

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 031619

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2019.01.31

(51) Int. Cl. C12P 19/02 (2006.01)
C12P 19/04 (2006.01)

(21) Номер заявки
201490894

(22) Дата подачи заявки
2012.12.19

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОЭНЕРГИИ

(31) 61/579,568

(56) US-A1-20100200806

(32) 2011.12.22

(33) US

(43) 2014.12.30

(86) PCT/US2012/070624

(87) WO 2013/096452 2013.06.27

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
КСИЛЕКО, ИНК. (US)

(72) Изобретатель:
Медофф Маршалл, Мастерман Томас
Крэйг (US)

(74) Представитель:
Веселицкая И.А., Кузенкова Н.В.,
Веселицкий М.Б., Каксис Р.А.,
Белоусов Ю.В., Куликов А.В.,
Кузнецова Е.В. (RU)

(57) Изобретение касается способа получения электроэнергии, включающего осахаривание под воздействием ферментов целлюлозного или лигноцеллюлозного материала с образованием сахарного раствора с концентрацией сахара более чем 40 мас.%, где раствор включает ксилозу и глюкозу; доставку сахарного раствора к микробному топливному элементу, содержащему антинакипин или средства, предотвращающие биологическое обрастание; и использование сахарного раствора в микробном топливном элементе.

031619 B1

031619 B1

031619

B1

Родственные заявки

В заявке на данный патент заявляется приоритет по предварительной заявке на патент США № 61/579568, поданной 22 декабря 2011 г., полное описание которой включено в данный документ посредством ссылки.

Уровень техники

Целлюлозные и лигноцеллюлозные материалы (например, материалы биомассы) производят, перерабатывают и используют в больших количествах в ряде сфер применения. Зачастую такие материалы применяют один раз и затем выбрасывают как отходы или просто рассматривают как отходы, например сточные воды, жмых, опилки и солому.

Типичный материал биомассы содержит целлюлозу, гемицеллюлозу и лигнин, а также в меньшем количестве содержит белки, экстрагируемые вещества и минералы. Сложные углеводы, содержащиеся во фракциях целлюлозы и гемицеллюлозы, могут быть переработаны в сбраживаемые сахара посредством осахаривания с помощью целлюлолитических ферментов, а затем сахара можно использовать в качестве конечного продукта или промежуточного продукта, или превращать посредством дальнейшей биопереработки, например, ферментации в различные продукты, такие как спирты или органические кислоты. Полученный продукт зависит от используемого микроорганизма и условий, при которых происходила биопереработка.

Сущность изобретения

Данное изобретение относится к способу получения электроэнергии, включающему осахаривание под воздействием ферментов целлюлозного или лигноцеллюлозного материала с образованием сахарного раствора с концентрацией сахара более чем 40 мас.%, где раствор включает ксилозу и глюкозу;

доставку сахарного раствора к микробному топливному элементу, содержащему антинакипин или средства, предотвращающие биологическое обрастание; и

использование сахарного раствора в микробном топливном элементе.

Сахарный раствор получают осахариванием лигноцеллюлозного или целлюлозного материала, путем приведения в контакт материала с ферментом (например, целлюлазой). В некоторых вариантах реализации изобретения устойчивость лигноцеллюлозного или целлюлозного материала уменьшают по сравнению с той, которая была у материала в своем естественном состоянии до осахаривания. В некоторых случаях уменьшение устойчивости сырья включает обработку сырья посредством обработки. Обработка может представлять собой, например, ионизирующее излучение (например, электронно-лучевое излучение), обработку ультразвуком, пиролиз, окисление, обработку паром, химическую обработку, различные методы механической обработки и комбинации любых из этих обработок. Механическая обработка может включать любую одну или более обработок, описанных в данном документе, которую применяют по отдельности или в любой желаемой комбинации, а также применяют один или несколько раз. При обработке ионизирующим излучением, например электронно-лучевым излучением, доза может быть по меньшей мере 10 Мрад и менее чем около 200 Мрад (например, от 50 Мрад до 150 Мрад).

Способ включает использование добавок в топливном элементе, выбранных из антинакипина или средства, предотвращающего биологическое обрастание. Кроме того, в некоторых вариантах изобретения, добавками могут быть кислоты, основания, буферы (например, фосфатные буферы), минералы, коллоиды, эмульсии, эмульгаторы, микрочастицы, наночастицы, катионы, анионы, ионы металлов (например, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , K^+ , Na^+), витамины, ферменты, пептоны, экстракты, поверхностно-активные вещества, питательные вещества, газы (например, водород, азот, гелий, аргон, монооксид углерода, диоксид углерода), химические вещества, источники азота (например, аммиак, мочевины), пигменты, отдушки, анионные полимеры, катионные полимеры, неионные полимеры, олигомеры, липиды, жиры, поверхностно-активные вещества, диспергаторы, антипенные вещества, бактериостатические вещества, противомикробные вещества, микроорганизмы, модификаторы вязкости, окисляющие вещества (например, пероксиды, хлораты), восстановители, ингибиторы коррозии, осаждающие вещества, коагулянты, которые добавляют в любой комбинации и последовательности.

Типичный источник биомассы содержит целлюлозу, гемицеллюлозу и лигнин, а также в меньшем количестве содержит белки, экстрагируемые вещества и минералы. В некоторых вариантах реализации изобретения целлюлозные или лигноцеллюлозные материалы включают бумагу, бумажные изделия, бумажные отходы, бумажную массу, пигментную бумагу, мелованную бумагу, бумагу с покрытием, бумага с наполнителем, журналы, печатную продукцию, бумагу для печатающих устройств, бумагу с полимерным покрытием, открыточную бумагу, строительный картон, бумажный картон, попутные продукты переработки, хлопок, древесину, прессованную древесину, древесные отходы, опилки, древесину осины, древесную щепу, злаки, просо, мискантус, спартину, двукосточник тростниковидный, отходы зерновых, рисовую шелуху, овсяную шелуху, пшеничную шелуху, ячменную шелуху, отходы сельскохозяйственного производства, силос, солому канолы, пшеничную солому, ячменную солому, овсяную солому, рисовую солому, джут, пеньку, льносолому, бамбук, сизаль, абаку, стержни кукурузных початков, кукурузную солому, соевую солому, кукурузное волокно, люцерну, сено, кокосовое волокно, остатки переработки сахара, жмых, свекловичную пульпу, жмых агавы, водоросли, морские водоросли, навоз, сточные во-

ды, арракачу, гречиху, банан, ячмень, маниок, пуэрарию, кислицу клубненосную, саго, сорго, картофель, сладкий картофель, колоказию съедобную, ямс, бобы, садовые бобы, чечевицу, горох или смеси любого из них.

Целлюлозный или лигноцеллюлозный материал можно подвергнуть механической обработке для уменьшения объемной плотности целлюлозного или лигноцеллюлозного материала и/или увеличения его площади поверхности. В некоторых вариантах реализации изобретения способ включает механическую обработку сырья до и/или после уменьшения его устойчивости. Механическая обработка включает, например, резку, перемалывание, например, молотковое дробление, прессование, дробление, рассечение и измельчение. Например, измельчение материала биомассы может представлять собой эффективный способ обработки, применяемый к материалу биомассы. Механическая обработка может уменьшать объемную плотность сырья и/или увеличивать площадь поверхности сырья. В некоторых вариантах реализации изобретения после механической обработки объемная плотность материала становится менее чем $0,75 \text{ г/см}^3$, например менее чем около 0,7, 0,65, 0,60, 0,50, 0,35, 0,25, 0,20, 0,15, 0,10, 0,05 или менее, например менее чем $0,025 \text{ г/см}^3$. Объемную плотность определяют с помощью ASTM D1895B.

Данное изобретение предусматривает использование сахарного раствора, полученного из целлюлозного или лигноцеллюлозного материала, описанного выше, в микробном топливном элементе. Топливом является сахар, включающий ксилоту и глюкозу.

Другие признаки и преимущества данного изобретения станут очевидными из следующего подробного описания и из формулы изобретения.

Описание графических материалов

На фиг. 1 представлена блок-схема, иллюстрирующая ферментативный гидролиз целлюлозы в глюкозу.

На фиг. 2 представлена блок-схема, иллюстрирующая превращение сырья биомассы для использования в топливном элементе.

На фиг. 3 представлена блок-схема, иллюстрирующая различные процессы с использованием осахаренного сырья в топливных элементах.

На фиг. 4 представлено схематическое изображение полуэлемента биологического топливного элемента.

Подробное описание сущности изобретения

Ссылаясь на фиг. 1, например, во время осахаривания целлюлозный или лигноцеллюлозный субстрат изначально подвергают гидролизу эндоглюканазами в произвольных положениях с получением олигомерных промежуточных соединений. Эти промежуточные соединения подвергают гидролизу и являются субстратами для экзорасщепления глюканаз, таких как целлобиогидролаза, с получением целлобиозы из концевых групп целлюлозного полимера. Целлобиоза представляет собой растворимый в воде 1,4-связанный димер глюкозы. В конечном итоге, целлобиоза расщепляет целлобиозу с получением глюкозы. Глюкозу и ксилоту, полученные при осахаривании, можно использовать в топливном элементе, что будет подробно описано в данном документе.

