



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **112835** (13) **C2**
(51) МПК (2016.01)**C08L 97/02** (2006.01)**C08H 8/00****C12P 7/10** (2006.01)**C12P 19/04** (2006.01)ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД****(21)** Номер заявки: **а 2011 09010****(22)** Дата подання заявки: **16.12.2009****(24)** Дата, з якої є чинними
права на винахід: **10.11.2016****(31)** Номер попередньої
заявки відповідно до
Паризької конвенції: **61/139,473****(32)** Дата подання
попередньої заявки
відповідно до
Паризької конвенції: **19.12.2008****(33)** Код держави-учасниці
Паризької конвенції,
до якої подано
попередню заявку: **US****(41)** Публікація відомостей
про заявку: **10.10.2011, Бюл.№ 19****(46)** Публікація відомостей
про видачу патенту: **10.11.2016, Бюл.№ 21****(86)** Номер та дата
подання міжнародної
заявки, поданої
відповідно до
Договору РСТ **PCT/US2009/068202,
16.12.2009****(72)** Винахідник(и):**Медофф Маршалл (US),
Мастерман Томас (US)****(73)** Власник(и):**КСІЛЕКО, ІНК.,
360 Audubon Road, Wakefield, MA 01880,
United States of America (US)****(74)** Представник:**Петров Андрій Володимирович, реєстр.
№139****(56)** Перелік документів, взятих до уваги
експертизою:

JP 7243184 A, 19.09.1995

Dashtban M. Fungal Bioconversion of
Lignocellulosic Residues; Opportunities &
Perspectives / M. Dashtban, H. Schraft, W.
Qin // International Journal of Biological
Sciences. - 2009 - Vol. 5. - N. 6. - P. 578-595
DD 271078 A1, 23.08.1989

JP 2006087319 A, 06.04.2006

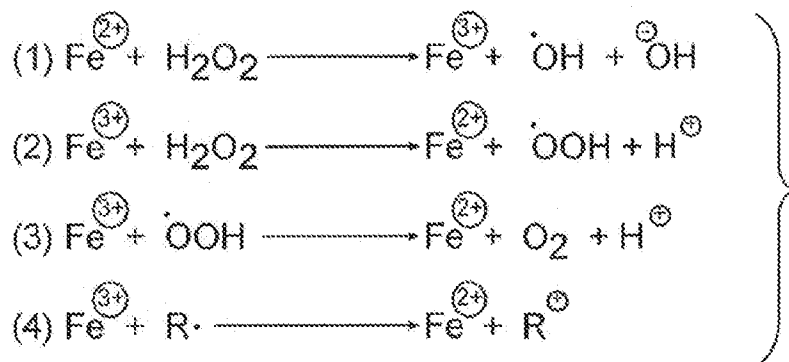
US 20050011621 A1, 20.01.2005

Riquelme-Valdes J. Fiberboard manufactured
without resin using the Fenton reaction / J.
Riquelme-Valdes, E. Ramirez, D. Contreras, J.
Freer // Journal Chilean Chemical Society. -
2008. - Vol. 53. - N. 4. - P. 1722-1725Kerr T. Chemical composition and in-vitro
digestibility of biologically degraded peanut
hulls / T. Kerr, R. Benner, J.H. Woodward,
W.E. Rigsby, W.R. Windham // Journal of the
Science of Food and Agriculture. - 1986. - Vol.
37. - N. 7. - AbstractAnderson W.F. Structural and chemical
properties of grass lignocelluloses related to
conversion for biofuels/ W.F. Anderson, D.E.
Akin // Journal of Industrial Microbiology &
Biotechnology. - 2008. - Vol. 35. - P. 355-366**(54) ПЕРЕРОБКА БІОМАСИ****(57)** Реферат:

Запропонована переробка біомаси (наприклад, рослинної біомаси, тваринної біомаси і біомаси з міських відходів) з отриманням корисних продуктів, таких як палива. Розкриті системи, які можуть використовувати сировинні матеріали, такі як целюлозні і/або лігноцелюлозні

UA 112835 C2

матеріали, і/або крохмалісті матеріали, для отримання етанолу і/або бутанолу, наприклад, ферментацією.



Фіг.5

Споріднені заявки

Дана заявка вимагає на пріоритет по попередній заявці на патент США з порядковим номером 61/139473, поданій 19 грудня 2008 року. Повний опис цієї попередньої заявки включений даним в даний документ за допомогою посилання.

5 Попередній рівень техніки

Різні вуглеводи, такі як целюлозні і лігноцелюлозні матеріали, наприклад, у волокнистій формі, отримують, переробляють і використовують у великих кількостях в ряді застосувань. Часто такі матеріали використовують один раз і потім викидають у вигляді відходів або просто вважають відходами переробки, ними є, наприклад, стічні води, багаса, тирса і сухий корм для худоби.

Різні целюлозні і лігноцелюлозні матеріали, їх використання і види застосування описані, наприклад, в патентах США №№. 7307108, 7074918, 6448307, 6258876, 6207729, 5973035 і 5952105.

