспензії.

Основна переробка

Перед ферментацією вакуумний фільтр з обертовим барабаном видаляє з суспензії тверді частинки. Рідина з фільтра викачується в охолоджену стані перед надходженням в ферментери. Відфільтровані тверді частинки проходять через підсистему подальшої переробки для подальшої переробки.

Ємності для ферментації являють собою великі ємності з нержавіючої сталі під низьким тиском, з конічним дном і повільними мішалками. Декілька ємностей для першої стадії ферментації можуть бути розташовані послідовно. Температура в ємностях для першої стадії ферментації регулюється до 30 °C з використанням зовнішніх теплообмінників. Дріжджі додають в ємності для першої стадії ферментації на початку кожної серії ємностей, і вони проходять через інші послідовно розташовані ємності. Друга стадія ферментації складається з двох послідовних безперервних ферментерів. Обидва ферментери постійно перемішуються повільними механічними мішалками. Температура контролюється охолодженою водою у внутрішніх теплообмінниках при постійній рециркуляції. Рециркуляційні насоси являють собою насоси з порожнинами, що переміщуються, оскільки концентрація твердих частинок є високою.

Гази, що відходять, з ємностей для ферментації і ферментерів перед виходом в атмосферу об'єднуються і промиваються в колоні з зустрічним потоком води.

Гази, що відходять, промивають для виділення етанолу, а не для контролю викиду в атмосферу.

Подальша переробка

Дистиляція

Дистиляцію і адсорбцію на молекулярні сита використовують для витягання етанолу з сирової ферментаційної бражки і одержання 99,5 % етанолу. Дистиляцію проводять в двох колонах: перша, звана бражною колоною, видаляє розчинений CO_2 і більшу частину води, і друга концентрує етанол практично до азеотропної суміші.

Вся вода з практично азеотропної суміші видаляється адсорбцією на парофазні молекулярні сита. Регенерація адсорбційних колон вимагає, щоб суміш етанол-вода рециркулювала на дистиляцію для виділення.

Гази, що відходять при ферментації (які містять, головним чином, CO_2 , але також трохи етанолу), а також газ, що відходить з бражної колони, очищаються у водяному скрубєрі, що витягує практично весь етанол. Газ, що виходить зі скрубєра, подається в першу кону для дистиляції разом з ферментаційною бражкою.

Осад після першої дистиляції містить всі неконвертовані нерозчинні і розчинені тверді речовини. Нерозчинні тверді речовини зневоднюються фільтром, працюючим під тиском, і відправляються в камеру згоряння. Рідина з фільтра, працюючого під тиском, яка не використовується повторно, концентрується в багатокорпусному випарнику з використанням скидного тепла від дистиляції. Концентрований сироп з випарника змішується з твердими речовинами, що відправляються в камеру згоряння, і конденсат випарника використовують як відносно чиста оборотна вода для переробки.

Оскільки кількість води для дистиляції, яка може рециркулювати, обмежена, в процес включений випарник. Загальна кількість води з фільтра, працюючого під тиском, яка прямо рециркулює, встановлена на 25 %. У цьому потоці знаходяться органічні солі, такі як ацетат або лактат амонію, накопичені компоненти рідини, що не утилізуються організмом, або неорганічні сполуки в біомасі. Рециркуляція дуже великої кількості цього матеріалу може приводити до рівнів іонної сили і осмотичного тиску, які можуть бути шкідливими для ефективності ферментування організму. Для води, яка не рециркулює, випарник концентрує розчинені тверді речовини в сироп, який може бути відправлений в камеру згоряння, мінімізуючи навантаження при обробці відпрацьованої води.

Обробка відпрацьованої води

Виділення обробки відпрацьованої води обробляє технологічну воду для повторного використання для зниження потреб установки в додатковій воді. Відпрацьовану воду спочатку проціджують для видалення великих частинок, які збираються в сміттевий контейнер і відправляються на сміттєве звалище. Після проціджування проводять анаеробне розщеплення і аеробне розщеплення для розщеплення органічного матеріалу в потоці. Анаеробне розщеплення приводить до потоку біогазу, багатого метаном, який подається в камеру згоряння. Аеробне розщеплення приводить до відносно чистого потоку води для повторного використання в процесі, а також до відстою, який, головним чином, складається з клітинної маси. Відстій також згоряє в камері згоряння. Ця схема просіювання/анаеробного розщеплення/аеробного розщеплення є стандартною в сучасній промисловості по виробництву етанолу, і обладнання в діапазоні 1-5 мільйонів галонів на добу може бути одержане від постачальників у вигляді "готових" одиниць.

Камера згоряння, паровий котел і турбогенератор

Призначенням системи камери згоряння, котла і турбогенератора є спалення різних потоків побічних продуктів для генерування пари і електрики. Наприклад, деяка частина лігніну, целюлози і геміцелюлози залишається неконвертованою в ході попередньої обробки і основних процесів. Більша частина відпрацьованої води з процесу концентрується в сироп з високим вмістом розчинних твердих речовин. Анаеробне розщеплення відпрацьованої води, що залишилася, приводить до утворення біогазу з високим вмістом метану. Аеробне розщеплення приводить до невеликої кількості скидної біомаси (відстою). Спалення цих потоків побічних продуктів для генерування пари і електрики забезпечує установці автономність з точки зору енергії, знижує вартість утилізації твердих відходів і забезпечує додатковий прибуток за допомогою продажу надмірної електрики.

Три потоки первинного палива (тверді речовини після дистиляції, біогаз і сироп випарника) подаються в камеру згоряння з циркулюючим псевдо зрідженим шаром. Невелика кількість скидної біомаси (відстою) після обробки відпрацьованої води також відправляється в камеру згоряння. Вентилятор подає повітря в камеру згоряння. Оброблена вода потрапляє в контур теплообмінника в камері згоряння і випарюється і піддається надмірному нагріванню до пари при 510°C (950°F) і 86 атм. (1265 фунт/кв. дюйм абс. (8,7 МПа)). Пічні гази з камери згоряння попередньо нагрівають повітря, що входить в камеру згоряння, і потім проникають в тканинний

фільтр для видалення частинок, які відправляють на сміттєве звалище. Газ виходить через димову трубу.

Для генерування електрики використовують багатоступеневу турбіну. З турбіни виходить пара в трьох різних станах для інжекції в реактор для попередньої обробки і теплообміну при дистиляції і випарюванні. Інша пара конденсується охолоджувальною водою і повертається в систему води живлення котла разом з конденсатом з різних теплообмінників в процесі. Як додаткову воду для заміни потоку, використовуюваного в прямій інжекції, використовують воду зі свердловини.

Інші варіанти здійснення

Описаний ряд варіантів здійснення винаходу. Проте, потрібно розуміти, що можна проводити різні модифікації, не відходячи від суті і обсягу винаходу. Таким чином, в обсяг представленої нижче формули винаходу входять інші варіанти здійснення.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

15

1. Спосіб, який включає:

опромінення лігноцелюлозної сировини біомаси пучком електронів, щоб спричинити розділення ланцюга сировини біомаси;

охолодження опроміненої сировини біомаси шляхом контактування опроміненої сировини біомаси з текучим середовищем при температурі, більш низькій, ніж температура опроміненої сировини;

повторне опромінення сировини біомаси пучком електронів, і оцукрювання повторно опроміненої сировини біомаси, в суміші з водним середовищем і мікроорганізмом і/або ферментом.

2. Спосіб за п. 1, де сировину біомаси охолоджують до такої міри, що після охолодження сировина біомаси знаходиться при температурі нижче температури сировини біомаси безпосередньо до першої стадії опромінення.

3. Спосіб за п. 1, який додатково включає підготовку сировини біомаси шляхом зменшення одного або декількох розмірів окремих фрагментів сировини біомаси.

4. Спосіб за п. 3, де зменшення одного або декількох розмірів окремих фрагментів сировини біомаси включає дроблення, розтирання, нарізання або комбінацію цих способів.

5. Спосіб за п. 1, де кожне опромінення сировини біомаси виконують у міру того, як сировину біомаси пневматично транспортують у текуче середовище.

6. Спосіб за п. 1, де сировину біомаси транспортують з першої конвеєрної стрічки на першому рівні, і вона потрапляє на другу конвеєрну стрічку на другому рівні, більш низькому, ніж перший рівень, причому задній край першої стрічки і передній край другої стрічки утворюють зазор, при цьому іонізуюче випромінювання застосовують до сировини біомаси в утвореному зазорі.

7. Спосіб за п. 1, де в ході опромінення сировину біомаси транспортують повз гармату частинок і через пучок електронів.

8. Спосіб за п. 1, де охолодження біомаси включає контактування біомаси з газом при температурі нижче температури біомаси безпосередньо перед першою стадією опромінення.

9. Спосіб за п. 1, де сировина біомаси містить внутрішні волокна, і при цьому сировина біомаси роздроблена до такої міри, що її внутрішні волокна по суті оголені.

10. Спосіб за п. 1, де сировина біомаси має об'ємну густину, меншу ніж приблизно 0,5 г/см³.

11. Спосіб за п. 1, де сировина біомаси містить окремі волокна і/або частинки, що мають максимальний розмір не більше ніж приблизно 0,5 мм.

12. Спосіб за п. 1, де сировину біомаси вибирають з групи, яка складається з деревини, пресованої деревини, деревної тирси, сільськогосподарських відходів, стічних вод, силосу, трав, рисового лушпиння, макухи, джуту, прядива, льону, бамбука, сизалю, абаки, соломи, серцевин кукурудзяних качанів, кукурудзяної соломи, проса, люцерни, сіна, кокосових волокон, морської трави, водоростей і їх сумішей.

13. Спосіб за п. 1, де опромінення пучком електронів на першій стадії опромінення застосовують при рівні дози щонайменше 0,15 Мрад/с.

14. Спосіб за п. 1, де текуче середовище являє собою газ.

15. Спосіб, який включає:

оцукрювання опроміненої сировини в суміші з водним середовищем і мікроорганізмом і/або ферментом, при цьому опромінена сировина одержана шляхом: опромінення сировини біомаси пучком електронів, щоб спричинити розділення ланцюга сировини біомаси; охолодження опроміненої сировини біомаси шляхом контактування опроміненої сировини з текучим середовищем при температурі, більш низькій, ніж температура опроміненої сировини; і потім

повторного опромінення сировини біомаси пучком електронів; та переробку продукту оцукрювання з одержанням палива.

16. Спосіб за п. 15, де переробка продукту оцукрювання включає ферментацію.

17. Спосіб за п. 15, де паливо включає етанол або н-бутанол.

5 18. Спосіб за п. 15, де текуче середовище являє собою газ.