Ссылаясь на фиг. 2, процесс производства сахарных растворов для включения в систему генерирования электрической энергии на базе топливных элементов может включать, например, необязательно механическую обработку целлюлозного и/или лигноцеллюлозного сырья (этап 110). До и/или после такой обработки сырье можно необязательно подвергнуть другой механической обработке, например облущению для уменьшения или дополнительного уменьшения его устойчивости (этап 112). Сахарный раствор образуется осахариванием сырья (этап 114) посредством, например, добавления одного или более ферментов (этап 111). Необязательно данный способ может также включать транспортировку сахарного раствора (или сырья, фермента и воды в случае, если осахаривание выполняется в пути), например, с использованием трубопроводов, железнодорожных цистерн, грузовиков или баржи до производственной установки (этап 116). Например, в данном документе можно использовать способы транспортировки и переработки биомассы, описанные в патенте США 8318453, поданном 21 января 2009 г.; полное описание которого включено в данный документ посредством ссылки. При необходимости этапы измерения содержания лигнина (этап 118) и установки или регулировки параметров процесса на основе этих измерений (этап 120) можно выполнить на различных этапах процесса, например, как описано в заявке на патент США № 12/704519, поданной 11 февраля 2011 г., полное описание которой включено в данный документ посредством ссылки. Затем сахарный раствор вводят в топливный элемент или в систему генерирования электрической энергии на базе топливных элементов (122). Необязательно продукты, полученные в данном процессе, можно дополнительно переработать и/или модифицировать, например, в случае, если сахара при этом процессе подверглись сбраживанию в продукты, продукты можно очистить, например, посредством дистилляции (124). Продукты, полученные при этих процессах также можно использовать в системе генерирования электрической энергии на базе топливных элементов.

На фиг. 3 представлена блок-схема, иллюстрирующая процессы использования осахаренного сырья в топливных элементах. Сахарный раствор из осахаренного сырья можно использовать в прямом сахарном топливном элементе, непрямом сахарном топливном элементе или биологическом топливном элементе. Глюкоза и ксилота зачастую являются наиболее распространенными сахарами, получаемыми из

биомассы, и сахарные растворы, полученные из биомассы, могут включать смесь ксилозы и глюкозы в различных соотношениях. Например, может присутствовать только глюкоза или может присутствовать только ксилоза, особенно в тех случаях, когда сахара выделяли и/или очищали. При необходимости можно использовать другие соотношения, например, в виде процентного содержания от общего количества глюкозы и ксилозы количество глюкозы может быть между менее чем 100 и 90, 90 и 80, 80 и 70, 70 и 60, 60 и 50, 50 и 40, 40 и 30, 30 и 20, 20 и 10, 10 и более чем 0%. Несмотря на то что глюкоза и ксилоза зачастую являются наиболее распространенными сахарами, полученными из биомассы, часто обеспечивая более 40 мас.% сахара в биомассе (например, более чем 50, более чем 60 или даже более чем 70 мас.%), и их можно использовать в этих различных топливных элементах, можно также использовать и другие сахара и полисахариды. Например, можно использовать арабинозу, маннозу, галактозу и рамнозу, целлюлозу, крахмал, ксилан, глюкуроноксилан, арабиноксилан, глюкоманнан и ксилоглюкан. Можно использовать смеси любых из этих сахаров. Кроме этого, сахара, описанные в данном документе, можно изомеризовать (например, во фруктозу), а затем использовать в топливном элементе. Эти различные топливные элементы и их использование описаны ниже более подробно.

Так как полное окисление глюкозы протекает через множество промежуточных соединений (например, глюконовая кислота, глюкаровая кислота, гамма-глюконолактон, гамма-глюкаролактон, 2-кетоглюконовая кислота, арабиноза, тригидроксиглутаровая кислота, винная кислота, гидроксималоновая кислота и щавелевая кислота), любое из этих промежуточных соединений можно также использовать в топливных элементах. Любое из этих промежуточных соединений в случае, если их получают посредством какого-либо из процессов, описанного в данном документе (например, осахаривания, ферментации), можно использовать для генерации электроэнергии в топливном элементе. Необязательно любые продукты из сахара, которые не используются для выработки электроэнергии в прямом сахарном топливном элементе, можно дополнительно переработать, как проиллюстрировано на фиг. 2, например, их можно ферментировать в спирт, а спирт выделить посредством дистилляции. С точки зрения полезной энергии топливные элементы преобразуют по меньшей мере 1% топлива в электрическую энергию (например, по меньшей мере 5%, по меньшей мере 7%, по меньшей мере 10%, по меньшей мере 14%, по меньшей мере 20%, по меньшей мере 25%, по меньшей мере 30%, по меньшей мере 40%, по меньшей мере 50%, по меньшей мере 60%, по меньшей мере 70%, по меньшей мере 80%, по меньшей мере 90%). В некоторых случаях от около 1 до 90% топлива преобразуется в электрическую энергию (например, от около 1 до 70%, от около 1 до 50%, от около 1 до 20%, от около 1 и 10%, от около 5 до 90%, от около 5 до 70%, от около 5 до 50%, от около 5 до 25%, от около 5 до 10%, от около 10 до 90%, от около 10 до 70%, от около 10 до 50%, от около 10 до 30%, от около 10 до 20%, от около 20 до 70%).

Помимо сахаров и продуктов, таких как спирты, растворы, полученные из биомассы с помощью способов, описанных в данном документе, могут содержать различные твердые вещества или растворенные соединения и/или материалы. Например, растворы могут содержать ферменты (например, части ферментов, активные ферменты, денатурированные ферменты), аминокислоты, питательные вещества, живые клетки, мертвые клетки, продукты распада клеток (например, лизированные клетки, дрожжевой экстракт), кислоты, основания, соли (например, галогениды, сульфаты и фосфаты, щелочи, щелочные земли, соли переходных металлов), промежуточные продукты гидролиза (например, фрагменты целлюлозы и гемицеллюлозы), лигнин, остатки лигнина, неорганические твердые вещества (например, кремнистые материалы, глины, сажа, металлы), остатки осахаренной биомассы и их комбинации.

Ферменты, которые могут присутствовать, могут представлять собой интактные или денатурированные ферменты, используемые в переработке или полученные из этих ферментов (например, белков и аминокислот). Они могут представлять собой растворенные и/или осажденные и взвешенные твердые вещества. Например, сахарные растворы могут содержать до около 10 мас.% ферментов (например, до 9, до 8, до 5, до 2, до 1 мас.%, от около 0,1 до 5 мас.%, от около 1 до 5 мас.%, от около 2 до 5 мас.%, от около 0,1 до 1 мас.%, от около 0,01 до 1 мас.%, от около 0,001 до 0,1 мас.%).

Во время осахаривания биомассы оптимальное значение pH зачастую может находиться в кислой области и, следовательно, используемые растворы, в случае использования непосредственно в системе генерирования электрической энергии на базе топливных элементов, могут иметь pH от около 2 до 5 (например, от около 4 до 5). pH также можно скорректировать на повышение или на понижение после осахаривания и или провести осахаривание при более высоком или более низком pH. В некоторых вариантах реализации изобретения раствор, используемый в топливном элементе, может, таким образом, иметь значения pH, выбранные из широкого диапазона. Например, pH можно выбрать из диапазона от около 2 до около 10 (например, от около 2 до 5, от около 3 до 5, от около 3 до 6, от около 4 до 6, от около 5 до 10, от около 6 до 10, от около 8 до 10).

Сахарные растворы, полученные при использовании процессов, описанных в данном документе, и используемые в топливных элементах, могут содержать взвешенные не сахара или растворенные твердые вещества, присутствующие в концентрациях, составляющих до около 50 мас.%, например от около 1 до 50 мас.%, от 2 до 40 мас.%, от 3 до 25 мас.%, от 5 до 25 мас.%, от 40 до 50 мас.%, от 30 до 40 мас.%, от 10 до 20 мас.%, от 1 до 5 мас.%, от 10 до 40 мас.%, менее чем около 50 мас.%, менее чем около 40 мас.%, менее чем около 30 мас.%, менее чем около 20 мас.%, менее чем около 10 мас.%, менее чем около 5

мас.%, менее чем около 1 мас.%, менее чем около 0,5 мас.%, менее чем около 0,01 мас.%. У этих растворов может быть высокая мутность, например по меньшей мере около 5 нефелометрических единиц мутности (NTU) (например, по меньшей мере около 10 NTU, по меньшей мере около 50 NTU, по меньшей мере около 100 NTU, по меньшей мере около 100 NTU, по меньшей мере около 200 NTU, по меньшей мере около 300 NTU, по меньшей мере около 400 NTU и даже более чем около 500 NTU). В некоторых случаях твердые вещества полностью или частично удаляют прежде, чем использовать в топливных элементах. Например, твердые вещества можно удалить с помощью фильтрации, центрифугирования, осаждения, флотации и их комбинаций. В некоторых случаях твердые вещества получают из ранее растворимого материала, который был осажден, например, фермента, который был денатурирован. После удаления твердых веществ мутность растворов может быть уменьшена на до около 500 NTU (например, уменьшена на до около 100 NTU, уменьшена на до около 50 NTU, уменьшена на до около 5 NTU).

Помимо того, что сахарные растворы, полученные с помощью процессов, описанных в данном документе, могут быть мутными, они также могут быть окрашены благодаря окрашенным примесям. Например, некоторые ионы металлов и полифенолы, и продукты, полученные из лигнина, произведенные или высвобожденные во время переработки лигноцеллюлозной биомассы, могут быть существенно окрашены. Растворы можно использовать непосредственно в системах генерирования электрической энергии на базе топливных элементов, описанных в данном документе, или можно частично или полностью обесцветить перед использованием. Например, окрашенные примеси можно отфильтровать от раствора, разрушить (например, с помощью химического разложения) и/или осадить из раствора.

Ионная сила сахарных растворов, полученных из биомассы, может быть высокой благодаря источнику биомассы, а также переработке биомассы, как описано в данном документе. Растворы можно использовать непосредственно или полностью, селективно или частично деионизированными прежде, чем использовать в системах топливных элементов, описанных в данном документе.