Суть винаходу

15 Даний винахід загалом належить до вуглеводвмісних матеріалів (наприклад, до матеріалів біомаси або до матеріалів, отриманих з біомаси, таких як крохмалистий матеріал і/або целюлозний або лігноцелюлозний матеріали), способів отримання і обробки таких матеріалів для зміни їх структури і/або рівня їх стійкості і до продуктів, отриманих із структурнозмінених матеріалів. Багато які із способів, розкритих в даному описі, можуть надати, наприклад, 20 целюлозні і/або лігноцелюлозні матеріали, що мають функціональність відносно збагачення киснем і мають знижену молекулярну масу і/або кристалічність відносно природного матеріалу. Багато які із способів, такі як способи окиснення Фентона, надають матеріали, які можуть бути легше використані множиною мікроорганізмів (за допомогою ферментативного гідролізу або без нього) для отримання корисних продуктів, таких як водень, спирти (наприклад, етанол або 25 бутанол), органічні кислоти (наприклад, оцтова кислота), вуглеводи, побічні продукти (наприклад, білки), або сумішей будь-якого із вказаних продуктів. Багато які з отриманих продуктів, такі як етанол або н-бутанол, можуть бути використані як паливо, наприклад, як паливо для двигунів внутрішнього згоряння або паливних елементів. У доповнення до цього, продукти, описані в даному документі, можуть бути використані для генерації електричної 30 енергії, наприклад, в звичайних паросилових установках або в установках з паливними елементами.

Відповідно до одного аспекту, даний винахід характеризується способами зміни молекулярної структури і/або зменшення стійкості матеріалів, таких як вуглеводеньвмісні матеріали і/або матеріали біомаси, наприклад, целюлозні або лігноцелюлозні матеріали, такі як 35 будь-які один або декілька необроблених (наприклад, скошена трава), напівоброблених (наприклад, подрібнена трава) або оброблених матеріалів (наприклад, подрібнена і опромінена трава), описаних в даному документі.

Способи можуть характеризуватися як окиснювальні способи зменшення стійкості целюлозних або лігноцелюлозних матеріалів, які використовують хімію Фентона. Хімія типу 40 Фентона розглядається в статті Pestovsky et al, Angew. Chem., Int. Ed. 2005, 44, 6871-6874, весь зміст якої включений даним в даний документ за допомогою посилання. Способи можуть також характеризуватися комбінаціями окиснення Фентона і будь-якого іншого способу попередньої обробки, описані в даному документі, в будь-якому порядку.

Без бажання бути пов'язаними з якою-небудь теорією автори вважають, що окиснення збільшує в целюлозі і/або лігніні число груп, здатних до утворення водневих зв'язків, таких як 45 гідроксильні групи, альдегідні групи, кетогрупи, карбоксильні групи або ангідридні групи, які можуть підвищити їх диспергованість і/або їх розчинність.

Відповідно до одного аспекту даний винахід характеризується способами, які включають контактування, в суміші, першого целюлозного або лігноцелюлозного матеріалу, що має 50 перший рівень стійкості, з однією або декількома сполуками, що містять один або декілька природних, нерадіоактивних металевих елементів, наприклад, нерадіоактивних елементів групи 5, 6, 7, 8, 9, 10 або 11, і, необов'язково, з одним або декількома окиснювачами, здатними до збільшення стану окиснення щонайменше деяких із вказаних елементів, щоб отримати другий целюлозний або лігноцелюлозний матеріал, що має другий рівень стійкості, нижчий, ніж перший 55 рівень стійкості.

Інші способи включають об'єднання вуглеводеньвмісного матеріалу з однією або декількома сполуками, що включають один або декілька природних, нерадіоактивних металевих елементів, наприклад, нерадіоактивних елементів групи 5, 6, 7, 8, 9, 10 або 11, щоб отримати суміш, в якій одна або декілька сполук контактують з вуглеводеньвмісним матеріалом; і підтримання контакту

протягом періоду часу і при умовах, достатніх для зміни структури вуглеводеньвмісного матеріалу.

У деяких варіантах здійснення спосіб також включає об'єднання першого целюлозного, лігноцелюлозного або вуглеводеньвмісного матеріалу, з одним або декількома окиснювачами, здатними до збільшення стану окиснення щонайменше деяких з елементів. У таких випадках, один або декілька окиснювачів контактують з матеріалом з однією або декількома сполуками в суміші. У деяких варіантах здійснення один або декілька окиснювачів включають озон і/або пероксид водню.

У деяких варіантах здійснення один або декілька елементів знаходяться в стані окиснення 1+, 2+, 3+, 4+ або 5+. У окремих випадках один або декілька елементів знаходяться в стані окиснення 2+, 3+ або 4+. Наприклад, залізо може знаходитися у формі заліза(II), заліза(III) або заліза(IV).

У окремих випадках один або декілька елементів включають Mn, Fe, Co, Ni, Cu або Zn, переважно Fe або Co. Наприклад, Fe або Co можуть бути у формі сульфату, наприклад, сульфату заліза(II) або заліза(III).

У деяких варіантах здійснення, один або декілька окиснювачів застосовуються до першого целюлозного або лігноцелюлозного матеріалу і однієї або декількох сполук у вигляді газу, який утворений за допомогою генерації озону *in situ* при опроміненні першого целюлозного або лігноцелюлозного матеріалу і однієї або декількох сполук через повітря пучком частинок, таких як електрони або протони.