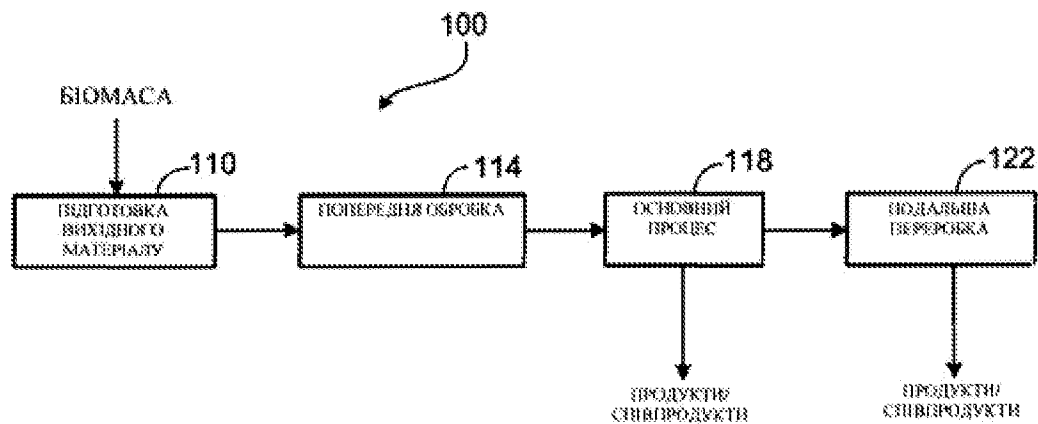


Fig. 1

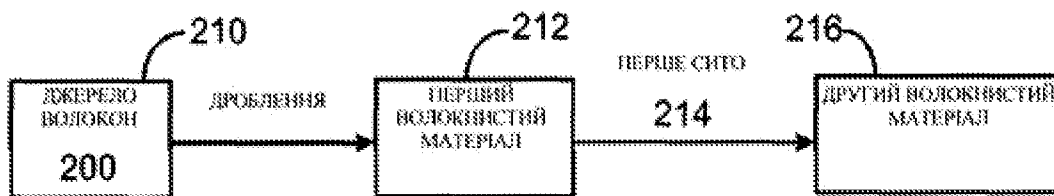
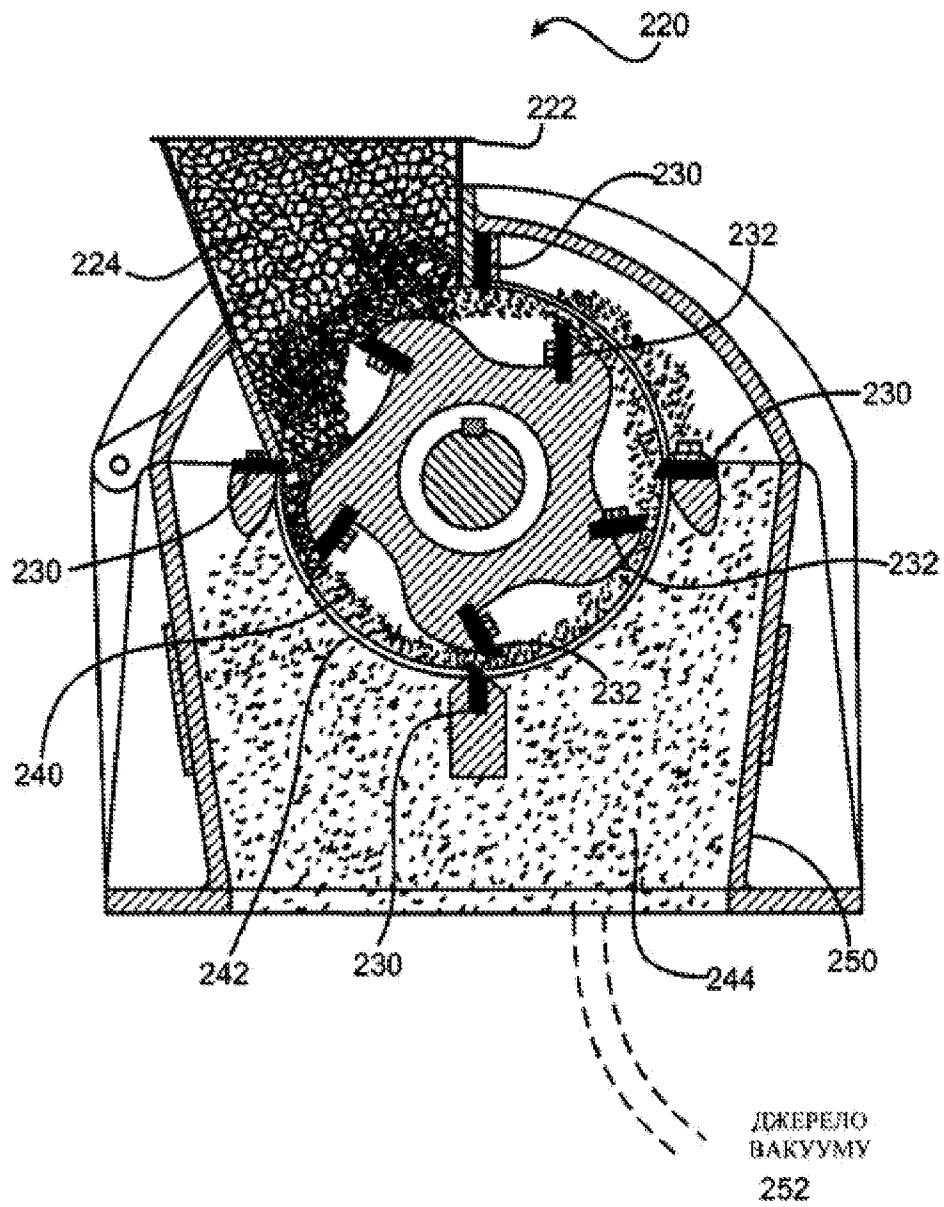
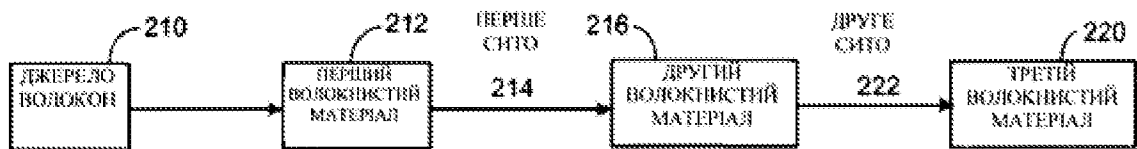


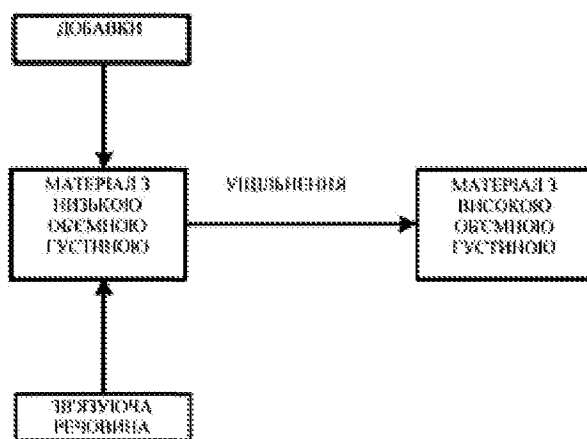
Fig. 2



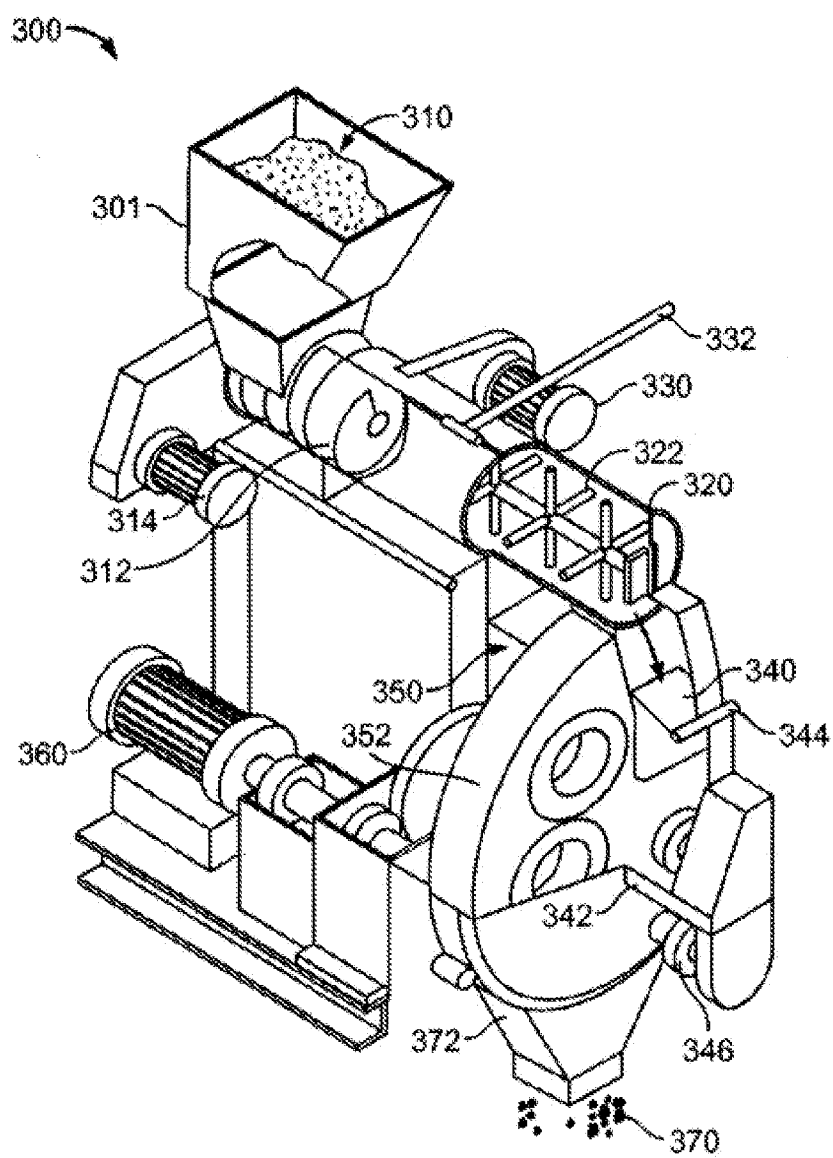
Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6