В некоторых вариантах реализации изобретения топливный элемент может содержать биомассу (например, лигноцеллюлозную биомассу, целлюлозную биомассу, крахмал), а также осаживающий фермент. Например, сахар можно использовать в системе генерирования электрической энергии на базе топливных элементов во время его получения под воздействием осаживающего фермента на материал биомассы.

В других вариантах реализации изобретения сахарные растворы, используемые в топливных элементах, описанные в данном документе, могут содержать добавку. Такие добавки могут изменять свойства растворов, такие как pH, вязкость, химический потенциал, поверхностное натяжение, термические свойства, цвет, запах, прозрачность, ионную силу, электропроводность, стерильность и/или питательную ценность. Например, добавками могут быть кислоты, основания, буферы (например, фосфатные буферы), минералы, коллоиды, эмульсии, эмульгаторы, микрочастицы, наночастицы, катионы, анионы, ионы металлов (например, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , K^+ , Na^+), витамины, ферменты, пептоны, экстракты, поверхностно-активные вещества, питательные вещества, газы (например, водород, азот, гелий, аргон, монооксид углерода, диоксид углерода), химические вещества, источники азота (например, аммиак, мочевины), пигменты, отдушки, анионные полимеры, катионные полимеры, неионные полимеры, олигомеры, липиды, жиры, поверхностно-активные вещества, диспергаторы, антипенные вещества, бактериостатические средства, противомикробные вещества, микроорганизмы, модификаторы вязкости, окисляющие вещества (например, пероксиды, хлораты), восстановители, ингибиторы коррозии, осаждающие вещества, коагулянты, добавленные в любой комбинации и последовательности. Добавки можно добавлять в диапазоне от нескольких миллионных долей до нескольких процентов. Например, от 1 до 1000 м.д., от 5 до 500 м.д., от 5 до 100 м.д., от 50 до 100 м.д., от 100 до 1000 м.д., от 1 до 10 мас.%, от 2 до 10 мас.%, от 5 до 10 мас.%, от 2 до 5 мас.%. В некоторых вариантах реализации изобретения, в которых содержатся катионы, анионы, анионы металла, их содержание составляет от 1 до 1000 м.д. В некоторых вариантах реализации изобретения, в которых добавляют кислоты, основания или буферы, конечное значение pH после добавления добавок можно выбрать таким, чтобы pH было от 2 до 10 (например, от около 4 до 8, от около 5 до 7, от около 6 до 8, от около 4 до 5, от около 7 до 8, от около 8 до 10 и от 2 до 4). Добавки также можно дозировать и добавить в количестве от около 1 мкМ до 5 М (например, от около 1 мМ до 1 М, от около 5 до 100 мМ, от около 100 мМ до 1 М, от около 10 до 100 мМ).

Биологические топливные элементы представляют собой устройства, способные непосредственно преобразовывать химическое топливо в электрическую энергию с помощью электрохимических реакций с участием каскада биохимических реакций. Как правило, они содержат ферменты или активные части ферментов для катализа. Ферменты могут находиться внутри живого организма (например, микробный топливный элемент) или могут находиться вне живой клетки (например, ферментный топливный элемент). Фиг. 4 иллюстрирует схематическое изображение типичного полуэлемента для биологического топливного элемента. Подаваемое топливо вступает в контакт с биологическим компонентом, который окисляет топливо и создает отходы, которые удаляют. Электроны, высвобождаемые из топлива, переносятся от биологического компонента на медиатор, который либо диффундирует на электрод или связан с электродом, на котором медиатор окисляется до своего первоначального состояния, отдавая электрон во внешнюю цепь. Окисляющая сторона топливного элемента не показана. Некоторыми окислителями мо-

гут быть, например, O_2 , подаваемый по воздуху, или пероксиды (например, пероксид водорода, органические пероксиды, неорганические пероксиды). Некоторым биологическим топливным элементам не нужен медиатор; в таких элементах электрон переносится непосредственно от биологического компонента на электрод. В некоторых биологических топливных элементах анодная реакция с кислородом катализируется биологическим компонентом. Некоторые биологические топливные элементы были описаны, например, Дерекком Лавли (Derek Lovley) в публикации "The microbe electric: conversion of organic matter to electricity", Current Opinions in Biotechnology, 2008, Volume 19, pages 1-8 или в патенте США № 8283076, поданном 18 мая 2007 г.; полное описание которых включено в данный документ посредством ссылки.

Топливом, используемым в биологическом топливном элементе, могут являться продукты осахаривания биомассы, как описано выше. Особенно в тех случаях, когда используются организмы (например, микробные топливные элементы), в топлива можно добавить другие питательные вещества и компоненты среды, например, ионы (например, натрия, калия, железа, магния, марганца, цинка, меди), фосфаты, сульфаты, аммиак, мочевины, аминокислоты, белки, витамины, буферы, органические кислоты, неорганические кислоты, органические основания, неорганические основания, экстракты, богатые питательными веществами (например, дрожжевые экстракты, мясные экстракты и овощные экстракты). Помимо этого можно контролировать температуру и pH. Например, можно использовать температуру от 10 до 70°C (например, от около 10 до 60°C, от около 10 до 50°C, от около 10 до 40°C, от около 20 до 70°C, от около 20 до 60°C, от около 20 до 50°C, от около 20 до 40°C, от около 30 до 70°C, от около 30 до 60°C, от около 30 до 50°C, от около 30 до 40°C). Значение pH может быть от около 3 до 10 (например, от около 3 до 9, от около 3 до 8, от около 3 до 7, от около 3 до 6, от около 3 до 5, от около 4 до 9, от около 4 до 8, от около 4 до 7, от около 5 до 9, от около 5 до 8, от около 5 до 7).

Примерами организмов, которые можно использовать в биологических топливных элементах, являются виды геобактерий *Proteus vulgaris*, *Desulphovibrio desulphuricans*, *E. coli*, *Actinobacillus succinogenes*, *Desulphovibrio vulgaris*, *Shewanella putrefaciens* и *Rhodospirillum rubrum*.

Примерами ферментов, которые можно использовать в биологических топливных элементах, являются глюкозооксидаза, алкогольдегидрогеназа, альдегиддегидрогеназа, формиатдегидрогеназа, оксидоредуктаза, диафораза, ароматический оксидоредуктаза, лакказа, микропероксидаза, глюкозодегидрогеназа, гидрогеназа, пероксидаза, восстановленные ферменты из этого перечня и их комбинации.

Механическая обработка

Сырье биомассы, а именно целлюлозный и/или лигноцеллюлозный материал, можно механически обработать до или после других видов обработок. Способы механической обработки материала, содержащего углеводы, включают, например, перемалывание или дробление. Перемалывание может быть выполнено с применением, например, молотковой мельницы, шаровой мельницы, коллоидной мельницы, конической или конусной мельницы, дисковой мельницы, бегуна, мельницы Уайли, мукомольной мельницы или другие мельницы. Дробление может быть выполнено с применением, например, дробилки режущего/ударного типа. Некоторые типичные дробилки включают жерновые дробилки, штифтовые дробилки, кофемолки и обдирные мельницы. Дробление или перемалывание могут быть обеспечены, например, штифтом с качательным движением или другим элементом, как в случае со штифтовыми мельницами. Другие способы механической обработки включают механическое рыхление или разрыв, другие способы, которые применяют давление к волокнам, и перемалывание с истиранием в воздухе. Подходящие механические обработки дополнительно включают любую другую методику, которая продолжает разрушение внутренней структуры материала, начатое на предыдущих стадиях переработки.

Механические системы подготовки подачи могут быть выполнены с возможностью получения потоков с конкретными характеристиками, такими как, например, конкретные максимальные размеры, конкретные соотношения длины к ширине или конкретные соотношения площадей поверхности. Физическая подготовка может увеличивать скорость реакций, улучшать движение материала, улучшать профиль облучения материала, улучшать однородность облучения материала или уменьшить время переработки, требуемое для раскрытия материалов и делания их более доступными для процессов и/или реагентов, таких как реагенты в растворе.

Объемную плотность сырья можно регулировать (например, увеличивать). В некоторых ситуациях может быть желательным получение материала с низкой объемной плотностью, например, посредством уплотнения материала (например, уплотнение поможет сделать его более удобным и менее дорогостоящим для транспортировки на другую площадку), а затем возвращения материала в состояние более низкой объемной плотности (например, после транспортировки). Материал можно уплотнить, например, от менее чем около 0,2 до более чем около 0,9 г/см³ (например, от менее чем около 0,3 до более чем около 0,5 г/см³, от менее чем около 0,3 до более чем около 0,9 г/см³, от менее чем около 0,5 до более чем около 0,9 г/см³, от менее чем около 0,3 до более чем около 0,8 г/см³, от менее чем около 0,2 до более чем около 0,5 г/см³). Например, материал можно уплотнить с помощью способов и оборудования, которые описаны в патенте США № 7932065, принадлежащем Medoff и в публикации международной заявки № WO 2008/073186 (которая была подана 26 октября 2007 г., опубликована на английском языке и предназначена для США), полное описание которых включено в данный документ посредством ссылки. Уп-

лотные материалы можно переработать любым из описанных в данном документе способов, или любой материал, переработанный любым из описанных в данном документе способов, впоследствии можно уплотнить.

В некоторых вариантах реализации подлежащий переработке материал находится в виде волокнистого материала, который включает волокна, полученные разрезанием источника волокон. Например, разрезание может быть выполнено ротационными ножами.