У деяких варіантах здійснення суміш також включає один або декілька гідрокінонів, таких як 2,5-диметоксигідрокінон і/або один або декілька бензокінонів, таких як 2,5-диметокси-1,4-бензокінон. Такі сполуки, які мають такі ж молекулярні елементи, що і лігнін, можуть сприяти перенесенню електронів.

У деяких бажаних варіантах здійснення один або декілька окиснювачів утворюються електрохімічним або електромагнітним чином *in situ*. Наприклад, пероксид водню і/або озон можуть бути електрохімічним або електромагнітним чином вироблені всередині контактного або реакційного резервуара або ж поза резервуаром і переміщені в резервуар.

Способи можуть також включати контактування другого целюлозного або лігноцелюлозного матеріалу з ферментом і/або мікроорганізмом. Продукти, виготовлені за допомогою такого контактування, можуть включати будь-які з тих продуктів, що описані в даному документі, такі як харчовий продукт або паливо, наприклад, етанол, або будь-які інші продукти, описані в попередній заявці на патент США № 61/139453, яка включена в даний документ за допомогою посилання у всій своїй повноті.

Відповідно до іншого аспекту винахід характеризується системами, які включають структуру або носій, наприклад, реакційний резервуар, що містить суміш, що включає 1) будь-який матеріал, описаний в даному документі, такий як целюлозний або лігноцелюлозний матеріал, і 2) одну або декілька сполук, що містять один або декілька природних, нерадіоактивних металевих елементів, наприклад, нерадіоактивних елементів групи 5, 6, 7, 8, 9, 10 або 11. Необов'язково, суміш може включати 3) один або декілька окиснювачів, здатних до збільшення стану окиснення щонайменше деяких з даних елементів.

Відповідно до іншого аспекту винахід характеризується композиціями, які включають 1) будь-який матеріал, описаний в даному документі, такий як целюлозний або лігноцелюлозний матеріал, і 2) одну або декілька сполук, що містять один або декілька природних, нерадіоактивних елементів групи 5, 6, 7, 8, 9, 10 або 11. Необов'язково, композиція може включати один або декілька окиснювачів, здатних до збільшення стану окиснення щонайменше деяких з даних елементів.

Відповідно до іншого аспекту винахід характеризується способами зміни молекулярних структур і/або зменшення стійкості в матеріалах біомаси, таких як целюлозні або лігноцелюлозні матеріали. Способи включають об'єднання першого лігноцелюлозного матеріалу, що має перший рівень стійкості, з однією або декількома лігніназами і/або одним або декількома організмами, що руйнують біомасу, наприклад, що руйнують лігнін, таким чином, що одна або декілька лігніназ і/або організмів контактують з першим целюлозним або лігноцелюлозним матеріалом; і підтримання контактування протягом періоду часу і при умовах, достатніх для отримання другого лігноцелюлозного матеріалу, що має другий рівень стійкості, нижчий, ніж перший рівень стійкості. Спосіб може також включати контактування другого целюлозного або лігноцелюлозного матеріалу з ферментом і/або мікроорганізмом, наприклад, щоб отримати будь-який продукт, описаний в даному документі, наприклад, харчовий продукт або паливо, наприклад, етанол або бутанол (наприклад, n-бутанол), або будь-який продукт, описаний в попередній заявці на патент США № 61/139453.

Лігніназа може бути, наприклад, однією або декількома марганець-пероксидазами, лігнін пероксидазами або лаказами.

Організм, що руйнує біомасу, може бути, наприклад, білою гниллю, бурою гниллю або м'якою гниллю. Наприклад, організмом, що руйнує біомасу, може бути *Basidiomycetes fungus*. У окремих варіантах здійснення організмом, що руйнує біомасу, є *Phanerochaete chrysosporium* або *Gleophyllum trabeum*.

У деяких варіантах перший матеріал знаходиться у формі волокнистого матеріалу, який включає волокна, отримані зсувом джерела волокна. Тільки зсув може зменшити кристалічність волокнистого матеріалу і може працювати синергічно з будь-якою методикою способу, яка також зменшує кристалічність і/або молекулярну масу. Зсув може бути здійснений, наприклад, дисковим ножом. У деяких варіантах волокнистий матеріал має середнє відношення довжини до діаметру більше 5/1.

Перший і/або другий матеріал можуть мати, наприклад, питому поверхню за методом БЕТ більше 0,25 м²/г і/або пористість більше приблизно 25%.

Для додаткового сприяння зниженню молекулярної маси целюлози в будь-якому представленому в даному описі способі може бути використаний фермент, наприклад, фермент, що розкладає клітковину, або хімічна речовина, наприклад, гіпохлорит натрію, кислота, основа або агент, що спричиняє набухання.