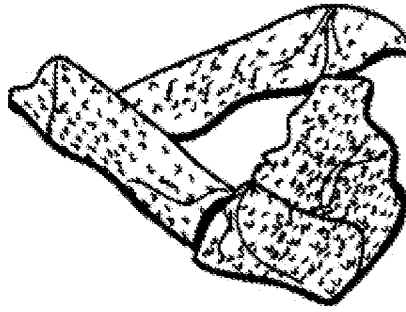


Fig. 7A

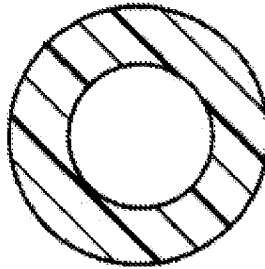


Fig. 7B

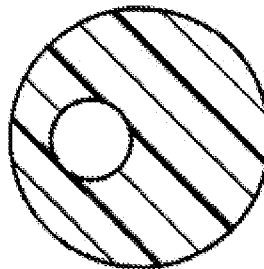


Fig. 7C

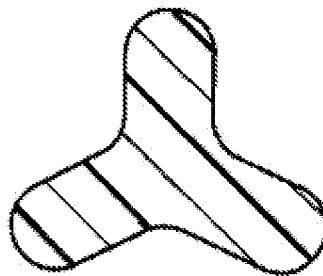


Fig. 7D

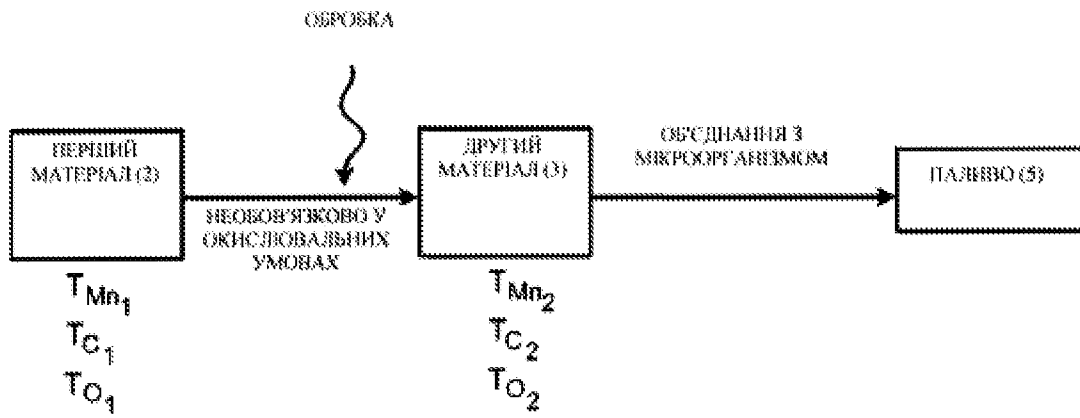


Fig. 8

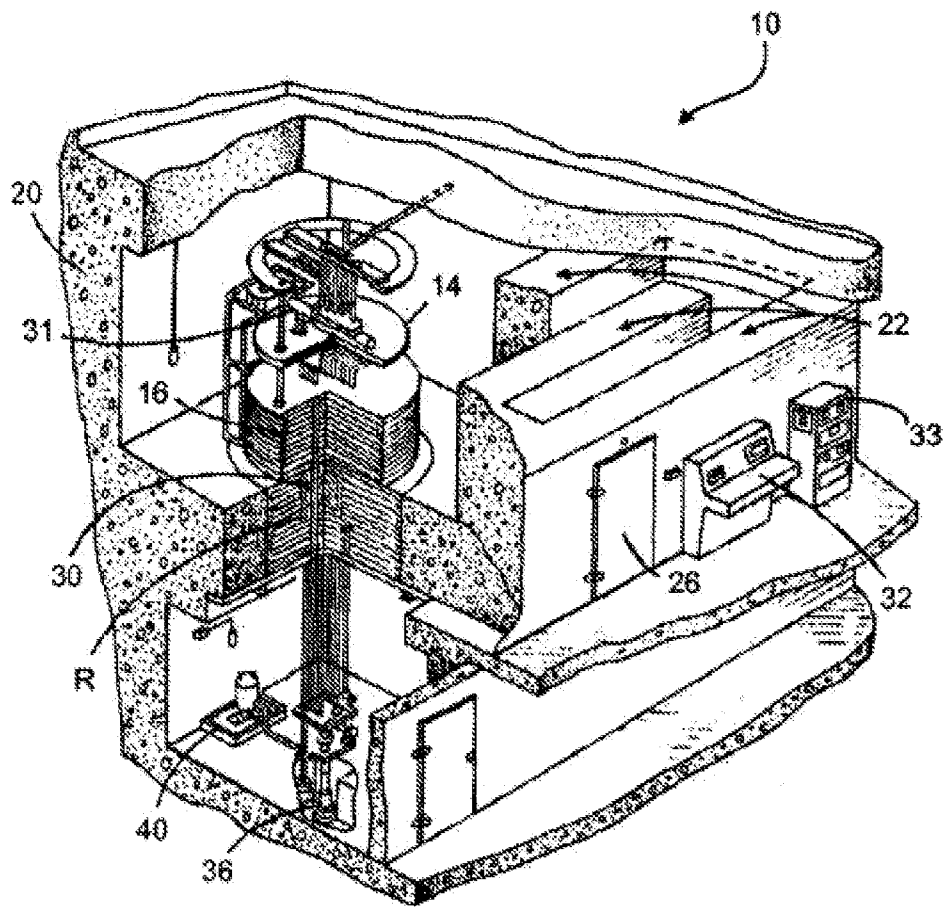


Fig. 9

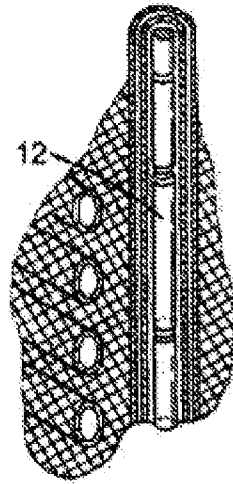


Fig. 10

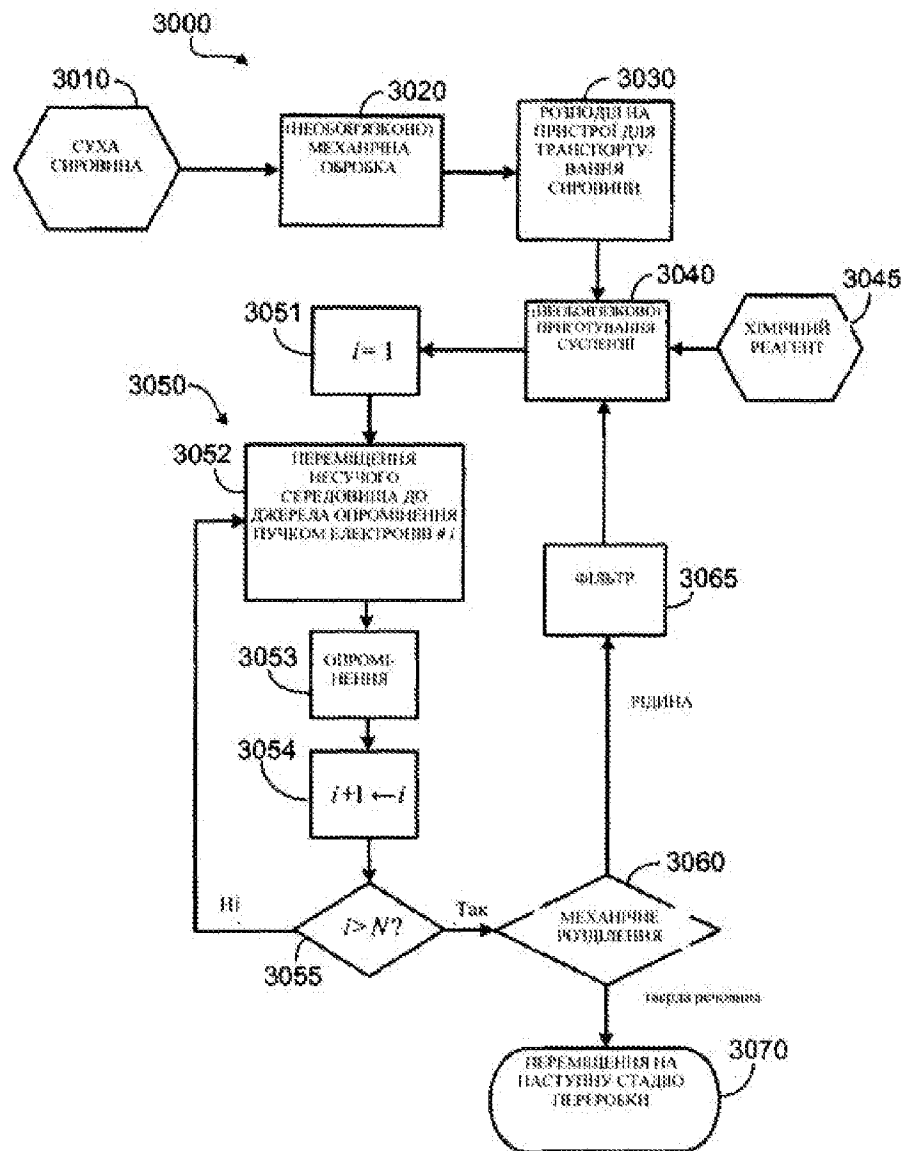


Fig. 11

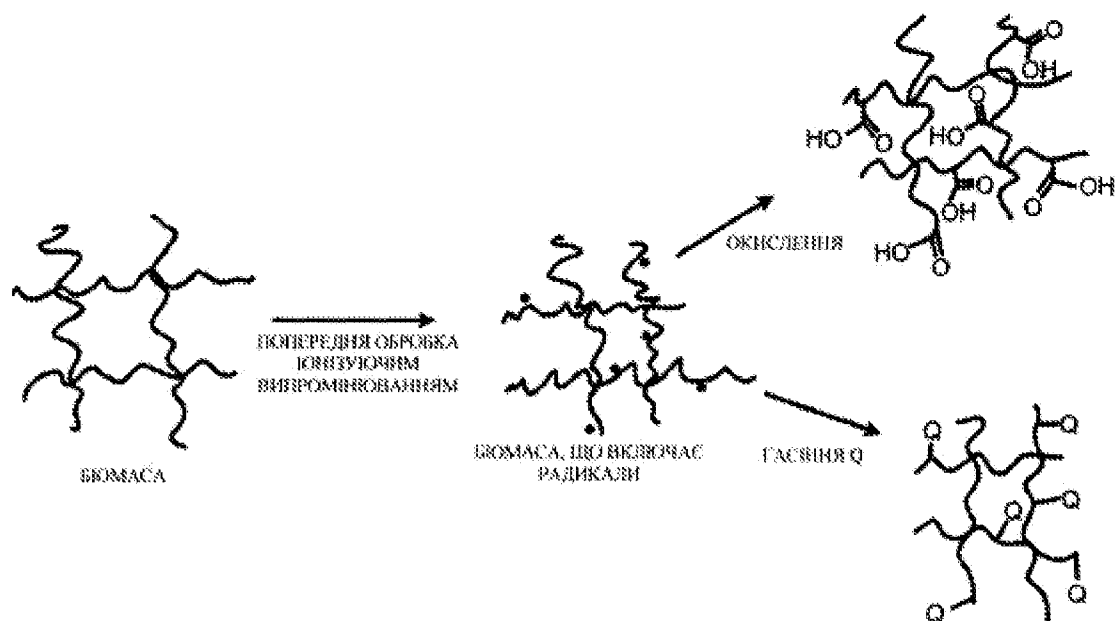


Fig. 11A

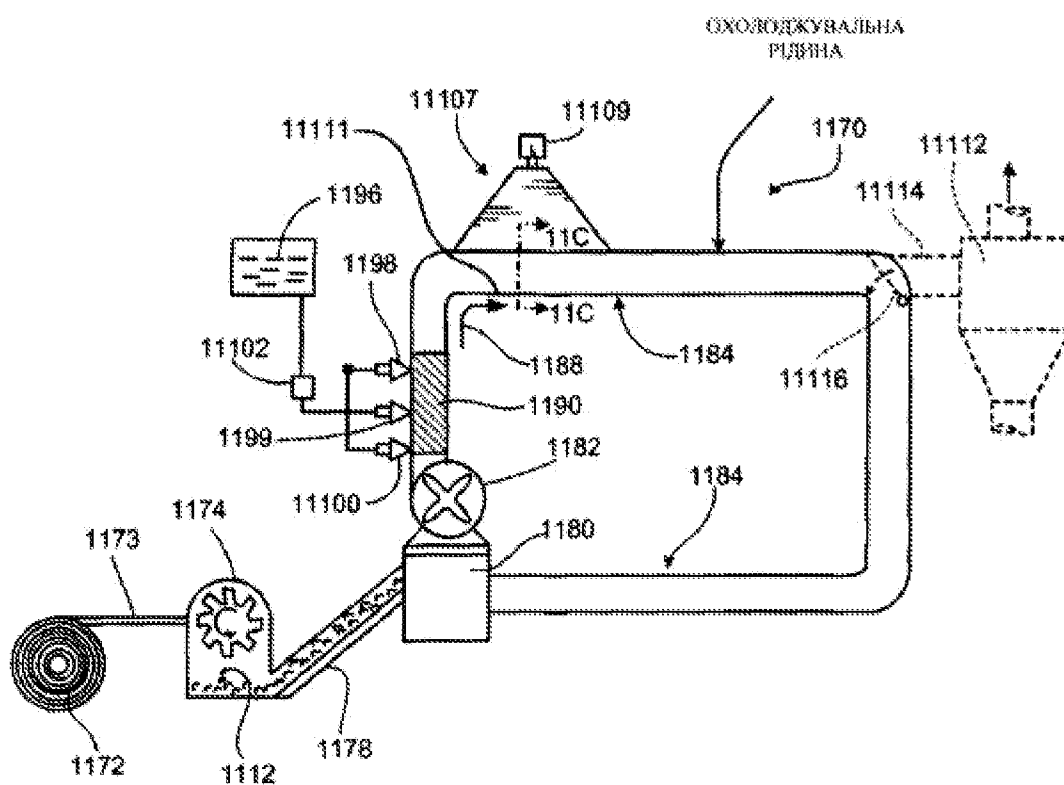
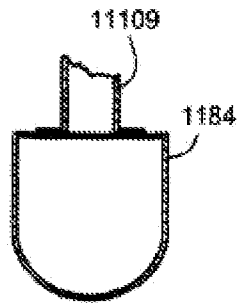
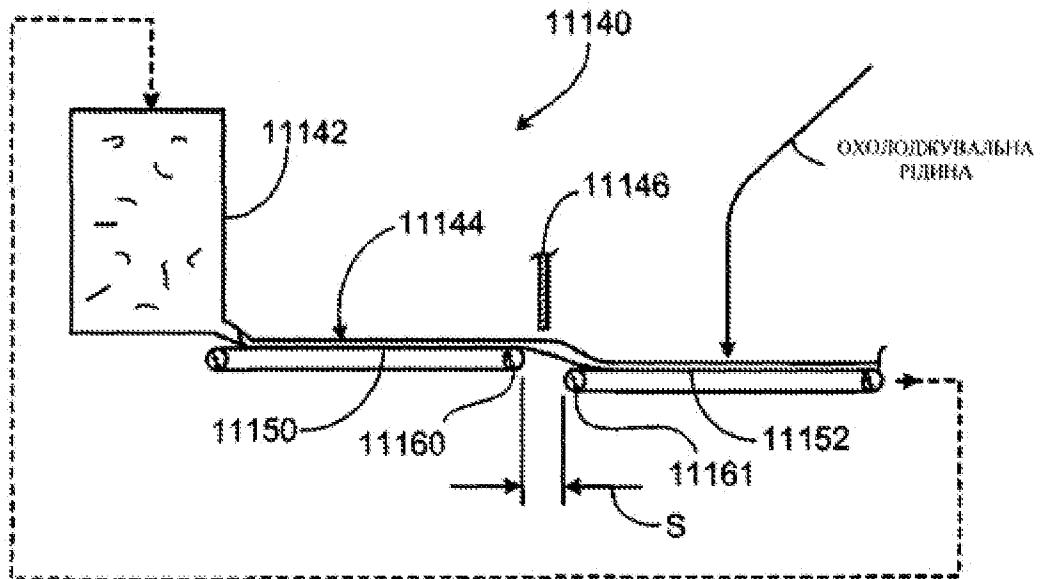