Например, разрезание источника волокон, например, который является устойчивым или его уровень устойчивости был снижен, можно выполнить, например, ротационными ножами с получением первого волокнистого материала. Первый волокнистый материал пропускают через первое сито, например, со средним размером отверстия, составляющим 1,59 мм или менее (1/16 дюйма, 0,0625 дюйма), с получением второго волокнистого материала. При необходимости источник волокон можно нарезать перед разрезанием, например, с помощью шредера. Например, в случае применения бумаги в качестве источника волокон, бумагу можно сначала нарезать на полосы шириной, например, 1/4-1/2 дюйма с применением шредера, например, шредера со шнеками встречного вращения, такого как производится компанией Munson (Ютика, штат Нью-Йорк). В качестве альтернативы разрезанию на полосы, бумагу можно измельчить посредством разрезания до необходимого размера в гильотинной резальной машине. Например, гильотинную резальную машину можно применять для разрезания бумаги на листы, например, шириной 10 дюймов и длиной 12 дюймов.

В некоторых вариантах реализации разрезание источника волокна и прохождение полученного первого волокнистого материала через первое сито осуществляют одновременно. Разрезание и прохождение можно также осуществлять в периодическом процессе.

Например, можно использовать ротационные ножи для одновременного разрезания источника волокон и просеивания первого волокнистого материала. Ротационные ножи содержат загрузочный бункер, в который можно загрузить нарезанный на полосы источник волокон, полученный в результате его нарезания на полосы.

В некоторых вариантах реализации сырье физически обрабатывают перед осахариванием и/или ферментацией. Процессы физической обработки могут включать один или более из любых способов, описанных в данном документе, такие как механическая обработка, химическая обработка, облучение, обработка ультразвуком, окисление, пиролиз или обработка паром. Способы обработки могут быть использованы в комбинациях из двух, трех, четырех или даже всех указанных технологий (в любом порядке). При применении более одного способа обработки, способы могут применяться одновременно или в различные моменты времени. Также могут быть использованы другие процессы, которые изменяют молекулярную структуру сырья биомассы, в отдельности или в комбинации с процессами, описанными в данном документе.

Механические обработки, которые могут применяться, и свойства механически обработанного сырья более подробно описаны в патенте США № 13/276192, поданном 18 октября 2011 г., полное описание которого включено в данный документ посредством ссылки.

Помимо этого уменьшения размера, которое можно выполнить в начале и/или позже в процессе переработки, механическая обработка также может быть более предпочтительной для "раскрытия", "напряжения", разрушения или разрыхления сырьевых материалов, делая целлюлозу материалов более восприимчивой к разрыву цепей и/или разрушению кристаллической структуры во время обработки с целью структурной модификации.

Биомасса может быть в сухом виде, например, с влажностью менее чем около 35% (например, менее чем около 20%, менее чем около 15%, менее чем около 10%, менее чем около 5%, менее чем около 4%, менее чем около 3%, менее чем около 2% или даже менее чем около 1%). Также биомасса может поступать в мокром состоянии, например, в виде мокрого твердого вещества, густой суспензии или суспензии с содержанием по меньшей мере около 10 мас.% твердых веществ (например, по меньшей мере около 20 мас.%, по меньшей мере около 30 мас.%, по меньшей мере около 40 мас.%, по меньшей мере около 50 мас.%, по меньшей мере около 60 мас.%, по меньшей мере около 70 мас.%).

Процессы, описанные в данном документе, могут использовать материалы с низкой объемной плотностью, например, целлюлозное или лигноцеллюлозное сырье, которые были подвергнуты предварительной механической обработке, чтобы их объемная плотность стала менее чем около 0,75 г/см³, например менее чем около 0,7, 0,65, 0,60, 0,50, 0,35, 0,25, 0,20, 0,15, 0,10, 0,05 или менее, например менее чем около 0,025 г/см³. Объемная плотность определяется с помощью ASTM D1895B. Коротко, способ включает заполнение мерного цилиндра известного объема образцом и получение веса образца. Объемную плотность рассчитывают посредством деления массы образца в граммах на известный объем цилиндра в сантиметрах кубических. При необходимости плотность материалов с низкой объемной плотностью можно увеличить, например, с помощью способов, описанных в патенте США № 7971809, принадлежащем Medoff, полное описание которого включено в данный документ посредством ссылки.

В некоторых случаях биомассу можно просеивать через сито или перфорированную пластину с желаемым диаметром отверстий, например, менее чем около 6,35 мм (1/4 дюйма, 0,25 дюйма), (например, менее чем около 3,18 мм (1/8 дюйма, 0,125 дюйма), менее чем около 1,59 мм (1/16 дюйма, 0,0625 дюйма),

менее чем около 0,79 мм (1/32 дюйма, 0,03125 дюйма), например, менее чем около 0,51 мм (1/50 дюйма, 0,02000 дюйма), менее чем около 0,40 мм (1/64 дюйма, 0,015625 дюйма), менее чем около 0,23 мм (0,009 дюйма), менее чем около 0,20 мм (1/128 дюйма, 0,0078125 дюйма), менее чем около 0,18 мм (0,007 дюйма), менее чем около 0,13 мм (0,005 дюйма) или даже менее чем около 0,10 мм (1/256 дюйма, 0,00390625 дюйма)).

Просеивание материала биомассы также может осуществляться вручную, например, с помощью оператора или механически (например, автоматом, оборудованным датчиком распознавания цвета, датчиком с отражателем или другим датчиком), при помощи чего удаляют ненужный материал. Просеивание может также представлять собой магнитное просеивание, в котором магнит расположен рядом с транспортируемым материалом, и магнитный материал удаляют с помощью магнита.

Необязательно перед дальнейшей переработкой материал биомассы можно нагреть, например, посредством ИК-излучения, микроволн, сжигания (например, газа, угля, нефти, биомассы), резистивного нагрева и/или индукционного нагрева. Нагрев можно применять, например, с целью сушки материала. В случае необходимости сушки материала ее также можно облегчить, с нагревом или без него, движением газа (например, воздуха, кислорода, азота, гелия, CO₂, аргона) над биомассой и/или через нее.

Необязательно биомассу можно охладить до или после механической обработки. Охлаждение материала описано в патенте США № 7900857, принадлежащем Medoff, описание которого включено в данный документ посредством ссылки.

Обработка радиоактивным излучением

В некоторых случаях сырье может подвергаться воздействию излучения с целью модификации его структуры и, таким образом, уменьшения его устойчивости. Облучение может, например, уменьшать среднюю молекулярную массу сырья, изменять кристаллическую структуру сырья, изменять функционализацию сырья (например, посредством окисления) и/или увеличивать площадь поверхности и/или пористость сырья.

В способах, описанных в данном документе, можно использовать различные другие облучающие устройства, в том числе источники полевой ионизации, электростатические разделители ионов, генераторы полевой ионизации, источники термоионной эмиссии, источники ионов сверхвысоочастотного разряда, рециркулирующие или статические ускорители, динамические линейные ускорители, ускорители Ван-де-Граафа и складчатые тандемные ускорители. Такие устройства описаны, например, в патенте США № 7931784, принадлежащем Medoff, полное описание которого включено в данный документ посредством ссылки.

Электронный пучок можно использовать в качестве источника излучения. Электронный пучок обладает преимуществом дозы с высокой интенсивностью (например, 1, 5 или даже 10 Мрад в секунду), высокой производительностью, меньшим ограждением и меньшей защитой оборудования. Электронные пучки также могут обладать высоким электрическим коэффициентом полезного действия (например, 80%), что позволяет использовать меньшее количество энергии по сравнению с другими способами облучения, что может обуславливать более низкие эксплуатационные расходы и более низкие выбросы парниковых газов, что соответствует меньшему количеству используемой энергии. Электронные пучки могут генерироваться, например, с помощью электростатических генераторов, каскадных генераторов, трансформаторных генераторов, низкоэнергетических ускорителей с системой сканирования, низкоэнергетических ускорителей с линейным катодом, линейных ускорителей и импульсных ускорителей.

Электроны также могут быть более эффективными при вызывании изменений в молекулярной структуре материалов, содержащих углеводы, например, с помощью механизма разрыва цепей. Помимо этого, электроны, энергия которых составляет 0,5-10 МэВ, могут проникать в материалы с низкой плотностью, такие как материалы биомассы, описанные в данном документе, например, материалы, объемная плотность которых составляет менее чем 0,5 г/см³, а толщина составляет 0,3-10 см. Электроны в качестве источника ионизирующего излучения можно использовать, например, для относительно тонких пачек, слоев или пластов материалов, например, менее чем около 0,5 дюйма, например менее чем около 0,4, 0,3, 0,25 дюйма или менее чем около 0,1 дюйм. В некоторых вариантах реализации изобретения энергия каждого электрона электронного пучка составляет от около 0,3 до около 2,0 МэВ (мегаэлектронвольт), например от около 0,5 до около 1,5 МэВ или от около 0,7 до около 1,25 МэВ. Способы облучения материалов описаны в публикации заявки на патент США 2012/01000577 A1, поданной 18 октября 2011 г., полное описание которой включено в данный документ посредством ссылки.

Устройства для облучения электронным пучком можно коммерчески приобрести у таких производителей, как Ion Beam Applications, Лувен-ля-Нев, Бельгия или Titan Corporation, Сан-Диего, штат Калифорния. Типичные энергии электронов могут составлять 0,5, 1, 2, 4,5, 7,5 или 10 МэВ. Типичная мощность устройства для облучения электронным пучком может составлять 1, 5, 10, 20, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 125, 150, 175, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 600, 700, 800, 900 кВт или даже 1000 кВт.

При выборе оптимальных характеристик мощности устройств для облучения электронным пучком учитывают эксплуатационные расходы, капитальные затраты, амортизацию и контур устройства. При выборе оптимальных уровней доз облучения электронным пучком учитывают энергетические затраты, а также вопросы окружающей среды, надежности и защиты здоровья (ESH). Как правило, генераторы раз-

мещают в сооружении, например, из свинца или бетона, специально для рентгеновских лучей, которые генерируются в данном процессе. Побочные эффекты при рассмотрении энергии электронов включают затраты на электроэнергию.