Коли використовується мікроорганізм, він може бути природним мікроорганізмом або інженерованим мікроорганізмом. Мікроорганізм може бути, наприклад, бактерією, наприклад, бактерією, що розкладає целюлозу, грибом, наприклад, дріжджами, рослиною або одноклітинним організмом, наприклад, водоростями, найпростішими або грибоподібним одноклітинним організмом, наприклад, слизистими грибами. Коли організми сумісні, можуть бути використані суміші. Звичайно різні мікроорганізми можуть продукувати ряд корисних продуктів, таких як паливо, дією на матеріали, наприклад, ферментацією матеріалів. Ферментацією або іншими способами можуть бути отримані, наприклад, спирти, органічні кислоти, вуглеводні, водень, білки або суміші будь-якого із вказаних матеріалів.

Приклади продуктів, які можуть бути отримані, включають одно- і багатоатомні C1-C6 алкілові спирти, одноосновні і багатоосновні карбонові кислоти, C1-C6 вуглеводи і їх комбінації. Конкретні приклади відповідних спиртів включають метанол, етанол, пропанол, ізопропанол, бутанол, етиленгліколь, пропіленгліколь, 1,4-бутандіол, гліцерин і їх комбінації. Конкретні приклади відповідних карбонових кислот включають мурашину кислоту, оцтову кислоту, пропіонову кислоту, масляну кислоту, валеріанову кислоту, капронову кислоту, пальмітинову кислоту, стеаринову кислоту, щавлеву кислоту, малонову кислоту, бурштинову кислоту, глутарову кислоту, олеїнову кислоту, лінолеву кислоту, гліколеву кислоту, молочну кислоту, γ-гідроксимасляну кислоту і їх комбінації. Приклади відповідних вуглеводнів включають метан, етан, пропан, пентан, н-гексан і їх комбінації. Багато які із вказаних продуктів можуть бути використані як палива.

Використовуваний в даному описі термін "волокнистий матеріал" означає матеріал, що включає численні розпушені роздільні і роздільні волокна. Волокнистий матеріал може бути отриманий, наприклад, з джерела волокна, що являє собою відбілений крафт-папір, зсувом, наприклад, за допомогою дискового ножа.

Використовуваний в даному описі термін "сито" означає елемент, здатний просівати матеріал відповідно до розміру. Приклади сит включають перфоровану пластину, циліндр або подібний елемент, або дротяну сітку, або суконну тканину.

Використовуваний в даному описі термін "піроліз" означає розрив зв'язків в матеріалі з використанням теплової енергії. Піроліз може відбуватися в той час, коли матеріал знаходиться у вакуумі або занурений в газоподібний матеріал, такий як окиснювальний газ, наприклад, повітря або кисень, або відновний газ, такий як водень.

Вміст кисню вимірюється елементним аналізом зразка, підданого піролізу в печі, що працює при температурі 1300°C або вище.

Приклади сировини біомаси включають папір, паперові продукти, паперові відходи, деревину, відходи і залишки деревини, деревостружкові плити, тирса, сільськогосподарські відходи і поживні залишки, стічні води, силос, трави, рисове лушпиння, багасу, бавовну, джут, коноплі, рослинне волокно із целюлози, бамбук, сизаль, абаку, соломі, стержні кукурудзяних качанів, кукурудзяну соломі, просо лозиноподібне, люцерну, сіно, волосся кокосового горіха, бавовну, синтетичну целюлозу, морські водорості, водорості, міські відходи або їх суміші. Біомаса може являти собою природний або синтетичний матеріал.

Терміни "рослинна біомаса" і "лігноцелюлозна біомаса" належать фактично до будь-якої органічної речовини рослинного походження (деревному або недеревному).

Для цілей даного опису вуглеводи являють собою матеріали, що повністю складаються з однієї або більше сахаридних ланок, або матеріали, що включають одну або більше сахаридних ланок. Вуглеводи можуть бути полімерними (наприклад, число ланок дорівнює або більше 10, 100, 1000, 10000 або 100000), олігомерними (наприклад, число ланок дорівнює або більше 4, 5, 6, 7, 8, 9 або 10), тримерними, димерними або мономерними. Коли вуглеводи утворені більше ніж з однієї повторюваної ланки, кожна повторювана ланка може бути однаковою або різною. Приклади полімерних вуглеводів включають целюлозу, ксилан, пектин і крохмаль, тоді як целюлоза і лактоза є прикладами димерних вуглеводів. Приклади мономерних вуглеводів включають глюкозу і ксилозу. Вуглеводи можуть бути частиною надмолекулярної структури, наприклад, ковалентно пов'язані в структурі. Приклади таких матеріалів включають лігноцелюлозні матеріали, такі як ті, що знайдені в деревині.

Крохмалистий матеріал являє собою матеріал, який є крохмалем або похідним крохмалю або містить значні їх кількості, наприклад, більше приблизно 5 мас.% крохмалю або похідного крохмалю. Для цілей даного розкриття, крохмаль являє собою матеріал, який є або включає амілозу, амілопектин або їх фізичну або хімічну суміш, наприклад, суміш при співвідношенні 20:80 або 30:70 відсотків по масі амілози до амілопектину. Наприклад, рис, зерно і їх суміші є крохмалистими матеріалами. Похідні крохмалю включають, наприклад, мальтодекстрин, крохмаль, модифікований кислотою, крохмаль, модифікований лугом, відділений крохмаль, окиснений крохмаль, ацетилований крохмаль, ацетилований і окиснений крохмаль, модифікований фосфатом, генетично модифікований крохмаль і крохмаль, який стійкий до дигерування.