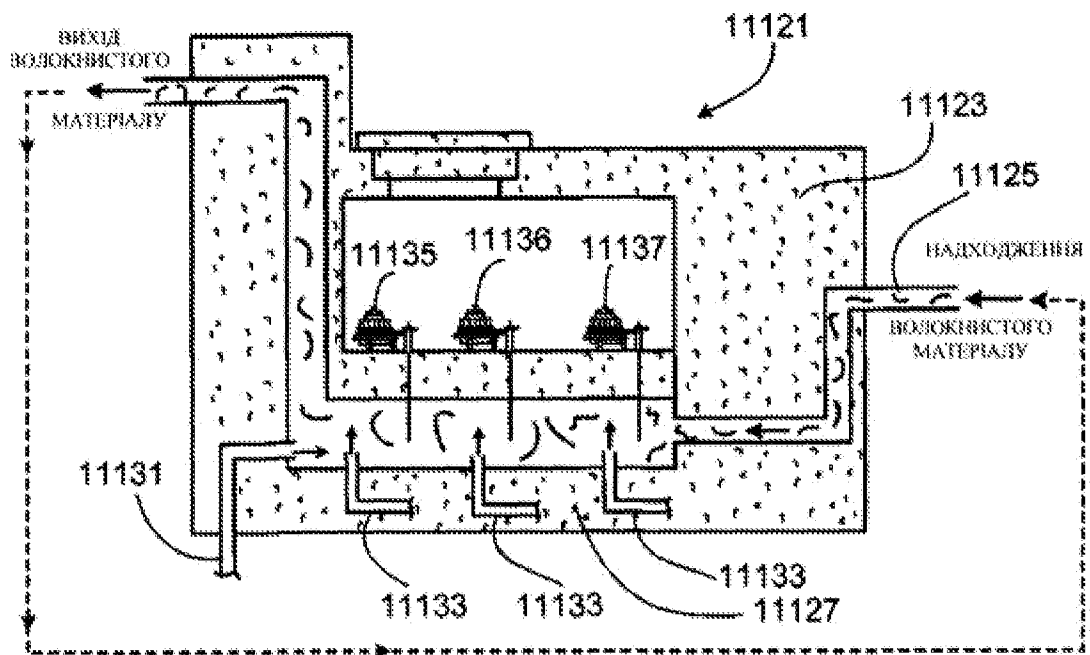
Fig. 11B



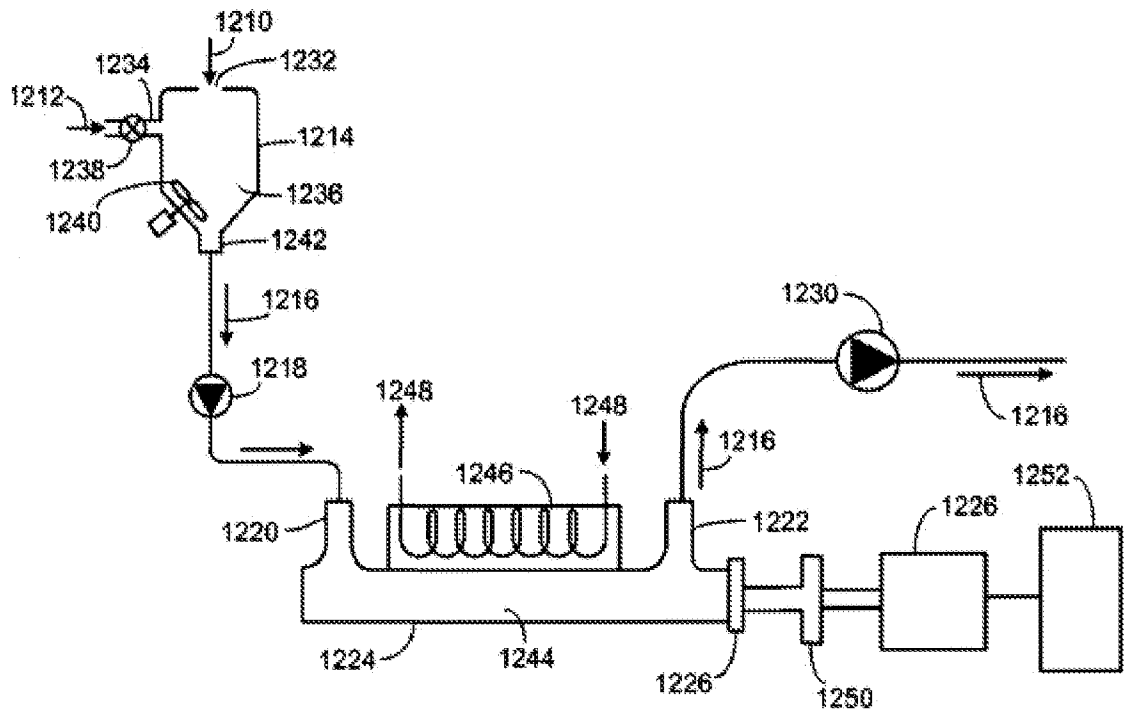
Фіг. 11С



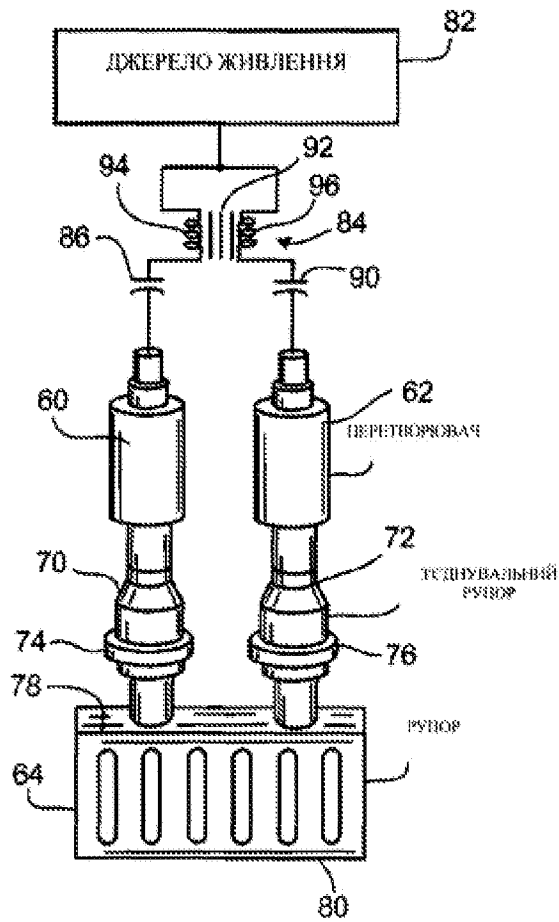
Фіг. 11Е



Фіг. 11D



Фиг. 12



Фиг. 13

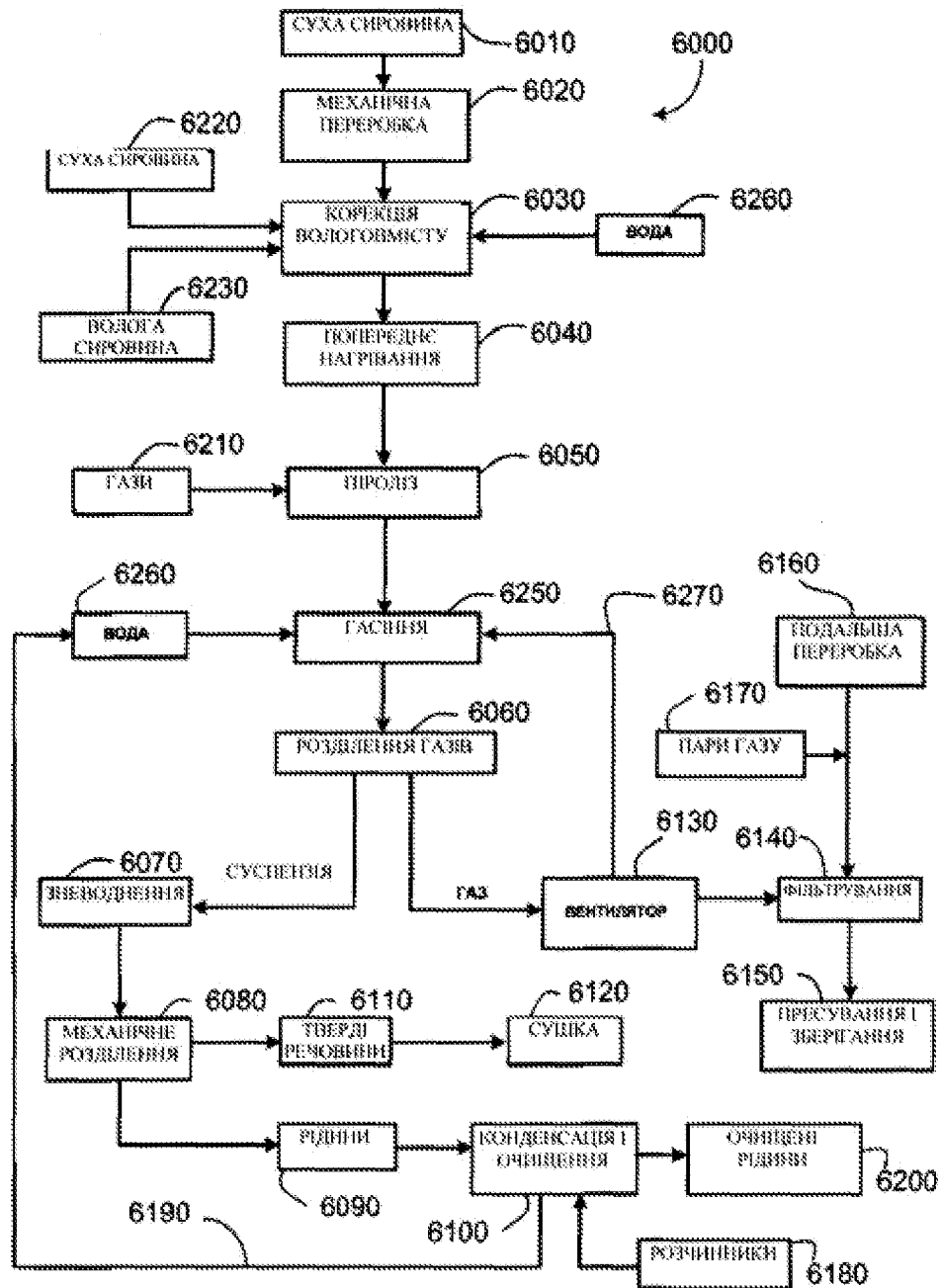


Fig. 14

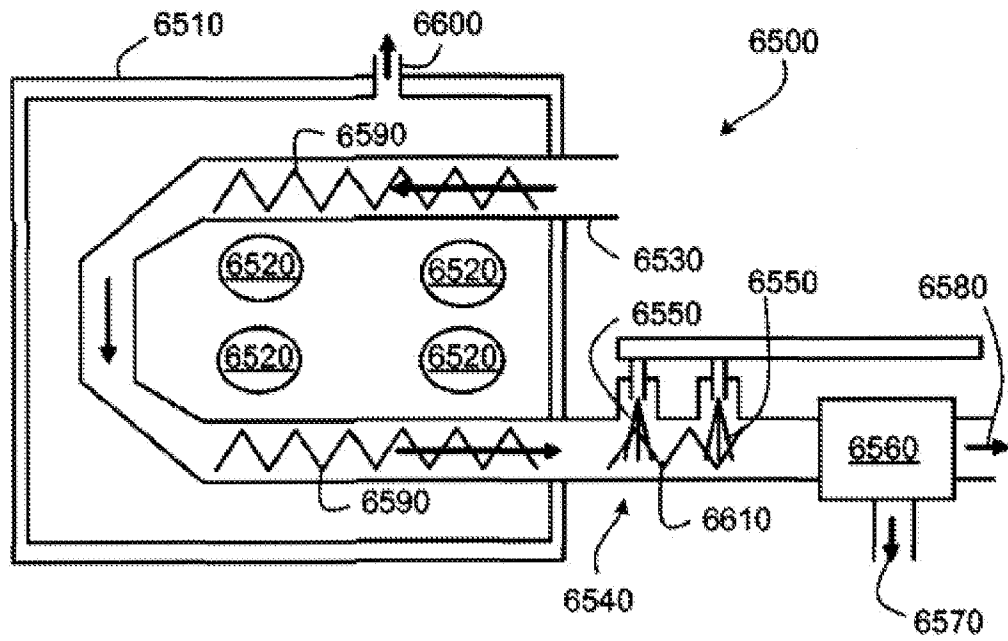


Fig. 15

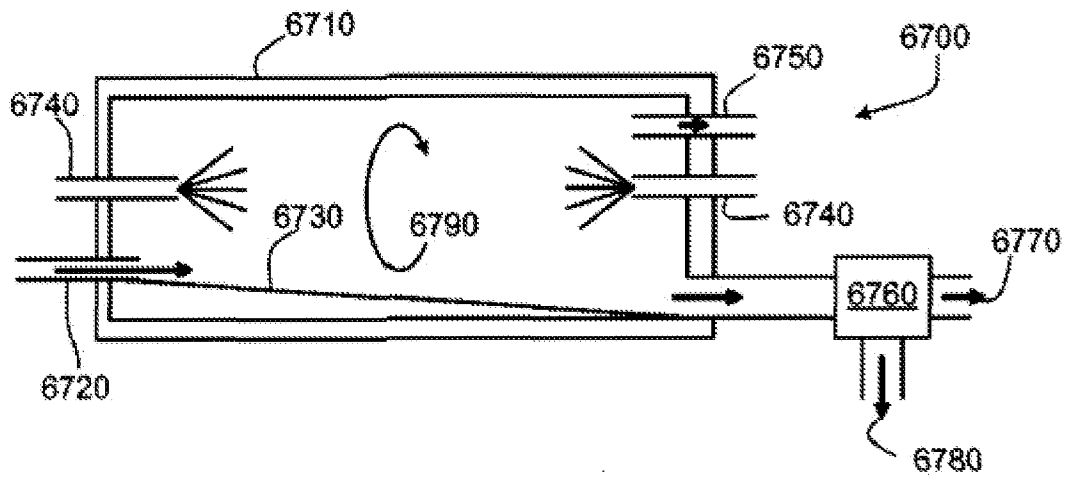


Fig. 16