Устройство облучения электронным пучком может генерировать или фиксированный пучок, или сканирующий пучок. Сканирующий пучок с большой длиной развертки сканирования и высокими скоростями сканирования может быть предпочтительным, поскольку он будет эффективно заменять большую ширину фиксированного пучка. Кроме того, доступны ширины развертки, составляющие 0,5, 1, 2 м и более.

В некоторых вариантах реализации изобретения используют два или более источников излучения, таких как два или более источников ионизирующего излучения. Например, образцы можно в любом порядке обработать электронным пучком, а затем гамма-излучением и УФ-излучением, длина волны которого составляет от около 100 до около 280 нм. В некоторых вариантах реализации изобретения образцы обрабатывают тремя источниками ионизирующего излучения, такими как пучок электронов, гамма-излучение и энергетическое УФ-излучение. Биомассу транспортируют через зону облучения (354 на фиг. 3), в которой ее можно облучить, например электронами. Как правило, более предпочтительным является, чтобы при облучении у подложки материала биомассы была относительно равномерная толщина, как описано выше.

Эффективность изменения молекулярной/надмолекулярной структуры и/или уменьшения устойчивости биомассы, содержащей углеводы, зависит от используемой энергии электронов и применяемой дозы, тогда как длительность облучения зависит от мощности и дозы.

В некоторых вариантах реализации изобретения облучение (с использованием любого источника излучения или комбинации источников) выполняют до тех пор, пока материал не получит дозу по меньшей мере около 0,05 Мрад, например по меньшей мере около 0,1, 0,25, 0,5, 0,75, 1,0, 2,5, 5,0, 7,5, 10,0, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 125, 150, 175 или 200 Мрад. В некоторых вариантах реализации изобретения облучение выполняют до тех пор, пока материал не получит дозу в интервале от 0,1-100, 1-200, 5-200, 10-200, 5-150, 50-150, 100-200, 100-150, 80-120, 5-100, 5-50, 5-40, 10-50, 10-75, 15-50, 20-35 Мрад.

В некоторых вариантах реализации изобретения облучение выполняют при интенсивности дозы, составляющей от 5,0 до 1500,0, например от 10,0 до 750,0 или от 50,0 до 350,0 крад/ч. В других вариантах реализации изобретения облучение выполняют при интенсивности дозы, составляющей от 10 до 10000, от 100 до 1000 или от 500 до 1000 крад/ч.

В некоторых вариантах реализации изобретения желательно охладить материал во время облучения. Например, материал можно охладить во время его транспортировки, например, при помощи шнекового экструдера или другого транспортирующего оборудования.

Излучение можно применять, поскольку целлюлозный и/или лигноцеллюлозный материал подвергают воздействию воздуха, обогащенного кислородом воздуха или даже одного кислорода, или же подвергают воздействию инертным газом, таким как азот, аргон или гелий. Если требуется максимальное окисление, применяют окислительную среду, такую как воздух или кислород, а расстояния от источника излучения оптимизируют, чтобы максимизировать образование химически реакционно-способного газа, например, озона и/или оксидов азота.

Ультразвук, пиролиз, окисление, обработка паром

При необходимости в дополнение к облучению или вместо него для уменьшения устойчивости сырья можно использовать одну или более обработок посредством ультразвука, пиролиза, окисления или обработки паром. Эти процессы подробно описаны в патенте США № 12/429045, полное описание которого включено в данный документ посредством ссылки.

Осахаривание

Как правило, обработанные материалы биомассы могут быть подвергнуты осахариванию посредством объединения материала и фермента целлюлазы в жидкой среде, например, в водном растворе. В некоторых случаях материал кипятят, замачивают или варят в горячей воде перед осахариванием, как описано в публикации заявки на патент США 2012/01000577 A1, опубликованной 18 октября 2011 г.

Процесс осахаривания может быть частично или полностью выполнен в резервуаре (например, в резервуаре с объемом, составляющим по меньшей мере 4000, 40000 или 500000 л) на производственной установке и/или может быть частично или полностью выполнен при транспортировке, например, в железнодорожной цистерне, автоцистерне или в супертанкере или в отсеке судна. Время, необходимое для полного осахаривания, будет зависеть от условий процесса, а также от материала, содержащего углеводы, и фермента, которые используются. Если осахаривание выполняют на производственной установке при контролируемых условиях, целлюлоза может быть, по сути, полностью преобразована в сахар, например, глюкозу почти за 12-96 ч. Если осахаривание выполняют частично или полностью во время транспортировки, осахаривание может занять больше времени.

Как правило, предпочтительно, чтобы содержимое резервуара смешивалось во время осахаривания, например, посредством струйного перемешивания, как описано в международной заявке № PCT/US2010/035331, поданной 18 мая 2010 г., которая была опубликована на английском языке как

WO 2010/135380 и предназначалась для США, полное описание которой включено в данный документ посредством ссылки.

Добавление поверхностно-активных веществ может увеличивать скорость осахаривания. Примеры поверхностно-активных веществ включают неионные поверхностно-активные вещества, такие как полиэтиленгликолевые поверхностно-активные вещества Tween® 20 или Tween® 80, ионные поверхностно-активные вещества или амфотерные поверхностно-активные вещества.

В целом предпочтительно, чтобы концентрация сахарного раствора, полученного в результате осахаривания, была сравнительно высокой, например, более чем 40%, или более чем 50, 60, 70, 80, 90 или даже более чем 95% по массе. Воду можно удалить, например, посредством выпаривания для увеличения концентрации сахарного раствора. Это позволяет уменьшить объем при транспортировке и также ингибирует рост микроорганизмов в растворе.

В альтернативном варианте можно использовать сахарные растворы более низких концентраций, в этом случае может потребоваться добавить противомикробную добавку, например, антибиотик широкого спектра действия при низкой концентрации, например, от 50 до 150 м.д. Другие подходящие антибиотики включают амфотерицин В, ампициллин, хлорамфеникол, ципрофлоксацин, гентамицин, гигромицин В, канамицин, неомицин, пенициллин, пуромидин, стрептомицин. Антибиотики будут ингибировать рост микроорганизмов при транспортировке и хранении и их можно использовать при подходящих концентрациях, например, от 15 до 1000 м.д. по массе, например от 25 до 500 м.д. или от 50 до 150 м.д. При необходимости можно добавить антибиотик, если даже концентрация сахара сравнительно высокая. В альтернативном варианте можно использовать другие добавки с противомикробным препаратом или с защитными свойствами. Предпочтительно противомикробная добавка (добавки) является пищевой.

Раствор с относительно высокой концентрацией можно получить посредством ограничения количества воды, добавляемого к углеводсодержащему материалу с ферментом. Концентрацию можно регулировать, например, посредством контроля того, насколько сильным будет осахаривание. Например, концентрацию можно увеличить посредством добавления в раствор большего количества углеводсодержащего материала. Для того чтобы сохранить в растворе образованный сахар, можно добавить поверхностно-активное вещество, например, одно из обсуждаемых выше. Растворимость также можно увеличить посредством повышения температуры раствора. Например, температуру раствора можно поддерживать при 40-50, 60-80°C или даже выше.

Сахара

В процессах, описанных в данном документе, например, после осахаривания, можно выделить сахара, включающие глюкозу и ксилозу. Например, сахара можно выделить посредством осаждения, кристаллизации, хроматографирования (например, хроматографии с псевдодвижущимся слоем, хроматографии высокого давления), центрифугирования, экстрагирования или любым другим способом выделения, известным в данной области техники, и посредством их комбинаций.

Ферментация

Дрожжи и бактерии *Zygomonas*, например, можно использовать для ферментации или превращения сахара (сахаров) в спирт (спирты). Другие микроорганизмы описаны ниже. Оптимальное значение pH для ферментаций составляет от около 4 до 7 pH. Например, оптимальное значение pH для дрожжей составляет около от 4 до 5 pH, тогда как оптимальное значение pH для *Zygomonas* составляет около от 5 до 6 pH. Типичное время ферментации составляет от около 24 до 168 ч (например, от 24 до 96 ч) при температурах в диапазоне от 20 до 40°C (например, от 26 до 40°C), тем не менее термофильные микроорганизмы предпочитают более высокие температуры.

В некоторых вариантах реализации, например, при использовании анаэробных организмов по меньшей мере часть ферментации проводят при отсутствии кислорода, например, в атмосфере инертного газа, такого как N₂, Ar, He, CO₂ или их смеси. Кроме того, смеси может быть необходимо постоянное нагнетание инертного газа, который бы проходил через резервуар в течение части или всего периода ферментации. В некоторых случаях анаэробное условие может быть достигнуто или сохраняться при помощи образования диоксида углерода во время ферментации и без необходимости дополнительного инертного газа.

В некоторых вариантах реализации изобретения весь или часть процесса ферментации можно прервать до полного превращения низкомолекулярного сахара в продукт (например, этанол). Промежуточные продукты ферментации включают сахар и углеводы в высоких концентрациях. Сахара и углеводы можно выделить с помощью любых способов, известных в данной области техники. Эти промежуточные продукты ферментации можно использовать при получении пищевых продуктов для потребления человеком или животным. Дополнительно или в качестве альтернативного варианта промежуточные продукты ферментации можно измельчить до тонкодисперсных частиц в лабораторной мельнице из нержавеющей стали с получением мукоподобного вещества.

Во время ферментации можно использовать струйное перемешивание, а в некоторых случаях осахаривание и ферментацию выполняют в одном резервуаре.

Питательные вещества для микроорганизмов можно добавить во время осахаривания и/или ферментации, например, упаковки питательных веществ на основе пищевых продуктов, описанные в публи-

кации заявки на патент США 2012/0052536, поданной 15 июля 2011 г., полное описание которой включено в данный документ посредством ссылки.