Використовуваний в даному описі термін "агенти, що викликають набухання" означає матеріали, які спричиняють видиме набухання, наприклад, збільшення об'єму целюлозних і/або лігноцелюлозних матеріалів на 2,5% порівняно з ненабухшим станом при використанні таких матеріалів у вигляді розчину, наприклад, водного розчину. Приклади включають лужні речовини, такі як гідроксид натрію, гідроксид калію, гідроксид літію і гідроксид амонію, агенти, що підкисляють, 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.

Використовуваний в даному описі термін "підданий зсуву матеріал" означає матеріал, що включає окремі волокна, в якому щонайменше 50% окремих волокон має відношення довжина/діаметр (Д/Д), щонайменше приблизно 5 і мають в не ущільненому вигляді об'ємну вагу менше приблизно 0,6 г/см³. Підданий зсуву матеріал тому відрізняється від матеріалу, який розрізаний, розрубаний або подрібнений.

Використовуваний в даному описі вислів "зміна молекулярної структури сировини біомаси" означає зміну розташування утворення хімічного зв'язку або конформації структури. Зміна молекулярної структури може включати, наприклад, зміну надмолекулярної структури матеріалу, окиснення матеріалу, зміну середньої молекулярної маси, зміну середньої кристалічності, зміну питомої поверхні, зміну міри полімеризації, зміну пористості, зміну міри розгалуження, щеплення до інших матеріалів, зміна розміру кристалічного домену або зміна загального розміру домену.

Якщо не вказано інакше, всі технічні і наукові терміни, використовувані в даному описі, мають таке ж значення, яке є загальноприйнятим для фахівців в галузі, до якої належить даний винахід. Всі публікації, заявки на патент, патенти та інші згадані в даному описі або приєднані до нього посилання, включені як посилання у всій своїй повноті відносно всього того, що вони містять.

Будь-який матеріал біомаси, наприклад, вуглеводвмісний матеріал, наприклад, целюлозний і/або лігноцелюлозний матеріал, описаний в даному документі, може бути використаний у будь-якому вигляді застосування або процесі, описаному в будь-якому патенті або заявці на патент, включеному за допомогою посилання в даний документ.

Інші характерні відмінності і переваги даного винаходу стануть очевидними з наступного докладного опису і формули винаходу.

Опис фігур

Фіг. 1 є блок-схемою, що ілюструє перетворення джерела волокна в перший і другий волокнисті матеріали.

Фіг. 2 являє собою вигляд в розрізі дискового ножа.

Фіг. 3 є блок-схемою, що ілюструє перетворення джерела волокна в перший, другий і третій волокнисті матеріали.

Фіг. 4 є схематичним виглядом збоку в розрізі реактора.

Фіг. 5 показує послідовність хімічних реакцій, що ілюструє хімію Фентона.

Фіг. 6 показує послідовність реакцій Фентона, що ілюструє перетворення бензолу у фенол і толуолу в бензальдегід і бензиловий спирт.

Фіг. 7 показує схему реакції для отримання реакційноздатної сполуки заліза (IV) із сполуки заліза (II).

5 Фіг. 8 показує передбачуваний шлях відновлення Fe (III) і отримання пероксиду водню в присутності 2,5-диметоксигідрокінону.

Фіг. 9 є сканованим електронним мікроснімком зображення волокнистого матеріалу, отриманого з паперу з багатошаровим покриттям, при 25-кратному збільшенні. Волокнистий матеріал отримували з використанням дискового ножа і сита з отворами розміром 1/8 дюйма (3,175 мм).

10 Фіг. 10 є сканованим електронним мікроснімком зображення волокнистого матеріалу, отриманого з відбіленого паперового крафт-картону, при 25-кратному збільшенні. Волокнистий матеріал отримували з використанням дискового ножа і сита з отворами розміром 1/8 дюйма (3,175 мм).

15 Фіг. 11 є сканованим електронним мікроснімком зображення волокнистого матеріалу, отриманого з відбіленого паперового крафт-картону, при 25-кратному збільшенні. Волокнистий матеріал двічі піддавали зсуву з використанням дискового ножа і сита з отворами розміром 1/16 дюйма (1,588 мм) під час кожного зсуву.

Фіг. 12 є сканованим електронним мікроснімком зображення волокнистого матеріалу, отриманого з відбіленого паперового крафт-картону, при 25-кратному збільшенні. Волокнистий матеріал тричі піддавали зсуву з використанням дискового ножа. Під час першого зсуву використовували сито з отворами розміром 1/8 дюйма (3,175 мм); під час другого зсуву використовували сито з отворами розміром 1/16 дюйма (1,588 мм), і під час третього зсуву використовували сито з отворами розміром 1/32 дюйма (0,794 мм).