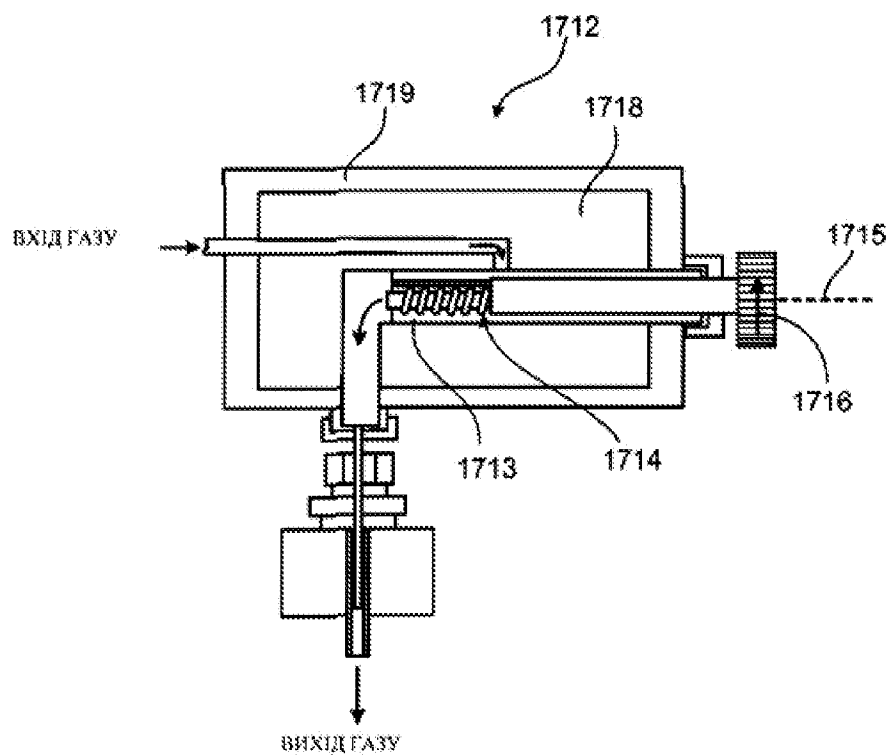


Fig. 17

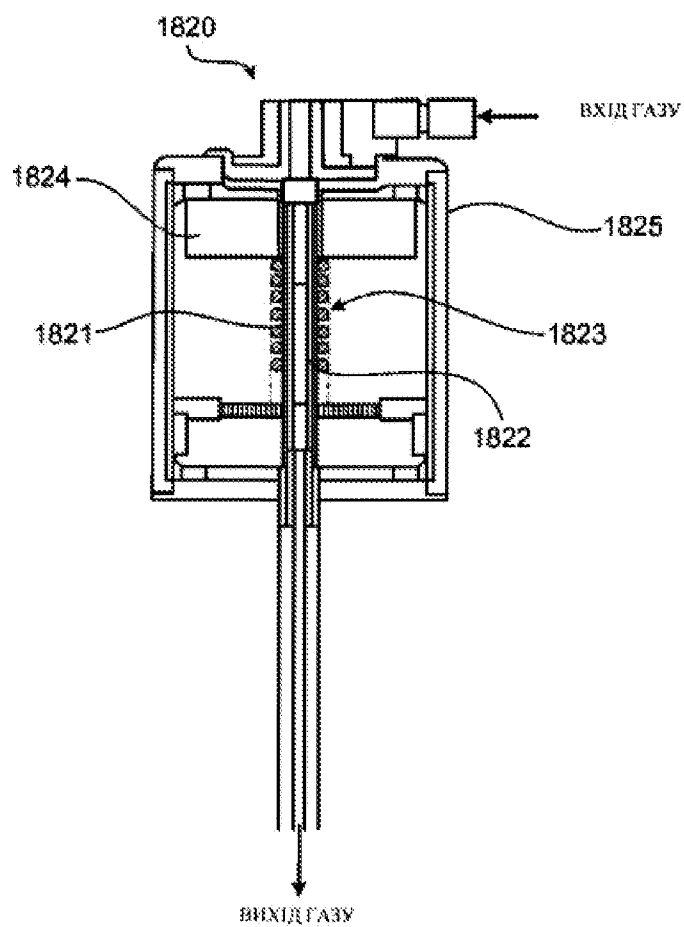


Fig. 18

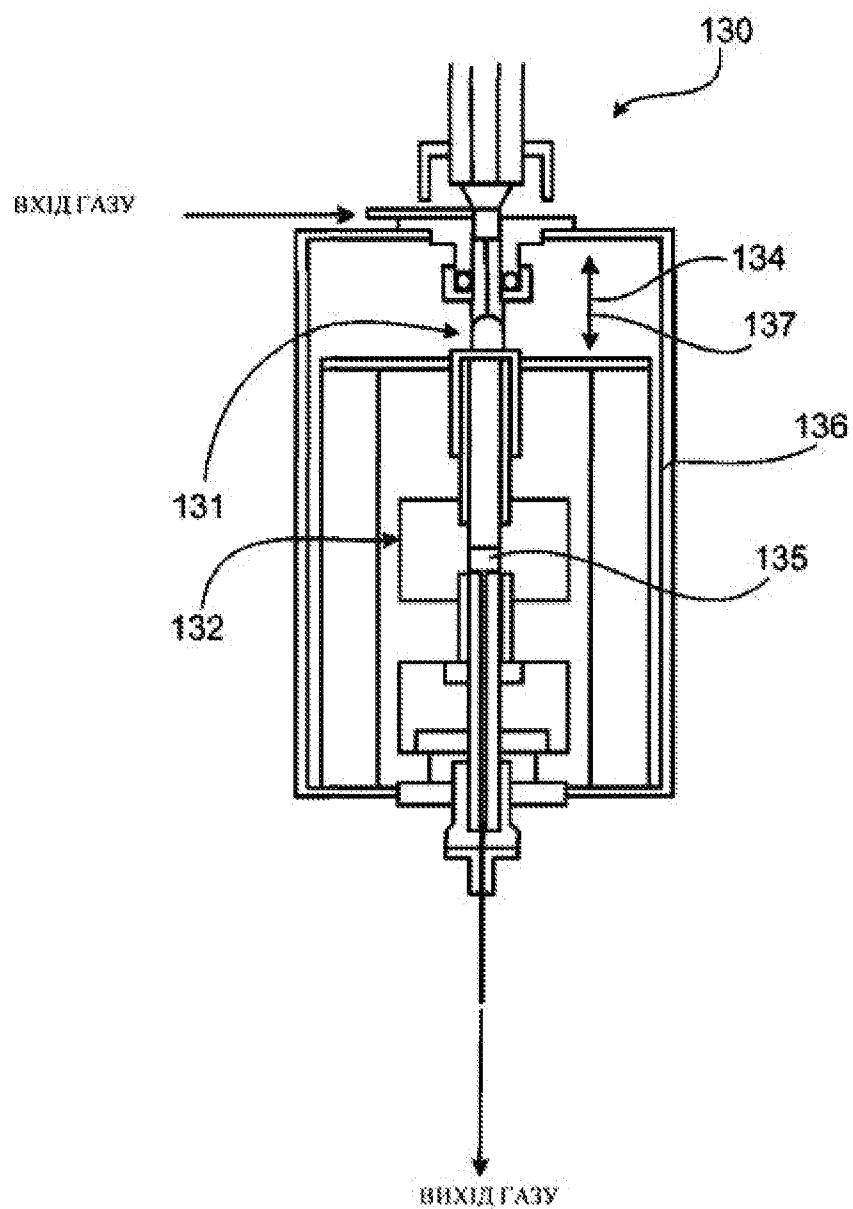


Fig. 19

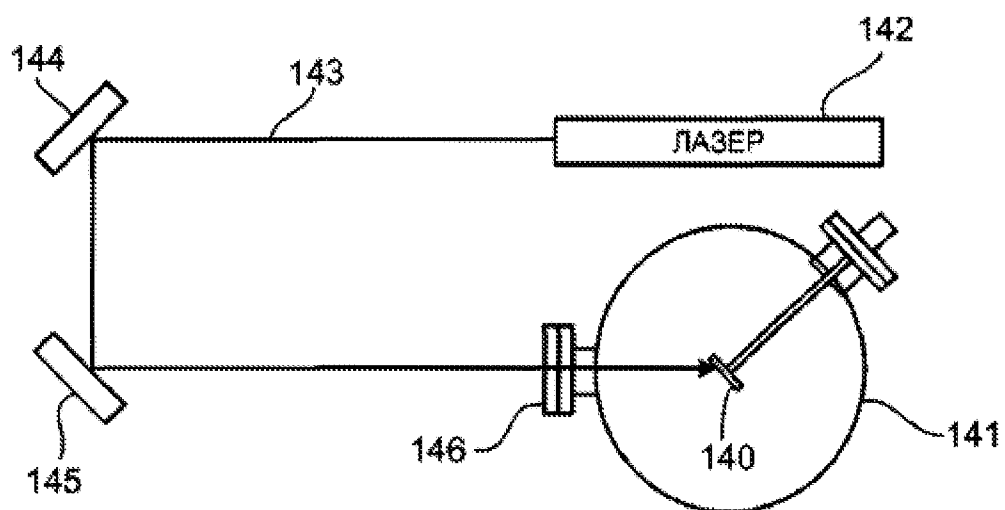


Fig. 20

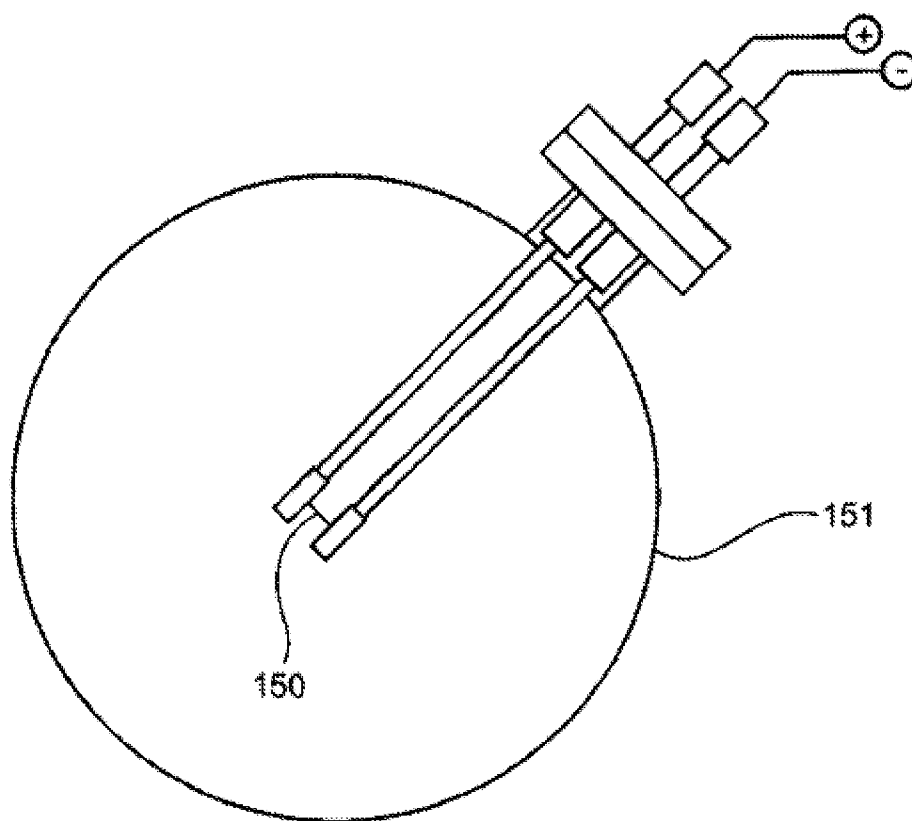


Fig. 21

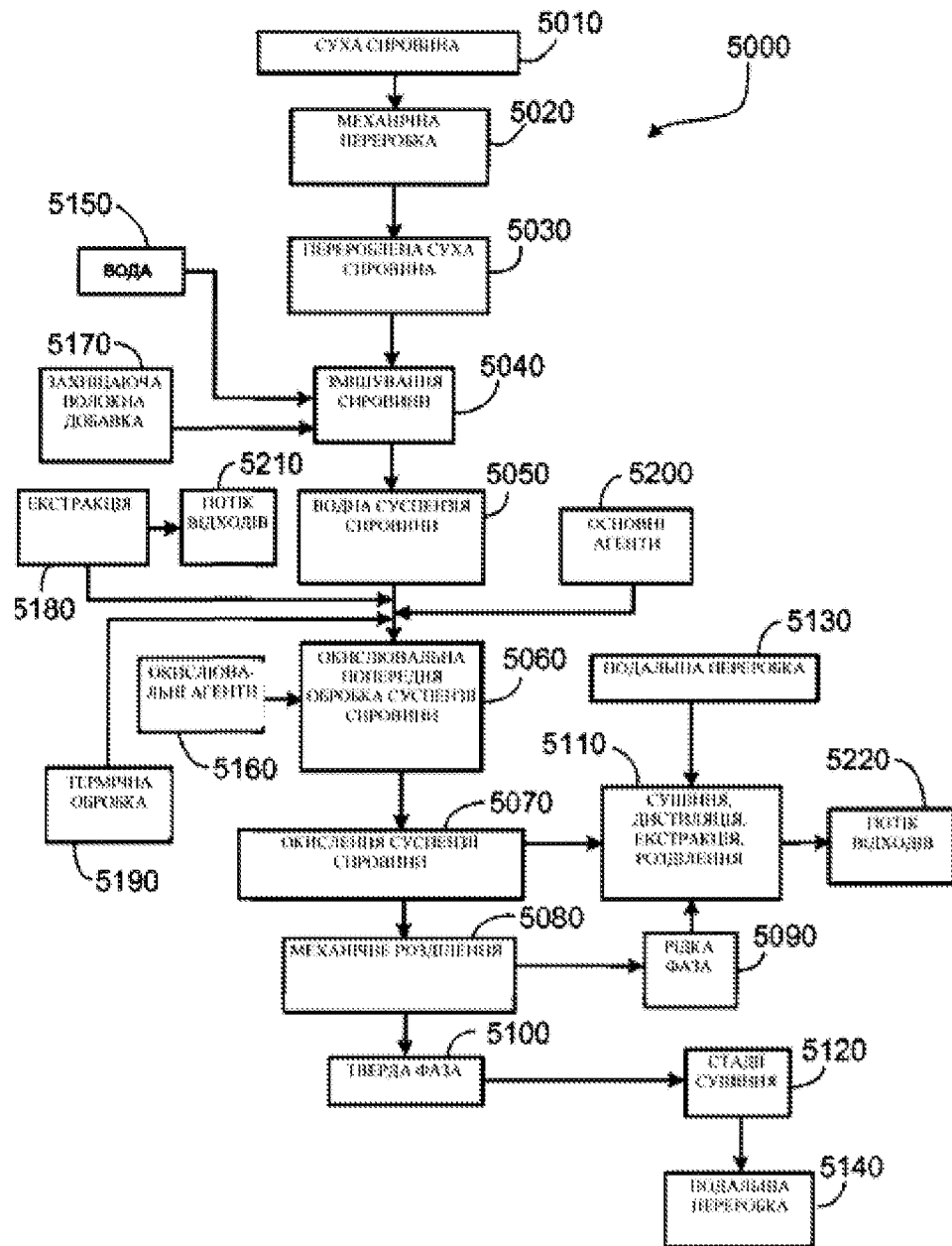
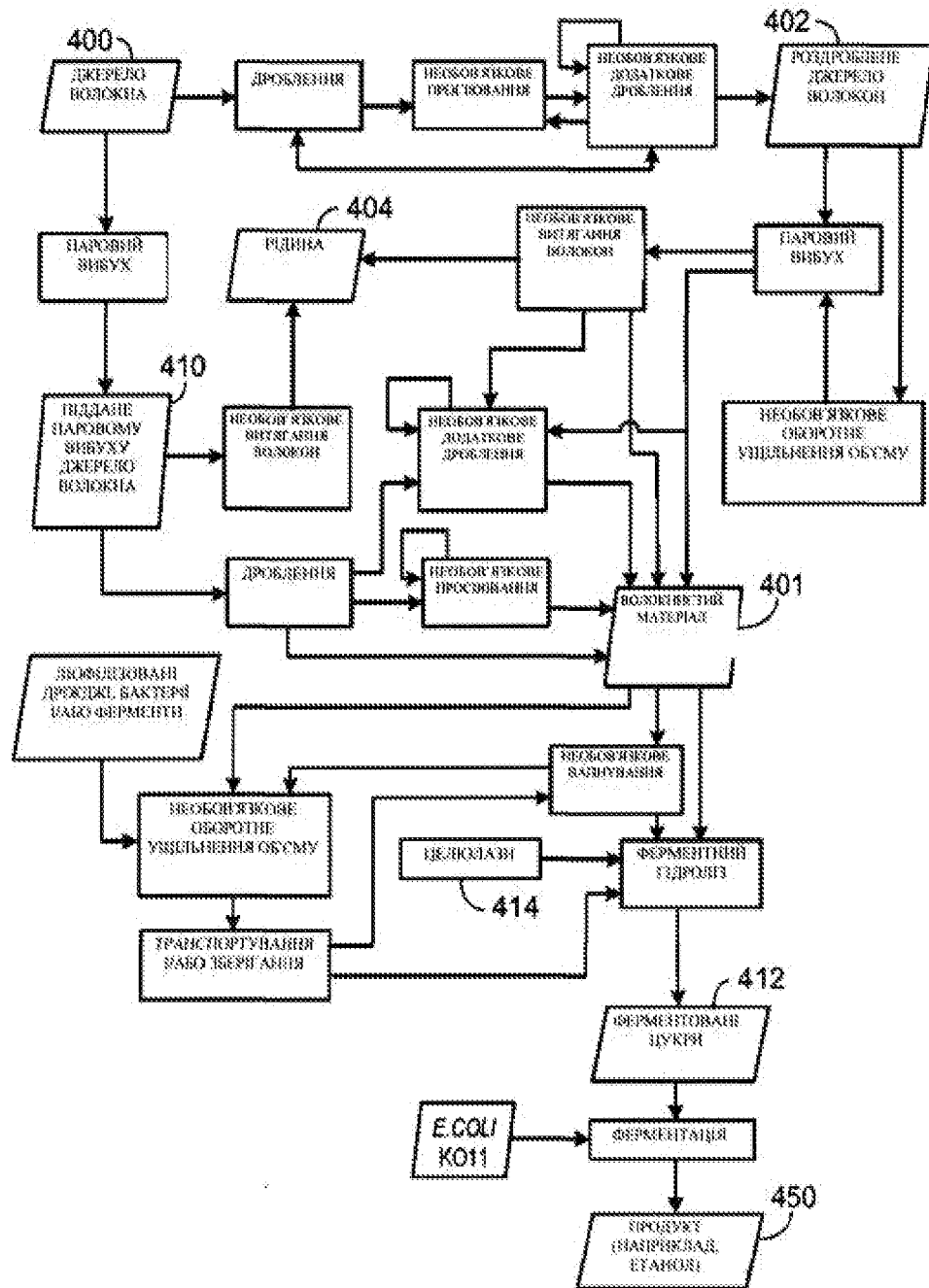