Можно использовать передвижные ферментеры, как описано в международной заявке № PCT/US2007/074028 (которая была подана 20 июля 2007 г., опубликована на английском языке как WO 2008/011598 и предназначена для США), содержание которой включено в данный документ посредством ссылки в полном объеме. Подобным образом оборудование для осахаривания может быть передвижным. Кроме того, осахаривание и/или ферментацию можно частично или полностью выполнять во время транспортировки.

Дистилляция

После ферментации полученные жидкости можно дистиллировать с применением, например, "бражной колонны" для отделения этанола и других спиртов от большей части воды и остаточных твердых веществ. Пар, выходящий из бражной колонны, может содержать, например, 35 мас.% этанола и может подаваться в ректификационную колонну. Смесь практически азеотропного (92,5%) этанола и воды из ректификационной колонны можно очистить до чистого (99,5%) этанола с помощью паровых молекулярных сит. Кубовые остатки бражной колонны можно направить на первую ступень трехступенчатого испарителя. Противоточный конденсатор ректификационной колонны может обеспечить тепло для этой первой ступени. После первой ступени твердые вещества можно отделить с помощью центрифуги и высушить в барабанной сушилке. Часть (25%) фугата можно повторно использовать для ферментации, а остальное отправить на вторую и третью ступени испарителя. Большую часть конденсата испарителя можно вернуть в процесс в виде относительно чистого конденсата, лишь небольшая часть которого идет на обработку отработанной воды для предотвращения образования скоплений низкокипящих соединений.

Промежуточные соединения и продукты

С применением процессов, описанных в данном документе, материал биомассы можно превратить в один или более продуктов, таких как энергия, топлива, пищевые продукты и материалы. Конкретные примеры продуктов включают, без ограничения ими, водород, сахара (например, глюкоза, ксилоза, арабиноза, манноза, галактоза, фруктоза, дисахариды, олигосахариды и полисахариды), спирты (например, одноатомные спирты или двухатомные спирты, такие как этанол, н-пропанол, изобутанол, втор-бутанол, трет-бутанол или н-бутанол), гидратированные или водные спирты (например, содержащие более чем 10, 20, 30% или даже более чем 40% воды), биодизельное топливо, органические кислоты, углеводороды (например, метан, этан, пропан, изобутен, пентан, н-гексан, биодизельное топливо, биобензин и их смеси), побочные продукты (например, белки, такие как целлюлолитические белки (ферменты) или белки одноклеточных организмов) и смеси любых из них в любой комбинации или относительной концентрации и необязательно в комбинации с любыми добавками (например, топливными присадками). Другие примеры включают карбоновые кислоты, соли карбоновой кислоты, смесь карбоновых кислот и соли карбоновых кислот, и сложные эфиры карбоновых кислот (например, метиловые эфиры, этиловые эфиры и н-пропиловые сложные эфиры), кетоны (например, ацетон), альдегиды (например, ацетальдегид), альфа- и бета-ненасыщенные кислоты (например, акриловая кислота) и олефины (например, этилен). Другие спирты и производные спиртов включают пропанол, пропиленгликоль, 1,4-бутандиол, 1,3-пропандиол, сахарные спирты (например, эритрит, гликоль, глицерин, сорбитол, трит, арабит, рибит, маннит, дульцит, фуцитол, идитол, изомальт, мальтит, лактит, ксилит и другие полиолы), и метиловые или этиловые эфиры любого из этих спиртов. Другие продукты включают метилакрилат, метилметакрилат, молочную кислоту, лимонную кислоту, муравьиную кислоту, уксусную кислоту, пропионовую кислоту, масляную кислоту, янтарную кислоту, валериановую кислоту, капроновую кислоту, 3-гидроксипропионовую кислоту, пальмитиновую кислоту, стеариновую кислоту, шавелевую кислоту, малоновую кислоту, глутаровую кислоту, олеиновую кислоту, линолевую кислоту, гликолевую кислоту, гамма-гидроксимасляную кислоту и их смеси, соли любых из этих кислот, смеси любых из этих кислот и их соответствующие соли. Многие из полученных продуктов, таких как этанол или н-бутанол можно использовать в качестве топлива для питания автомобилей, грузовиков, тракторов, судов или поездов, например, в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания или в качестве сырья топливных элементов. Многие из полученных продуктов также можно использовать для питания воздушных летательных аппаратов, таких как самолеты, например, с реактивными двигателями, или вертолеты. Кроме того, продукты, описанные в данном документе, можно использовать для генерации электроэнергии, например, в обычной парогенераторной установке или установке топливных элементов.

Другие промежуточные соединения и продукты, в том числе пищевые и фармацевтические продукты описаны в заявке на патент США № 12/417900, поданной 3 апреля 2009 г., полное описание которой включено в данный документ посредством ссылки.

Материалы, содержащие углеводы (материалы биомассы)

Как используется в данном документе, термин "материалы биомассы" используется как синоним термина "материалы, содержащие углеводы" и включает лигноцеллюлозные, целлюлозные. Любой из описанных в данном документе способов можно применить на практике с помощью смесей любых материалов биомассы, описанных в данном документе.

Лигноцеллюлозные материалы включают, без ограничения ими, древесину, прессованную древесину, древесные отходы (например, опилки, древесина осины, древесная щепа), злаки (например, просо, мискантус, спартина, двукосточник тростниковидный), остатки зерна (например, рисовая шелуха, овсяная шелуха, пшеничная шелуха, ячменная шелуха), сельскохозяйственные отходы (например, силос, солома канолы, солома пшеницы, солома ячменя, солома овса, рисовая солома, джут, пенька, льносолома, бамбук, сизаль, абака, кукурузные початки, кукурузная солома, соевая солома, кукурузные волокна, люцерна, сено, кокосовое волокно), остатки переработки сахара (например, жмых, свекловичная пульпа, жмых агавы), водоросли, морские водоросли, навоз, сточные воды и смеси любых из них.

В некоторых случаях лигноцеллюлозным материалом могут быть стержни кукурузных початков. Измельченные или дробленые молотками стержни кукурузных початков можно распределить в слое относительно равномерной толщины для того, чтобы подвергнуть облучению, а после облучения легко распределить в среде для дальнейшей переработки. Чтобы облегчить получение урожая и его сбор, в некоторых случаях используют растение кукурузы целиком, включая стебель кукурузы, кукурузные зерна и в некоторых случаях даже корневую систему растения.

Преимущественно никаких дополнительных питательных веществ (за исключением источника азота, например, мочевины или аммиака) не требуется во время ферментации стержней кукурузных початков или целлюлозных или лигноцеллюлозных материалов, содержащих значительные количества стержней кукурузных початков.

Стержни кукурузных початков до и после измельчения также проще транспортировать и распределять, а также они имеют меньшую склонность к образованию взрывчатых смесей в воздухе, чем другие целлюлозные или лигноцеллюлозные материалы, такие как сено и злаки.

Целлюлозные материалы включают, например, бумагу, бумажные изделия, бумажные отходы, бумажную массу, пигментную бумагу, мелованную бумагу, бумагу с покрытием, бумагу с наполнителем, журналы, печатную продукцию (например, книги, каталоги, справочники, этикетки, календари, поздравительные открытки, брошюры, проспекты, газетная бумага), бумагу для печатающих устройств, бумагу с полимерным покрытием, открыточную бумагу, строительный картон, бумажный картон, материалы с высоким содержанием α -целлюлозы, такие как хлопок, а также смеси любых из них. Например, такие бумажные изделия описаны в заявке на патент США № 13/396365 ("Magazine Feedstocks" под авторством Medoff et al., поданной 14 февраля 2012 г.), полное описание которой включено в данный документ посредством ссылки.

Целлюлозные материалы могут также включать лигноцеллюлозные материалы, которые были делигнифицированы.

В других вариантах реализации изобретения материалы биомассы, такие как целлюлозные и лигноцеллюлозные сырьевые материалы можно получить из трансгенных микроорганизмов и растений, которые были модифицированы по отношению к множеству диких типов. Такие модификации можно получить, например, посредством итеративных этапов селекции и скрещивания для получения желаемых признаков у растений. Более того генетический материал у растений может быть удален, модифицирован, подавлен и/или добавлен относительно сортов, несущих гены диких типов. Например, генетически модифицированные растения можно получить с помощью методов рекомбинантных ДНК, при этом генетические модификации включают введение или изменение определенных генов из родительских сортов или, например, с помощью трансгенного скрещивания, при этом определенный ген или гены вводят в растение из другого вида растений и/или бактерий. Другой способ создания генетической изменчивости осуществляется посредством мутационной селекции, при которой новые аллели представляют собой аллели, искусственно полученные из эндогенных генов. Искусственные гены можно получить с помощью различных способов, в том числе обработкой растения или семян, например, химическими мутагенами (например, с использованием алкилирующих веществ, эпоксидов, алкалоидов, пероксидов, формальдегида), облучением (например, рентгеновскими лучами, гамма-лучами, нейтронами, бета-частицами, альфа-частицами, протонами, дейтронами, УФ-излучением) и методами температурного шока или другими методами воздействия внешних нагрузок и метода последующей селекции. Другие способы обеспечения модифицированных генов включают метод ПЦР пониженной точности и перестановку в ДНК с последующей инсерцией желаемой модифицированной ДНК в желаемое растение или семя. Способы введения желаемой генетической изменчивости в семя или растение включают, например, использование бактериального носителя, биолистики, осаждения фосфата кальция, электроимпульсного открытия клеточных пор, сплайсинга генов, подавления экспрессии генов, липофекции, микроинъекции и вирусных носителей. Дополнительные генетически модифицированные материалы были описаны в заявке на патент США № 13/396369, поданной 14 февраля 2012 г., полное описание которой включено в данный документ посредством ссылки.