25 Докладний опис

При використанні способів, описаних в даному документі, біомаса може бути оброблена до нижчого рівня стійкості і перетворена в застосовні продукти, такі як палива. Нижче описані системи і способи, в яких можуть бути використані, наприклад, як вихідна сировина, целюлозні і/або лігноцелюлозні матеріали, які легкодоступні, але які може бути важко обробляти, наприклад, за допомогою цукрофікації і/або ферментації. У деяких видах здійснення вихідні матеріали спочатку фізично підготовляються для обробки, наприклад, за допомогою зменшення розмірів. Фізично підготовлена сировина потім попередньо обробляється із застосуванням окиснення (наприклад, із застосуванням хімії Фентона) і в деяких випадках може бути також оброблена за допомогою однієї або декількох обробок, вибраних з опромінення, ультразвукової обробки, піролізу і парового вибуху. Як альтернатива, в деяких випадках, сировина спочатку обробляється за допомогою однієї або декількох обробок, вибраних з опромінення, ультразвукової обробки, піролізу і парового вибуху, і потім обробляється із застосуванням окиснення, наприклад, хімії Фентона.

40 Переважні способи окиснення для зменшення стійкості целюлозних або лігноцелюлозних матеріалів включають хімію Фентона, розглянуту вище, в якій використовуються один або декілька елементів групи 5, 6, 7, 8, 9, 10 або 11, необов'язково разом з одним або декількома окиснювачами, здатними до збільшення стану окиснення щонайменше деяких з елементів.

Після попередньої обробки попередньо оброблений матеріал може бути також оброблений, наприклад, із застосуванням первинних процесів, таких як цукрофікація і/або ферментація, щоб отримати продукт.

45 Типи біомаси

У більшості випадків будь-який матеріал біомаси, який являє собою вуглеводи або включає вуглеводи, що повністю складаються з однієї або більше сахаридних ланок, або які включають одну або більше сахаридних ланок, може бути оброблений будь-яким з розкритих в даному описі способом. Наприклад, матеріал біомаси може бути целюлозними або лігноцелюлозними матеріалами або ж крохмалистими матеріалами, такими як зерна злакових культур, зерна рису або інших харчових культур.

Джерела волокна включають джерела целюлозного волокна, що включають папір і паперові продукти (наприклад, папір з багатошаровим покриттям і крафт-папір), і джерела лігноцелюлозного волокна, що включають деревину і деревоподібні матеріали, наприклад, пресовану деревину. Інші відповідні джерела волокна включають джерела натурального волокна, наприклад, трави, рисове лушпиння, багасу, бавовну, джут, коноплі, рослинне волокно з целюлози, бамбук, сизаль, абаку, соломі, стержні кукурудзяних качанів, волосся кокосового горіха; джерела волокна з високим змістом α -целюлози, наприклад, бавовна; і джерела синтетичного волокна, наприклад, екструдовану пряжу (орієнтовану пряжу або неорієнтовану

пряжу). Джерела натурального або синтетичного волокна можуть бути отримані із не використовуваних обрізків текстильних матеріалів, наприклад, із залишків або відрізків, або вони можуть являти собою використовувані відходи, наприклад, клапти (ганчір'я). Коли як джерела волокна використовуються паперові продукти, вони можуть бути не використовуваними матеріалами, наприклад, обрізками не використовуваних матеріалів, або вони можуть бути використовуваним відходом. За винятком не використовуваної сировини, використовуваної сировини, як джерела волокна можуть бути також використані промислові відходи (наприклад, відходи виробництва) і відходи обробки (наприклад, стічні води від переробки паперу). Джерело волокна може бути також отримане або витягнуте з скидових відходів людей (наприклад, стічні води), тваринних або рослинних відходів. Додаткові джерела волокна описані в патентах США №№ 6448307, 6258876, 6207729, 5973035 і 5952105, повний опис яких включений в даний документ за допомогою посилання.

Крохмалисті матеріали включають сам крохмаль, наприклад, кукурудзяний крохмаль, пшеничний крохмаль, картопляний крохмаль або рисовий крохмаль, похідні крохмалю або матеріал, який включає крохмаль, такий як харчовий продукт або зернова культура. Наприклад, крохмалистим матеріалом може бути аракача, гречка, банан, ячмінь, маніока, кудзу, кислиця, саго, сорго, звичайна домашня картопля, батат, таро, ямс або одна або декілька бобових культур, таких як кінські боби, сочевиця або горох. Суміші з будь-яким одним або декількома крохмалистими матеріалами також є крохмалистим матеріалом. У окремих варіантах здійснення крохмалистий матеріал є похідним від зерна. Пізній зерновий крохмаль і похідні описані в "Corn Starch", Corn Refiners Association (11th Edition, 2006), яка включена даним в даний документ за допомогою посилання.

Суміші будь-яких матеріалів біомаси, описаних в даному документі, можуть бути використані для отримання будь-яких продуктів, описаних в даному документі, таких як етанол. Наприклад, суміші целюлозних матеріалів і крохмалистих матеріалів можуть бути використані для отримання будь-якого продукту, описаного в даному документі.

Підготовка сировини

У деяких випадках способи переробки починаються з фізичної підготовки вихідної сировини, наприклад, із зменшення розмірів матеріалів, використовуваних як вихідна сировина, наприклад, різанням, подрібненням, зсувом або рубанням. У деяких випадках приготують розпушену сировину (наприклад, рециркульований папір, крохмалисті матеріали або просо лозиноподібне) зсувом або подрібненням. Для видалення матеріалу, що не пройшло через сито, або небажаних предметів, таких як, наприклад, камінчики або нігті, з потоку сировини, можуть бути використані сита і/або магніти.