Fig. 22



Фіг. 23

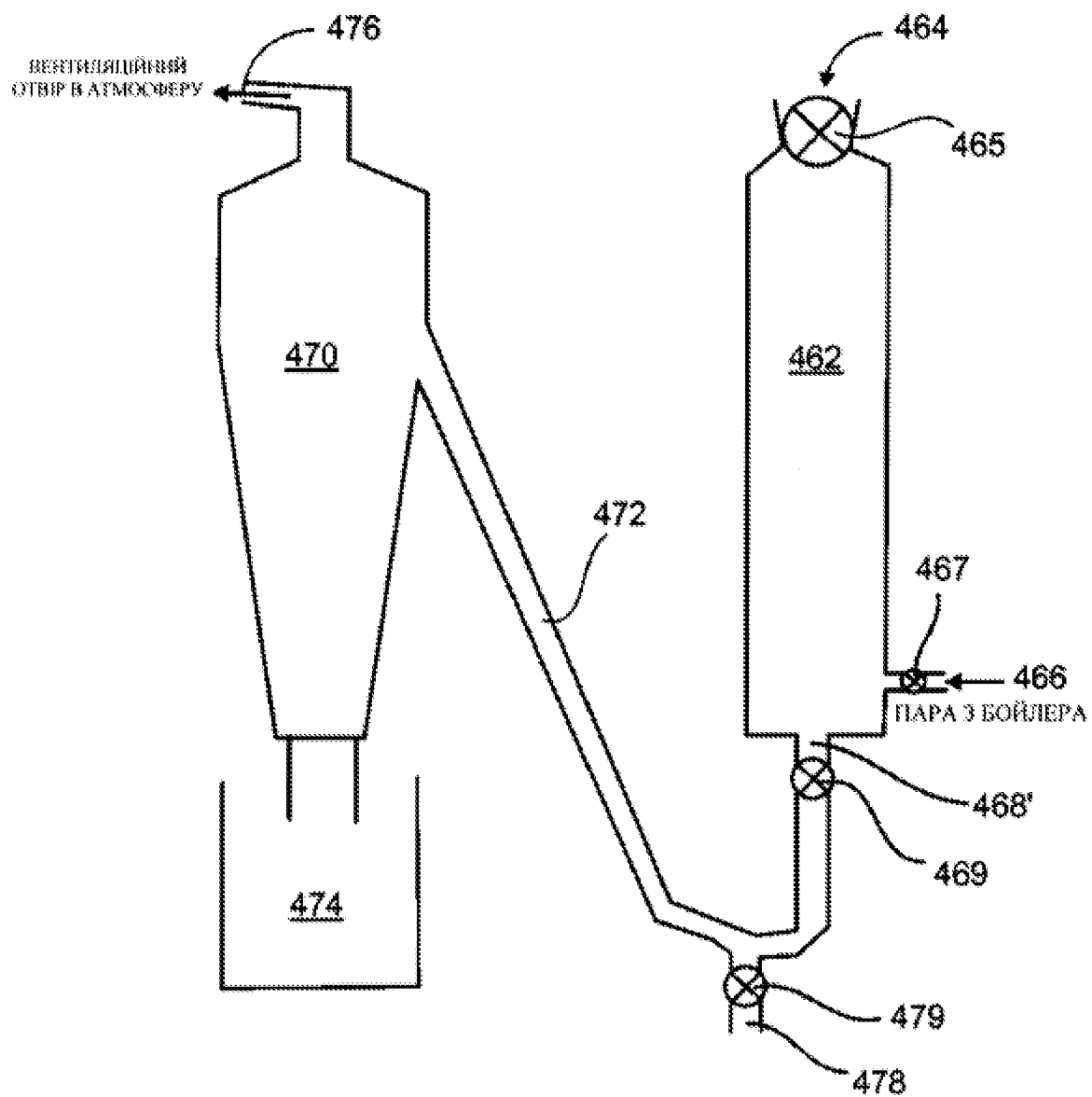
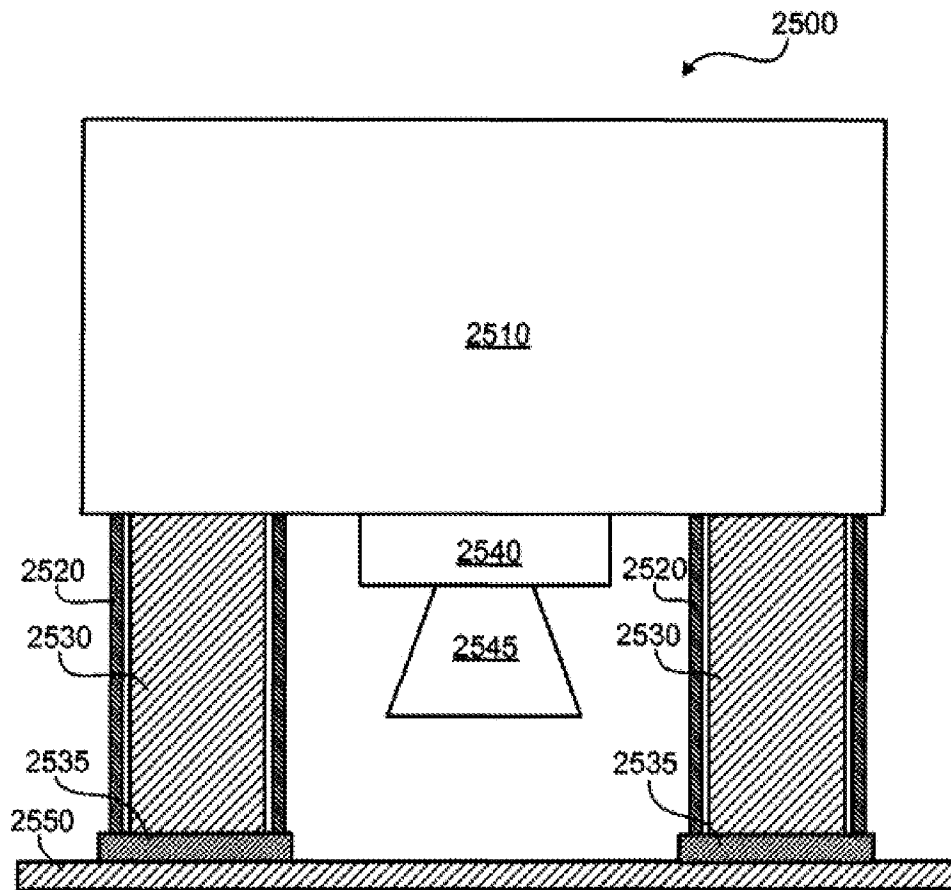
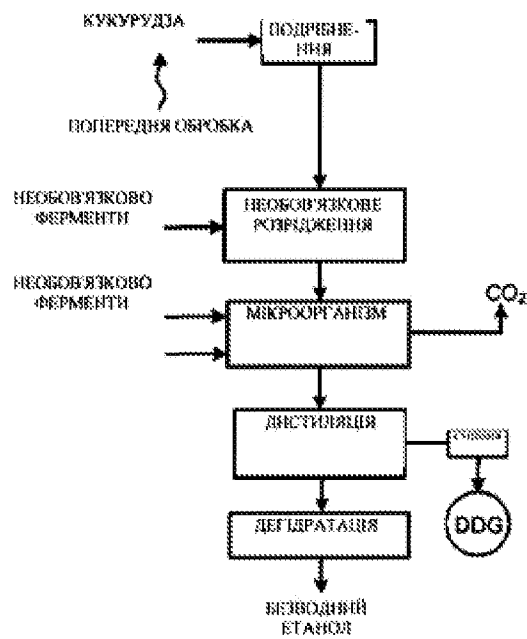