Осахаривающие агенты

Подходящие целлюлолитические ферменты включают целлюлазы из видов рода *Bacillus*, *Coprinus*, *Myceliophthora*, *Cephalosporium*, *Scytalidium*, *Penicillium*, *Aspergillus*, *Pseudomonas*, *Humicola*, *Fusarium*, *Thielavia*, *Acremonium*, *Chrysosporium* и *Trichoderma*, особенно те, которые получены с помощью штамма, выбранного из видов *Aspergillus* (см., например, публикацию Европейского патента № 0458162), *Hu-*

micola insolens (переклассифицированный как *Scytalidium thermophilum*, смотри, например, патент США № 4435307), *Coprinus cinereus*, *Fusarium oxysporum*, *Myceliophthora thermophila*, *Meripilus giganteus*, *Thielavia terrestris*, *Acremonium* sp. (включая, без ограничения ими, *A. persicinum*, *A. acremonium*, *A. brachyphenium*, *A. dichromosporum*, *A. obclavatum*, *A. pinkertoniae*, *A. roseogriseum*, *A. incoloratum* и *A. furatum*). Предпочтительные штаммы включают *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 brachyphenium* CBS 866.73, *Acremonium dichromosporum* CBS 683.73, *Acremonium obclavatum* CBS 311.74, *Acremonium pinkertoniae* CBS 157.70, *Acremonium roseogriseum* CBS 134.56, *Acremonium incoloratum* CBS 146.62 и *Acremonium furatum* CBS 299.70H. Целлюлолитические ферменты также можно получить из *Chrysosporium*, предпочтительно из штамма *Chrysosporium lucknowense*. Дополнительные штаммы, которые можно использовать, включают, без ограничения ими, *Trichoderma* (в частности, *T. viride*, *T. reesei* и *T. koningii*), алкалофильные *Bacillus* (смотри, например, патент США № 3844890 и публикацию Европейского патента № 0458162) и *Streptomyces* (смотри, например, публикацию Европейского патента № 0458162).

Агенты для ферментации

Микроорганизм (микроорганизмы), используемый при ферментации, могут быть микроорганизмами природного происхождения и/или сконструированными микроорганизмами. Эти агенты для ферментации можно применять, например, для превращения первичного топлива во вторичное топливо, подлежащее применению в генерации энергии в непрямом топливном элементе. Агенты для ферментации можно применять для превращения сахаров или промежуточных соединений, которые не используются в топливных элементах, описанных в способах по данному изобретению. Примерами микроорганизмов могут быть бактерия (включая, без ограничения ими, например, целлюлолитические бактерии), гриб (включая, без ограничения ими, например, дрожжи), растение, простейшие организмы, например, одноклеточные животные организмы или грибоподобные простейшие организмы (включая, без ограничения ими, например, слизевые грибы), или водоросли. Если организмы совместимы, можно использовать смеси организмов.

Подходящие ферментирующие микроорганизмы обладают способностью превращать углеводы, такие как глюкоза, фруктоза, ксилоза, арабиноза, манноза, галактоза, олигосахариды или полисахариды в продукты ферментации. Ферментирующие микроорганизмы включают штаммы рода *Sacchromyces* spp. (включая, без ограничения ими, *S. cerevisiae* (хлебопекарные дрожжи), *S. distaticus*, *S. uvarum*), рода *Kluveromyces* (включая, без ограничения ими, *K. marxianus*, *K. fragilis*), рода *Candida* (включая, без ограничения ими, *C. pseudotropicalis* и *C. brassicae*), *Pichia stipitis* (родственный *Candida shehatae*), рода *Clavispora* (включая, без ограничения ими, *C. lusitanae* и *C. opuntiae*), рода *Pachysolen* (включая, без ограничения ими, *P. tannophilus*), рода *Bretanomyces* (включая, без ограничения ими, например, *B. clausenii* (Philippidis, G. P., 1996, *Cellulose bioconversion technology*, in *Handbook on Bioethanol: Production and Utilization*, Wyman, C.E., ed., Taylor & Francis, Washington, DC, 179-212)).

Другие подходящие микроорганизмы включают, например, *Zymomonas mobilis*, *Clostridium* spp. (включая, без ограничения ими, *Clostridium thermocellum* (Philippidis, 1996, см. выше), *Clostridium saccharobutylicum*, *Clostridium felsineum*, *Clostridium saccharobutylicum*, *Clostridium puniceum*, *Clostridium beijerinckii*, *Clostridium acetobutylicum* и *Clostridium aurantibutylicum*), *Moniliella pollinis*, *Yarrowia lipolytica*, *Aureobasidium* sp., *Trichosporonoides* sp., *Trigonopsis variabilis*, *Trichosporon* sp., *Moniliella acetobutans* sp., *Typhula variabilis*, *Candida magnoliae*, *Ustilaginomycetes* sp., *Pseudozyma tsukubaensis*, виды дрожжей рода *Zygosaccharomyces*, *Debaryomyces*, *Hansenula* и *Pichia* и дематиоидные грибы рода *Torula*.

Многие из таких штаммов микроорганизмов являются общедоступными, или коммерчески доступными, или доступными в депозитариях, таких как ATCC (Американская коллекция типовых культур, Манассас, штат Вирджиния, США), NRRL (коллекция культур Службы сельскохозяйственных исследований, Пеория, штат Иллинойс, США) или DSMZ (*Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH*, Брауншвейг, Германия), это лишь некоторые из них.

Коммерчески доступные дрожжи включают, например, Red Star®/Lesaffre Ethanol Red (производства Red Star/Lesaffre, США), FALI® (производства Fleischmann's Yeast, подразделение Burns Philip Food Inc., США), SUPERSTART® (производства Alltech, сейчас Lallemand), GERT STRAND® (производства Gert Strand AB, Швеция) и FERMOL® (производства DSM Specialties).

За исключением примеров, описанных в данном документе, или, если не определено иное, все области числовых значений, количества, значения и процентные содержания, например, для количества материалов, элементного содержания, времени и температур реакции, соотношения количеств и другого, в следующей части описания и приложенной формуле изобретения могут читаться, как если бы перед ними стояло слово "около", даже если термин "около" явным образом не присутствует в значении, количестве или диапазоне. Соответственно, если не отмечено иное, изложенные в следующем описании и приложенной формуле изобретения числовые параметры являются приближенными величинами, которые могут варьировать в зависимости от желаемых свойств, которые необходимо получить в настоящем

изобретении. По меньшей мере, и не в качестве попытки ограничить применение теории эквивалентов к объему формулы изобретения, каждый числовой параметр, по меньшей мере, следует истолковывать в свете числа сообщенных значащих разрядов и применением обычных методик округления.

Несмотря на то что области числовых значений и параметры, изложенные в широком объеме настоящего изобретения, являются приблизительными, числовые значения, изложенные в конкретных примерах, сообщены максимально точно. Тем не менее, любое числовое значение по определению содержит погрешность, неизбежно возникающую в результате стандартного отклонения, которое встречается в лежащих в его основе соответствующих исследуемых измерениях. Более того, если в настоящем документе описаны области числовых значений, эти области включают в себя конечные точки изложенной области (т.е. могут быть использованы как конечные точки). При использовании в данном документе процентного содержания по массе, сообщенные числовые значения являются относительными к общей массе.

Также следует понимать, что любая описанная в данном документе область числовых значений предполагает включение в себя всех поддиапазонов, подпадающих в нее. Например, подразумевается, что диапазон "от 1 до 10" включает в себя все поддиапазоны между (и включая) описанным минимальным значением 1 и описанным максимальным значением 10, т.е. с минимальным значением, равным или большим 1, и максимальным значением, равным или меньшим 10. Подразумевается, что используемые в данном документе термины "один" или формы единственного числа включают в себя "по меньшей мере один" или "один или более", если не отмечено иное.

Любой патент, публикация или другой описанный материал, полностью или частично, который, как указано, включен в данный документ посредством ссылки, включен в него только до такой степени, при которой содержащийся материал не противоречит существующим определениям, утверждениям или другому описанному материалу, изложенному в настоящем описании. В связи с этим и в требуемых случаях, изложенное в данном документе конкретное описание заменяет любой противоречащий материал, включенный посредством ссылки. Любой материал или его часть, которые, как указано, включены посредством ссылки, но которые противоречат существующим определениям, утверждениям или другому описанному в данном документе описанному материалу, будут включены только до такой степени, чтобы не возникало противоречия между этим включенным материалом и существующим описанным материалом.