Системи для підготовки сировини можуть мати конфігурацію, призначену для отримання потоків сировини зі спеціальними властивостями, такими як, наприклад, визначені максимальні розміри, визначене відношення довжини до ширини або визначені питомі поверхні. Як частину отримання сировини, можна контролювати (наприклад, підвищувати) об'ємну вагу вихідної сировини. У разі необхідності, лігнін може бути видалений з будь-якої сировини, яка включає лігнін.

Зменшення розмірів

У деяких варіантах матеріал, що підлягає переробці, знаходиться у формі волокнистого матеріалу, що включає волокна, отримані зсувом джерела волокна. Зсув може бути здійснений, наприклад, дисковим ножом.

Як слідує, наприклад, з фіг. 1, джерело 210 волокна піддають зсуву, наприклад, дисковим ножом з отриманням першого волокнистого матеріалу 212. Перший волокнистий матеріал 212 пропускають через перше сито 214, що має середній розмір отворів 1,59 мм або менший (1/16 дюйма, 0,0625 дюйма), з отриманням другого волокнистого матеріалу 216. У разі необхідності джерело волокна перед зсувом може бути розрізане, наприклад, подрібнювачем.

У деяких варіантах зсув джерела волокна і пропускання утвореного першого волокнистого матеріалу через сито здійснюють одночасно. Зсув і пропускання через сито можуть бути також здійснені періодичним шляхом.

Дисковий ніж може бути використаний, наприклад, для одночасного зсуву джерела волокна і просіювання першого волокнистого матеріалу. Інші способи отримання волокнистих матеріалів включають, наприклад, подрібнення точильним каменем, механічний розрив або розрив, штирове подрібнення або атриторне подрібнення в повітряній атмосфері. Як впливає з фіг. 3, дисковий ніж 220 включає сировинний бункер 222, який може бути завантажений подрібненим джерелом 224 волокна. Подрібнене джерело волокна піддають зсуву між стаціонарними лезами 230 і лезами 232, що обертаються, з отриманням першого волокнистого матеріалу 240. Перший волокнистий матеріал 240 проходить через сито 242, і отриманий другий волокнистий матеріал

244 захоплюється в бункер 250. Для сприяння збору другого волокнистого матеріалу може бути використане джерело 252 вакууму, щоб підтримувати бункер при тиску нижче номінального атмосферного тиску, наприклад, щонайменше на 10, 25, 50 або 75% нижче номінального атмосферного тиску.

5 Зсув може бути вигідним для "розкриття" і "здійснення тиску" на волокнисті матеріали, що робить целюлозу матеріалів сприйнятливішою до розриву ланцюга і/або зменшення кристалічності. Розкриті матеріали можуть бути також сприйнятливішими до окиснення.

Джерело волокна може бути піддане зсуву в сухому стані, гідратованому стані (наприклад, він може мати до 10 мас.% абсорбційної води) або у вологому стані, наприклад, він може мати від приблизно 10 до приблизно 75 мас.% води. Джерело волокна може бути навіть піддане зсуву під час часткового або повного занурення в рідину, таку як вода, етанол, ізопропанол. Джерело волокна може бути також піддане зсуву в атмосфері газу (наприклад, в потоці або атмосфері газу, іншого, ніж повітря), наприклад, кисню або азоту або водяної пари.

10 У деяких варіантах здійснення середній розмір отворів першого сита 214 складає менше ніж 0,79 мм (0,031 дюйма), наприклад, менше ніж 0,51 мм (0,020 дюйма), 0,40 мм (0,015 дюйма), 0,23 мм (0,009 дюйма), 0,20 мм (0,008 дюйма), 0,18 мм (0,007 дюйма), 0,13 мм (0,005 дюйма) або навіть менше ніж 0,10 мм (0,004 дюйма). Характеристики прийнятих сит описані, наприклад, в US 2008-0206541. У деяких варіантах відкрита поверхня отворів сита складає менше 52%, наприклад, менше 41%, менше 36%, менше 31% або менше 30%.

20 У деяких варіантах другий волокнистий матеріал піддають зсуву і пропускають через перше сито або через сито з різними розмірами отворів. У деяких варіантах другий волокнистий матеріал пропускають через друге сито, що має середній розмір отворів, що дорівнює розміру першого сита або менший нього. Як впливає з фіг. 3, третій волокнистий матеріал 220 може бути отриманий з другого волокнистого матеріалу 216 зсувом другого волокнистого матеріалу 216 і пропусканням отриманого матеріалу через друге сито 222, що має середній розмір отворів менший розміру першого сита 214. У таких випадках відношення середнього відношення довжини до діаметра другого волокнистого матеріалу до 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.

30 Звичайно волокна волокнистого матеріалу можуть мати відносно високе середнє відношення довжини до діаметра (наприклад, більше 20 до 1), навіть якщо вони були піддані зсуву більше одного разу. Крім того, волокна волокнистого матеріалу, розкриті в даному описі, можуть мати відносно вузький розподіл довжини і/або відношення довжини до діаметра.