Fig. 24

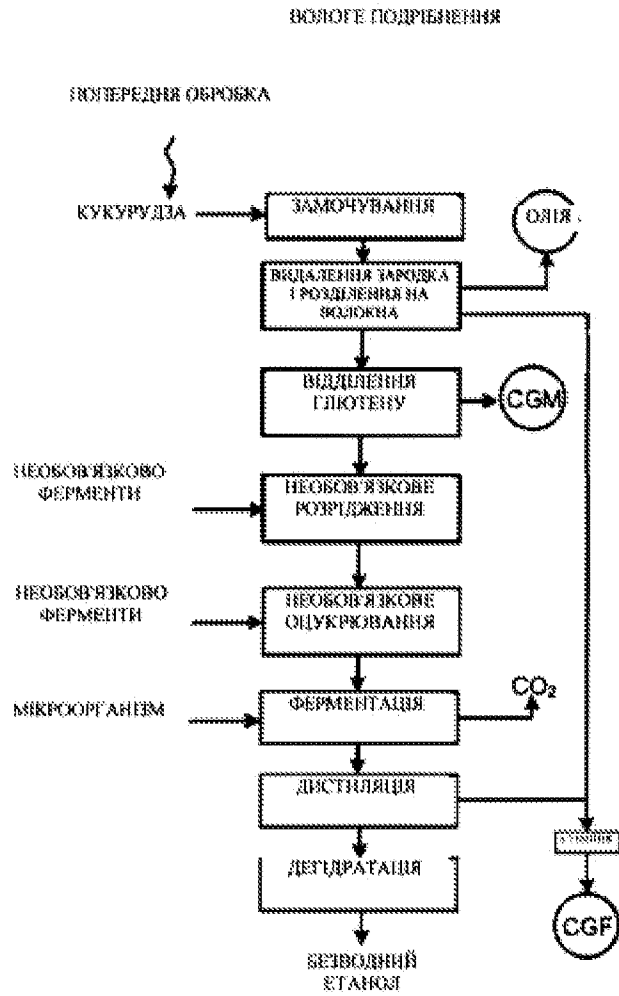


Фиг. 25

СУХЕ ПОДРІВНЕННЯ



Фиг. 26



Фиг. 27

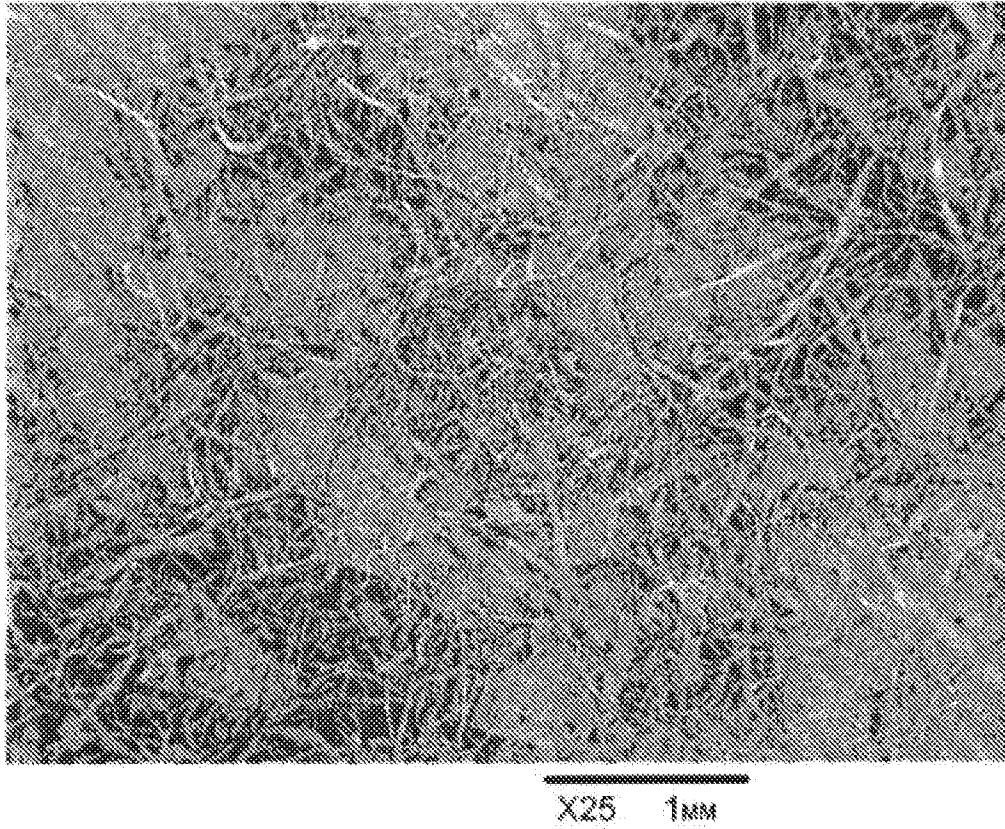


Fig. 28

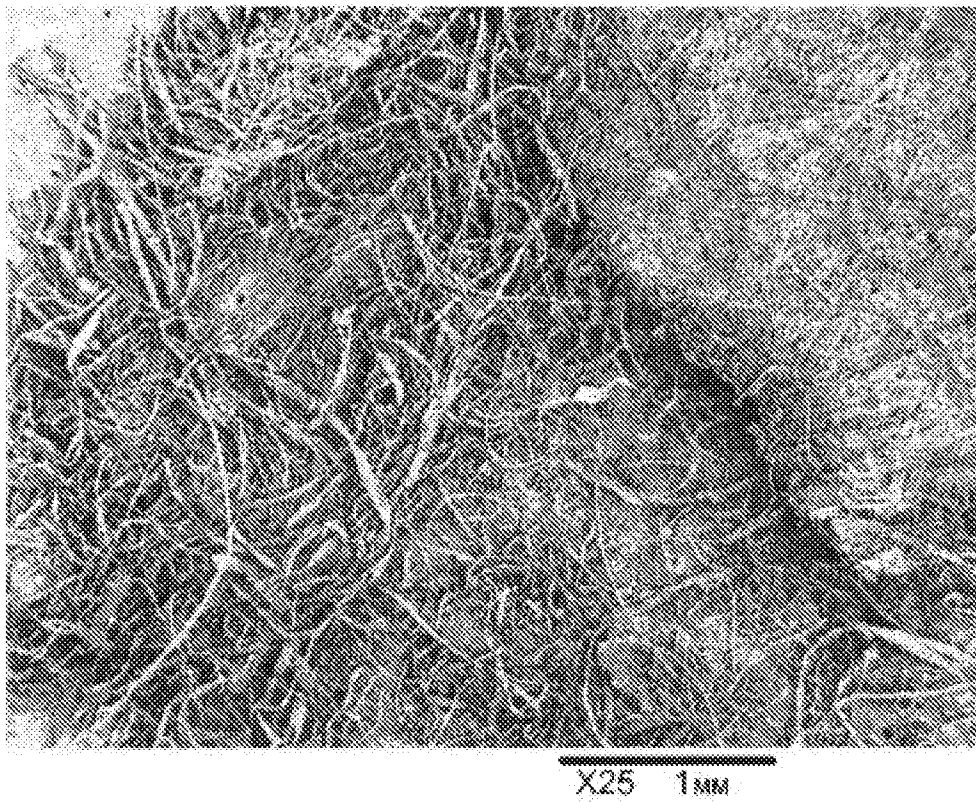
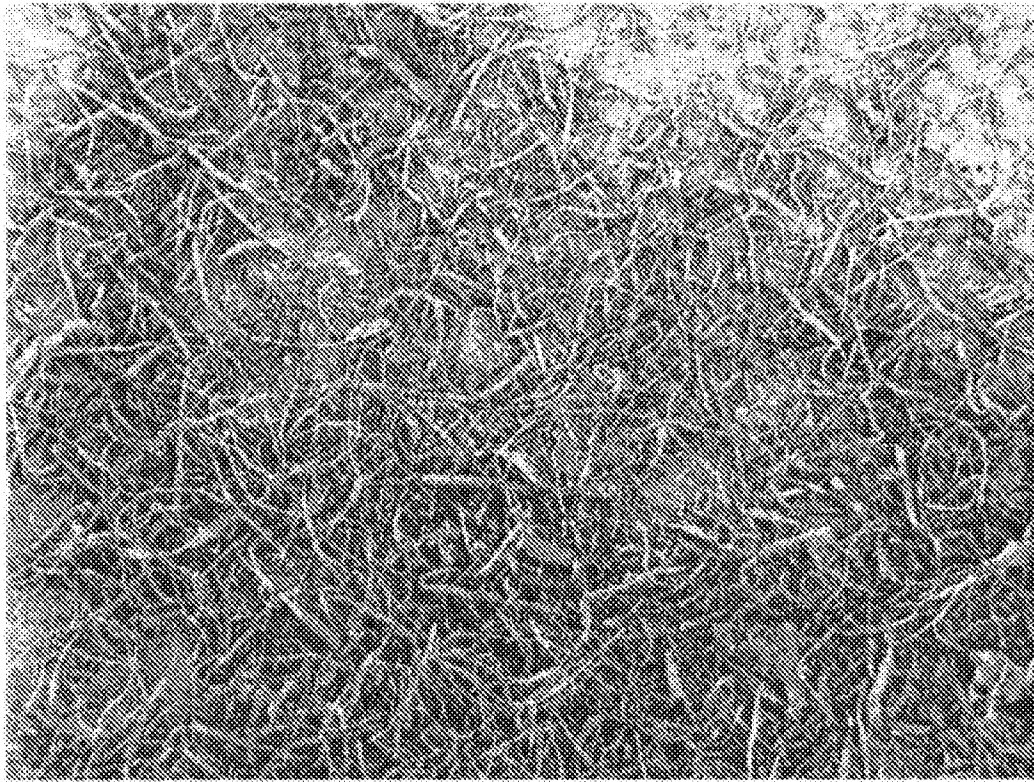


Fig. 29



X25 1mm

Fig. 30



X25 1mm

Fig. 31

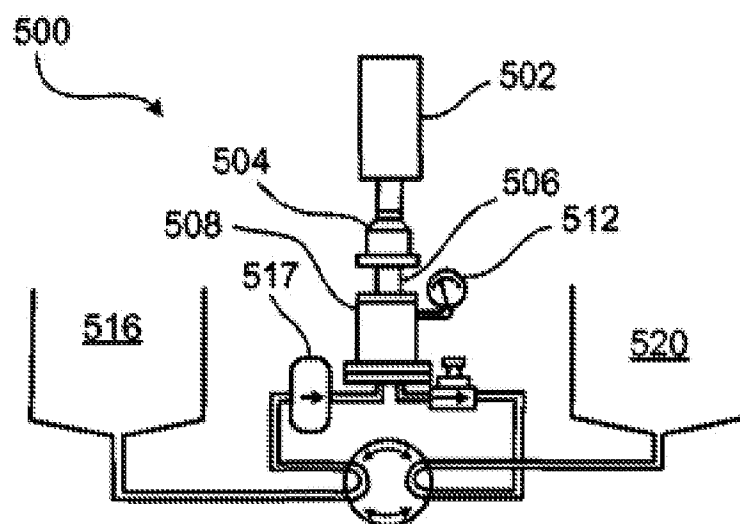


Fig. 32

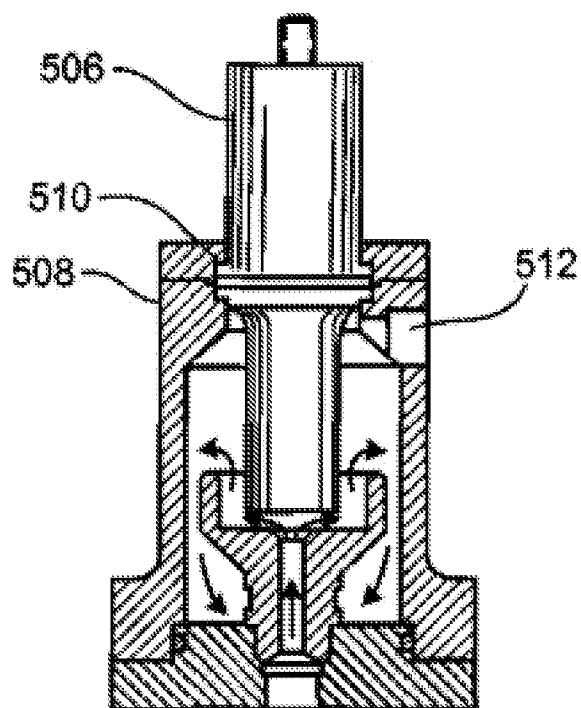


Fig. 33

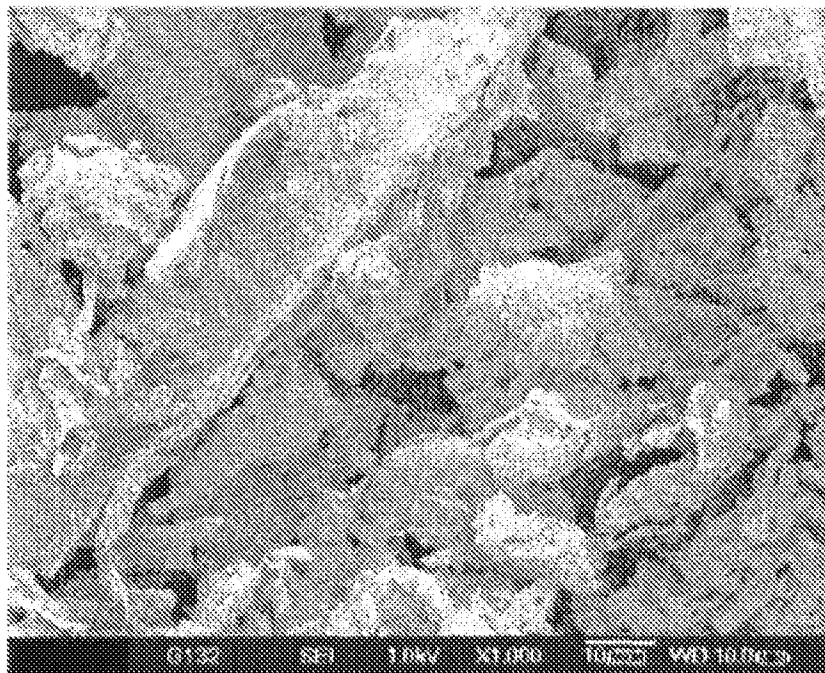


Fig. 34

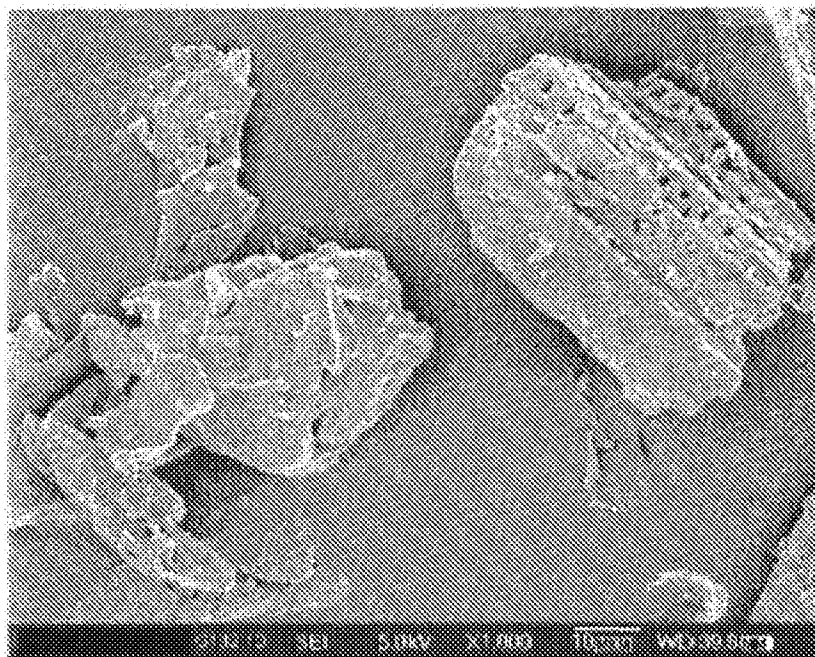
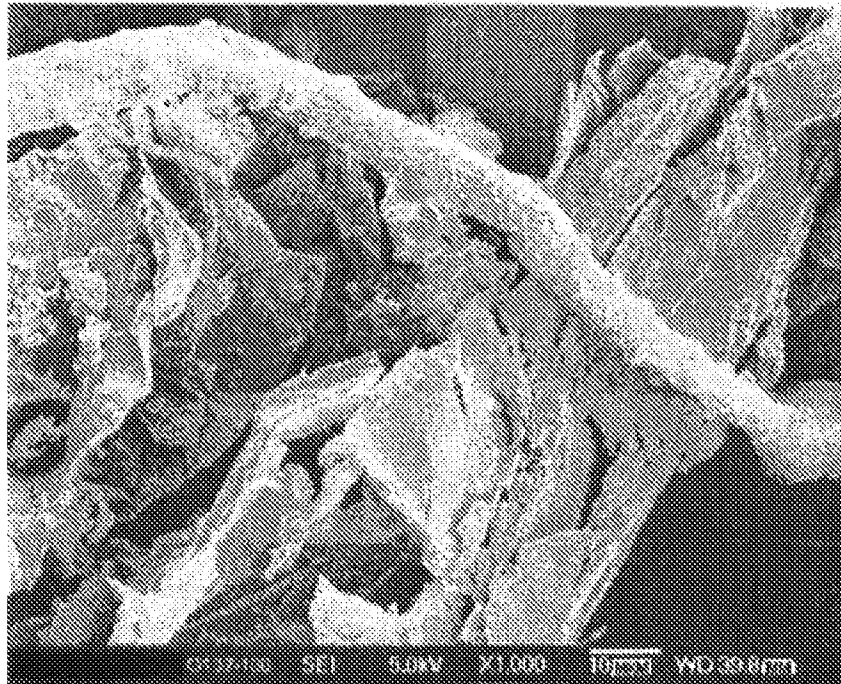
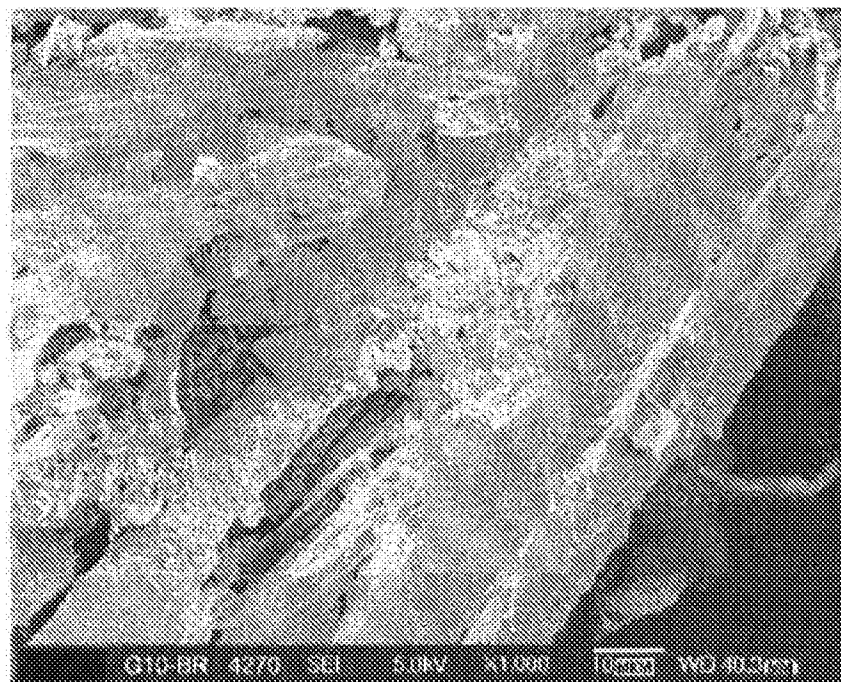