Поскольку данное изобретение было конкретно проиллюстрировано и описано со ссылками на предпочтительные варианты его реализации, специалисту в данной области техники будет понятно, что различные изменения в форме и деталях могут быть сделаны без отклонения от объема данного изобретения, охваченного прилагаемой формулой изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения электроэнергии, включающий
 - осахаривание под воздействием ферментов целлюлозного или лигноцеллюлозного материала с образованием сахарного раствора с концентрацией сахара более чем 40 мас.%, где раствор включает ксилозу и глюкозу;
 - доставку сахарного раствора к микробному топливному элементу, содержащему антинакипин или средства, предотвращающие биологическое обрастание; и
 - использование сахарного раствора в микробном топливном элементе.
2. Способ по п.1, отличающийся тем, что перед осахариванием устойчивость целлюлозного или лигноцеллюлозного материала уменьшают по сравнению с той, которая была у него в естественном состоянии.
3. Способ по п.2, отличающийся тем, что способ уменьшения устойчивости материала выбирают из группы, состоящей из механической обработки, химической обработки, ультразвука, пиролиза, облучения, окисления, обработки паром и их комбинаций.
4. Способ по п.2, отличающийся тем, что способ уменьшения устойчивости материала включает облучение материала ионизирующим излучением, в котором, необязательно, ионизирующее излучение включает в себя облучение электронным пучком и/или в котором, необязательно, облучение включает облучение дозой, составляющей по меньшей мере 10 Мрад.
5. Способ по п.1, отличающийся тем, что целлюлозную или лигноцеллюлозную биомассу выбирают из группы, состоящей из бумаги, бумажных изделий, бумажных отходов, бумажной массы, пигментной бумаги, мелованной бумаги, бумаги с покрытием, бумаги с наполнителем, журналов, печатной продукции, бумаги для печатающих устройств, бумаги с полимерным покрытием, открыточной бумаги, строительного картона, бумажного картона, побочных продуктов переработки, хлопка, древесины, прессованной древесины, древесных отходов, опилок, древесины осины, древесной щепы, злаков, проса, мисканту-са, спартины, двукосточника тростниковидного, зерновых остатков, рисовой шелухи, овсяной шелухи, пшеничной шелухи, ячменной шелухи, отходов сельскохозяйственного производства, силоса, соломы канолы, пшеничной соломы, ячменной соломы, овсяной соломы, рисовой соломы, джута, пеньки, льно-

соломы, бамбука, сизаля, абаки, стержней кукурузных початков, кукурузной соломы, соевой соломы, кукурузных волокон, люцерны, сена, кокосового волокна, остатков переработки сахара, жмыха, свекловичной пульпы, жмыха агавы, водорослей, морских водорослей, навоза, сточных вод, арракачи, гречихи, банана, ячменя, маниоки, пуэрарии, кислицы клубненосной, саго, сорго, картофеля, сладкого картофеля, колоказии съедобной, ямса, бобов, садовых бобов, чечевицы, гороха и смесей любого из них.

6. Способ по п.1, дополнительно включающий механическую обработку целлюлозного или лигно-целлюлозного материала.

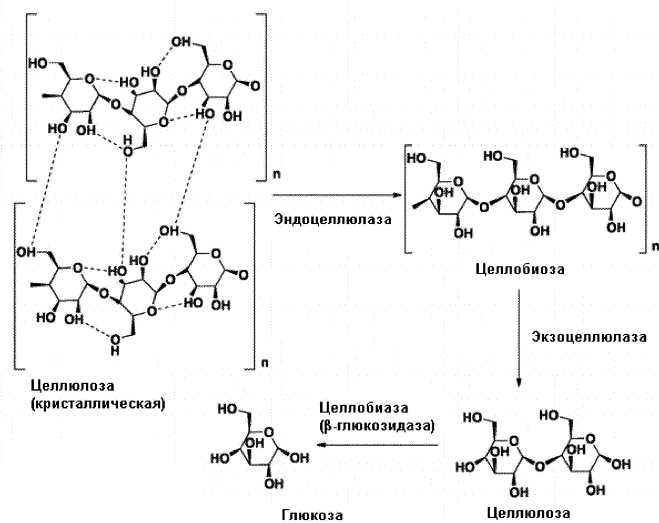
7. Способ по п.1, дополнительно включающий использование добавки в топливном элементе, которая представляет собой антипенные вещества.

8. Способ по п.3, отличающийся тем, что обработку лигноцеллюлозного материала выбирают из группы, состоящей из ультразвука, пиролиза, облучения, окисления, обработки паром и их комбинаций.

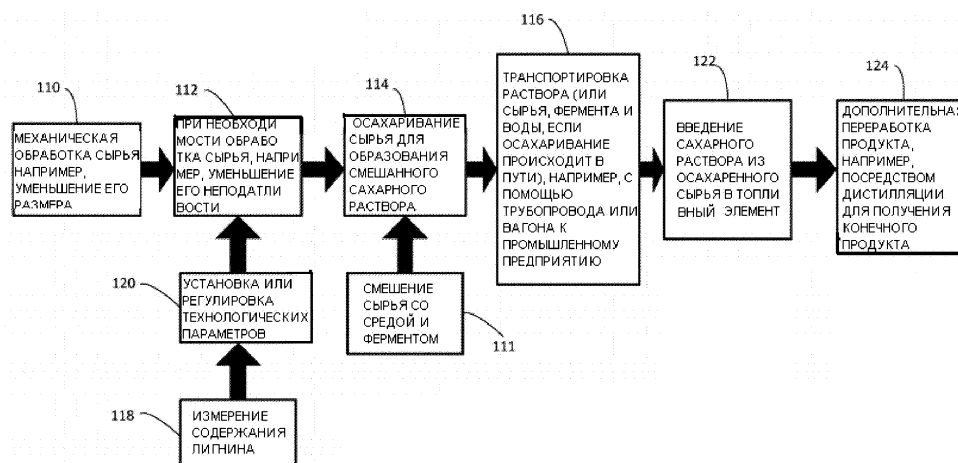
9. Способ по п.1, отличающийся тем, что фермент, применяемый для осахаривания обработанного лигноцеллюлозного материала, представляет собой целлюлазу.

10. Способ по п.1, дополнительно включающий ферментацию осахаренного обработанного лигно-целлюлозного материала с получением топлива, в котором, необязательно, топливо представляет собой спирт.

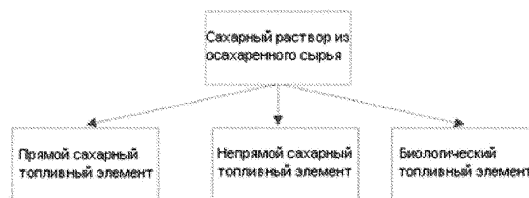
11. Способ по п.10, отличающийся тем, что обработка лигноцеллюлозного материала включает облучение лигноцеллюлозного материала ионизирующим излучением, в котором, необязательно, ионизирующее излучение включает в себя облучение электронным пучком и/или облучение включает облучение материала дозой, составляющей по меньшей мере 10 Мрад.



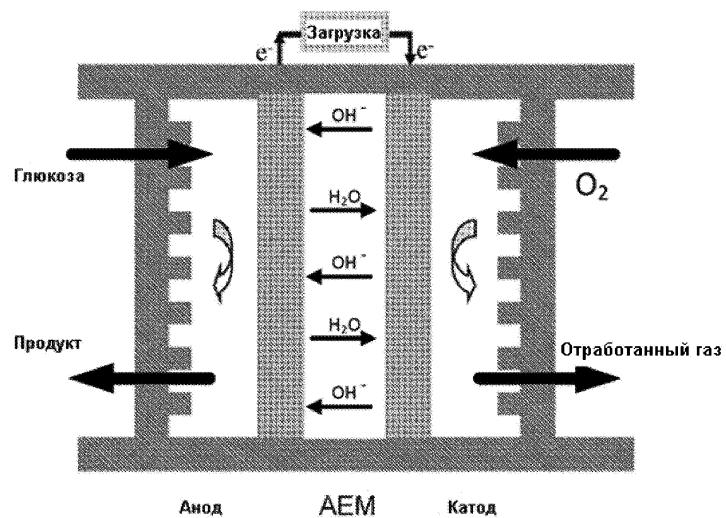
Фиг. 1



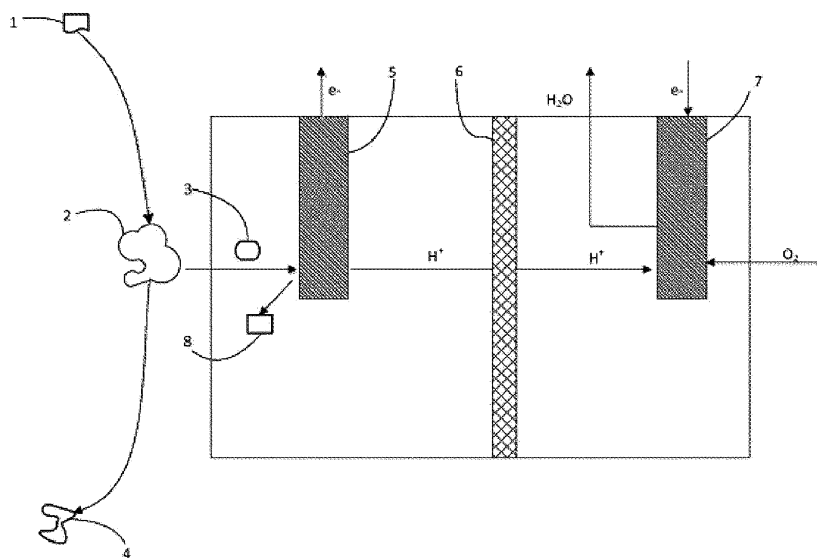
Фиг. 2



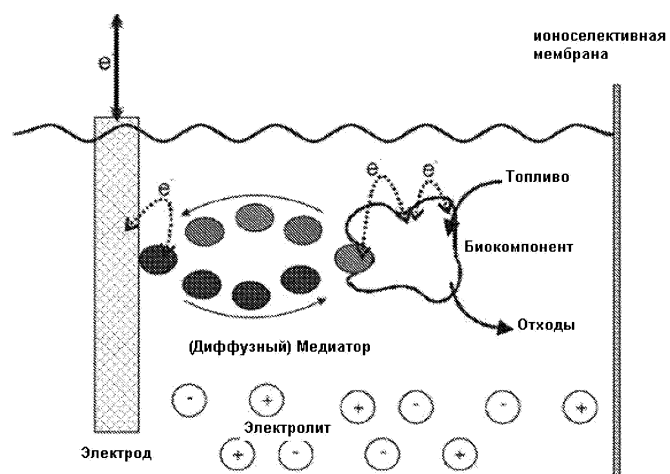
Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6