Fig. 35



Φir. 36



Φir. 37

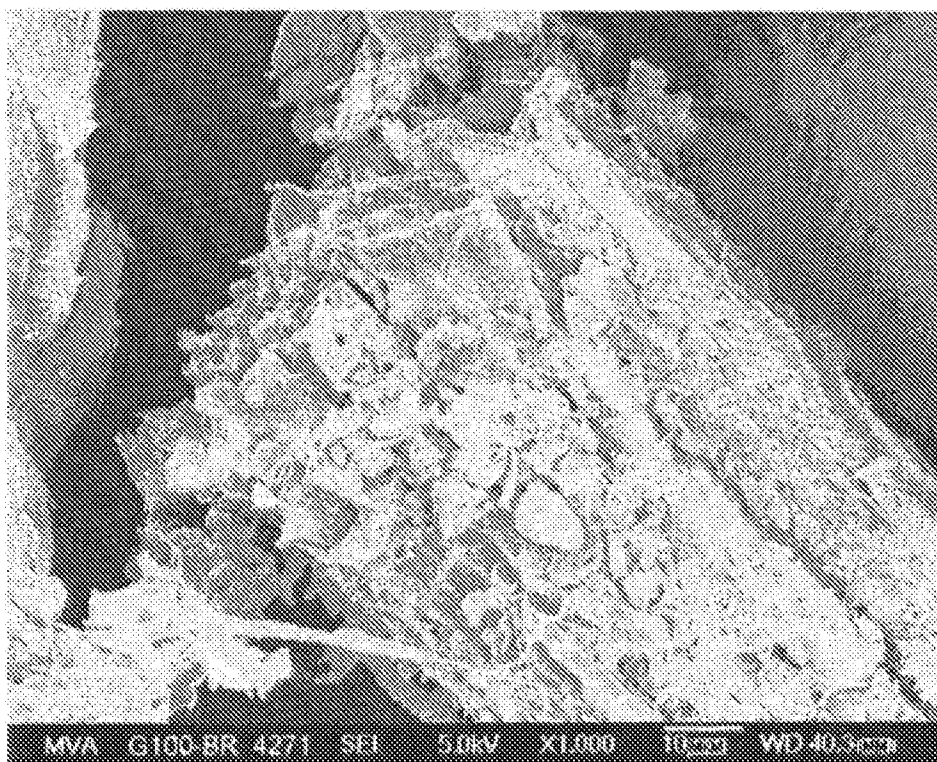


Fig. 38

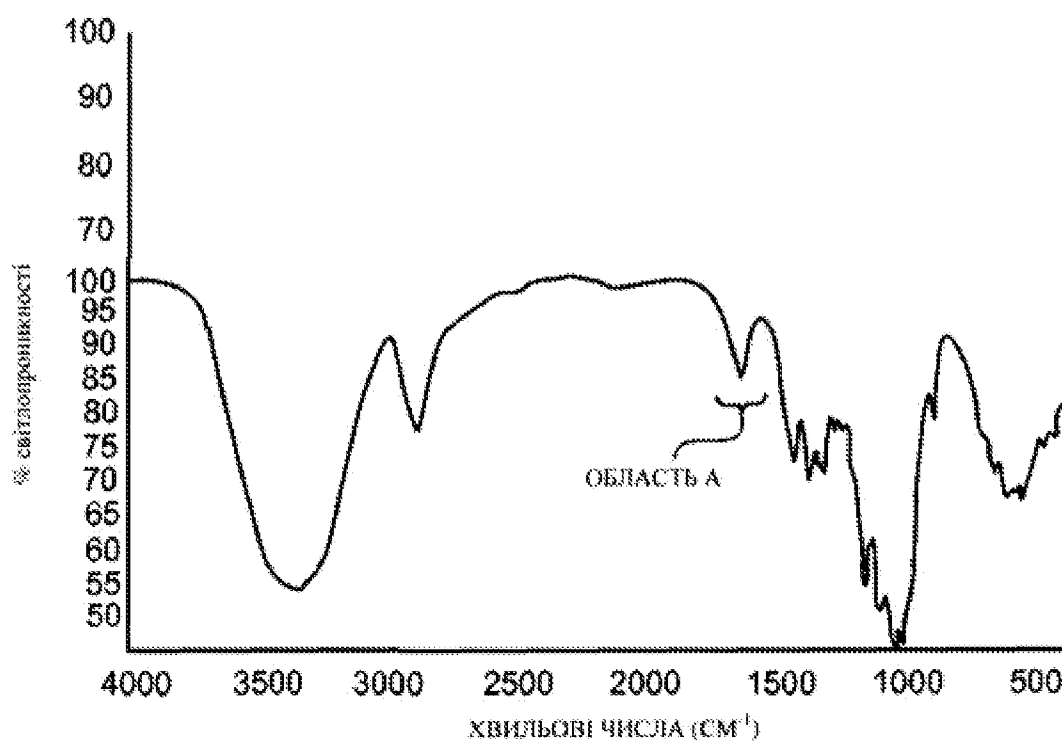


Fig. 39

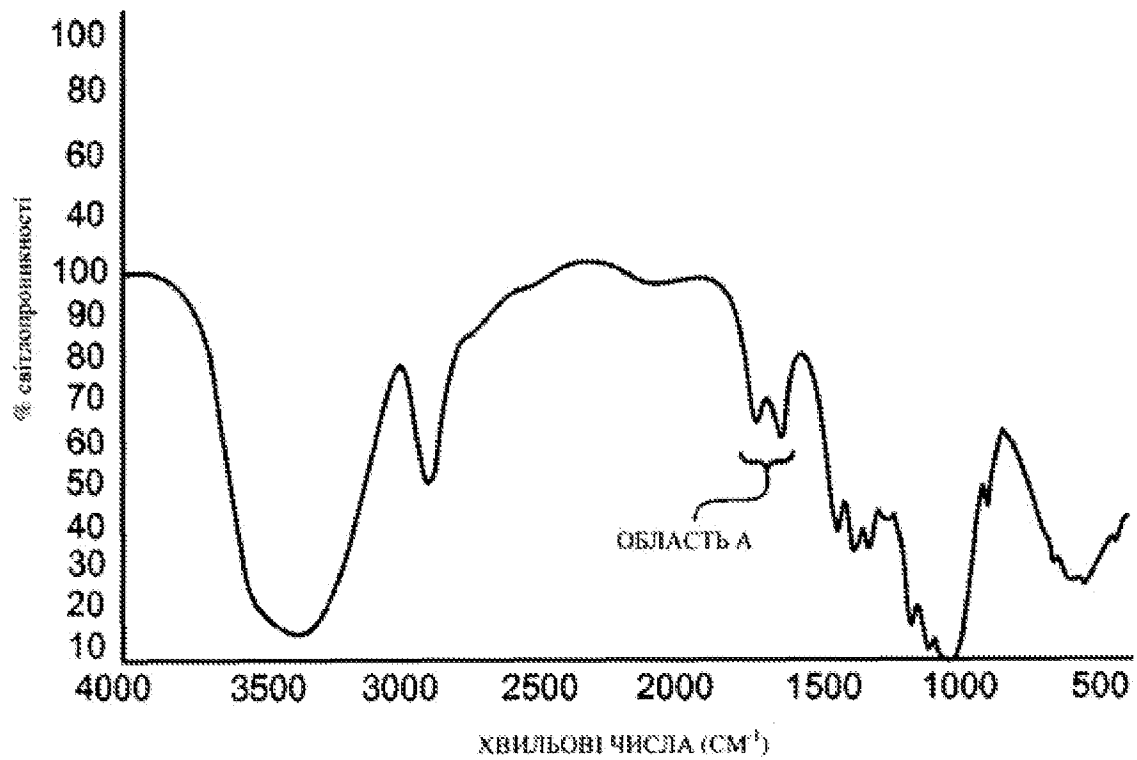


Fig. 40

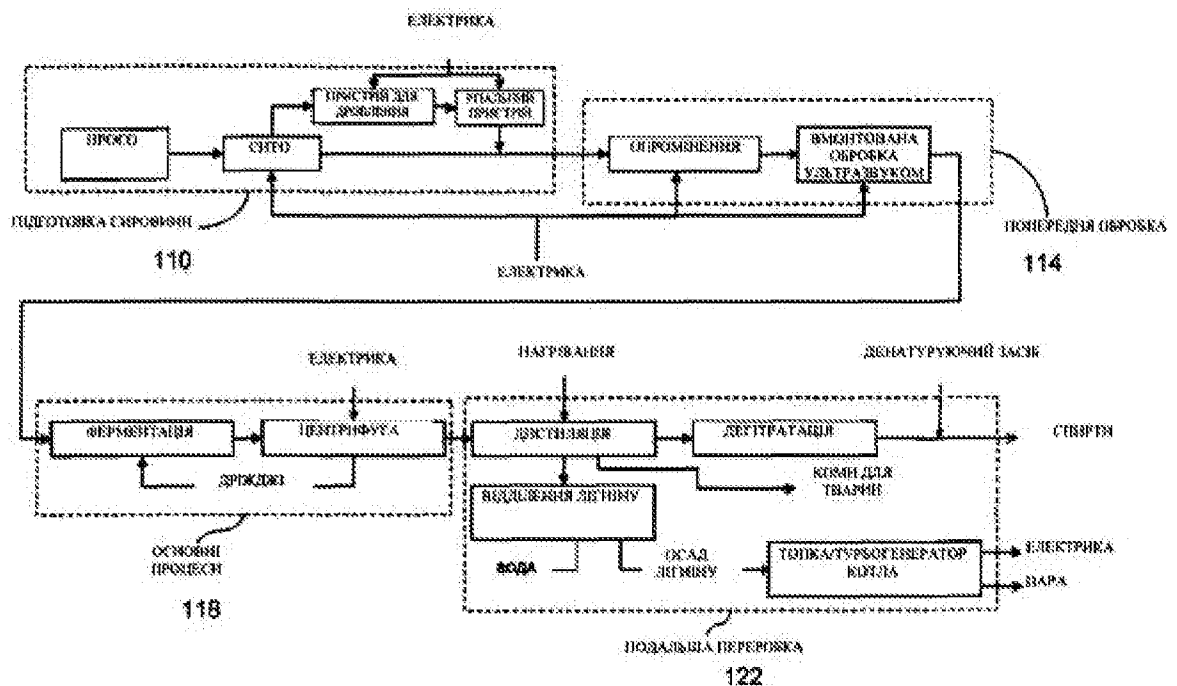


Fig. 41

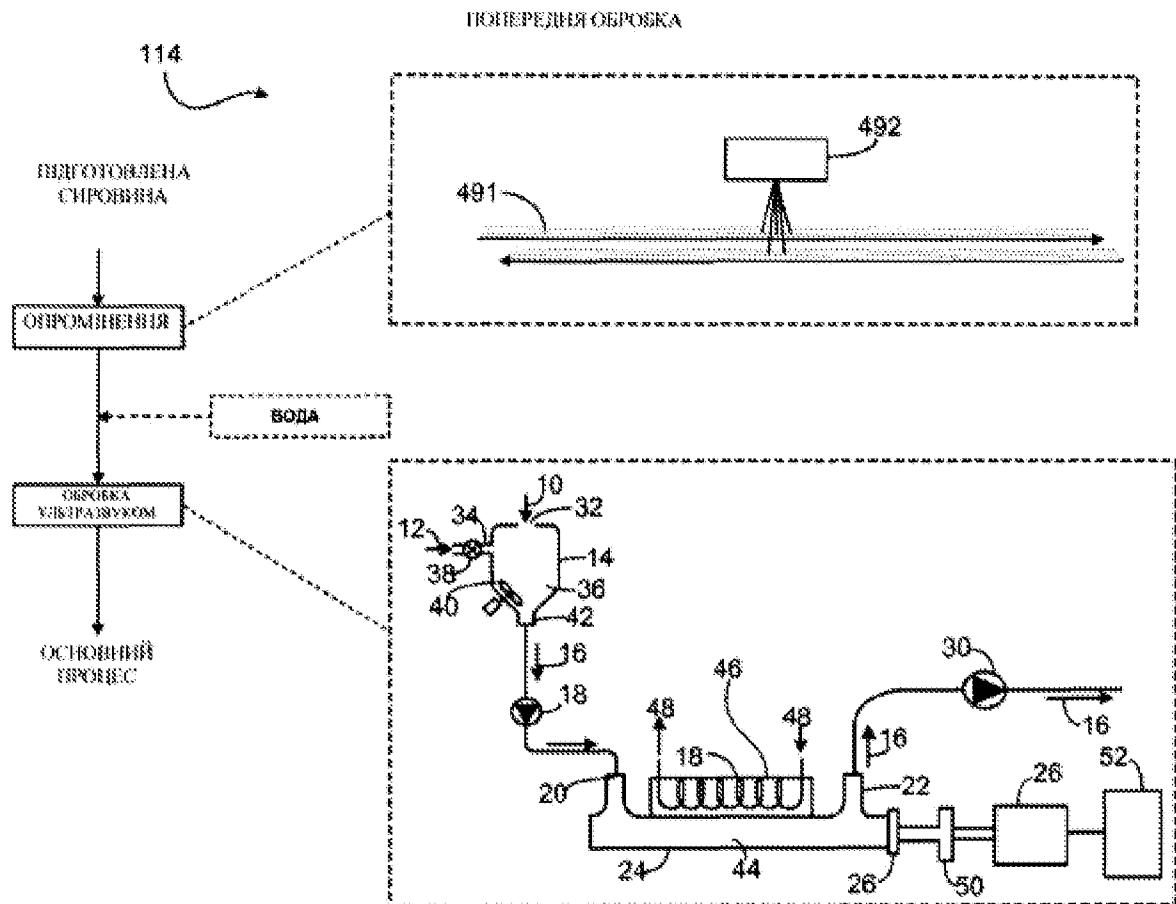


Fig. 42

Комп'ютерна верстка Л. Ціхановська

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

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