35 Вказану в даному описі "середню ширину волокон" (тобто діаметр) визначають оптично неврегульованим вибором приблизно 5000 волокон. Середні довжини волокон являють собою скоректовані середньомасові довжини. Питомі поверхні за методом БЕТ (Брунауера, Еммета і Теллера) являють собою багатоточкові площі поверхні, і пористість є такою, яка визначена ртутною порометрією.

40 Середнє відношення довжини до діаметра другого волокнистого матеріалу 216 може складати, наприклад, більше 8/1, наприклад, більше 10/1, більше 15/1, більше 20/1, більше 25/1 або більше 50/1. Середня довжина другого волокнистого матеріалу 216 може складати, наприклад, від приблизно 0,5 до 2,5 мм, наприклад, від приблизно 0,75 до 1,0 мм, і середня ширина (тобто діаметр) другого волокнистого матеріалу 216 може складати, наприклад, від приблизно 5 до 50 мкм, наприклад, від приблизно 10 до 30 мкм.

45 У деяких варіантах стандартне відхилення довжини другого волокнистого матеріалу 216 складає менше 60% від середньої довжини другого волокнистого матеріалу 216, 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.

50 У деяких варіантах питома поверхня другого волокнистого матеріалу за методом БЕТ складає більше 0,1 м²/г, наприклад, більше 0,25 м²/г, більше 0,5 м²/г, більше 1,0 м²/г, більше 1,5 м²/г, більше 1,75 м²/г, більше 5,0 м²/г, більше 10 м²/г, більше 25 м²/г, більше 35 м²/г, більше 50 м²/г, більше 60 м²/г, більше 75 м²/г, більше 100 м²/г, більше 150 м²/г, більше 200 м²/г або навіть більше 250 м²/г.

55 Пористість другого волокнистого матеріалу 216 може бути, наприклад, більшою 20, 25, 35, 50, 60, 70, 80, 85, 90, 92, 94, 95, 97,5 або 99% або навіть більшою 99,5%.

60 У деяких варіантах відношення середнього відношення довжини до діаметра першого волокнистого матеріалу до середнього відношення довжини до 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 деяких варіантах третій волокнистий матеріал пропускають через третє сито з отриманням четвертого волокнистого матеріалу. Четвертий волокнистий матеріал може бути пропущений, наприклад, через четверте сито з отриманням п'ятого матеріалу. Подібні способи просіювання можна повторювати так багато разів, скільки це є необхідним, з отриманням

необхідного волокнистого матеріалу, що має бажані властивості.

У деяких видах здійснення обладнання зменшених розмірів може бути переносним, наприклад, у вигляді пересувного технологічного обладнання, описаного в попередній заявці на патент США № 60/832735, тепер опублікованій міжнародній заявці № WO 2008/011598.

Попередня обробка

Фізично підготовлена сировина може бути попередньо оброблена для використання в первинних процесах виробництва, таких як цукрофікація і ферментація, за допомогою, наприклад, зменшення середньої молекулярної маси і кристалічності вихідної сировини і/або збільшення питомої поверхні і/або пористості вихідної сировини. Способи попередньої обробки включають використання хімії Фентона, що обговорювалася вище, і можуть також включати одну або декілька обробок, вибраних з опромінення, ультразвукової обробки, окиснення, піролізу і парового вибуху.

Хімія Фентона

У деяких варіантах здійснення один або декілька елементів, використовуваних в реакції Фентона, знаходяться в стані окиснення 1+, 2+, 3+, 4+ або 5+. У окремих випадках один або декілька елементів включають Mn, Fe, Co, Ni, Cu або Zn, переважно Fe або Co. Наприклад, Fe або Co можуть бути у формі сульфату, наприклад, сульфату заліза(II) або заліза(III). У окремих випадках один або декілька елементів знаходяться в стані окиснення 2+, 3+ або 4+. Наприклад, залізо може знаходитися у формі заліза(II), заліза(III) або заліза (IV).

Приклади сполук заліза (II) включають гептагідрат сульфату заліза(II), ацетилацетонат заліза(II), L-аскорбат (+)-заліза(II), бромід заліза(II), хлорид заліза(II), гідрат хлориду заліза(II), тетрагідрат хлориду заліза(II), тетрагідрат сульфату заліза(II) етилендіамонію, фторид заліза(II), гідрат глюконату заліза(II), безводний D-глюконат заліза(II), іодид заліза(II), гідрат лактату заліза(II), молібдат заліза(II), безводний оксалат заліза(II), оксид заліза(II), оксид заліза(II, III), гідрат перхлорату заліза(II), фталоціанін заліза(II), фталоціанін-біспіридиновий комплекс заліза(II), гептагідрат сульфату заліза(II), гідрат сульфату заліза(II), сульфід заліза(II), гексагідрат тетрафторборату заліза(II), титанат заліза(II), гексагідрат сульфату амонію-заліза(II), сульфат амонію-заліза(II), дикарбонільний димер циклопентадієніл заліза(II), гідрат солі заліза(III) і натрію етилендіамінтетраоктової кислоти, цитрат заліза.

Приклади сполук заліза (III) включають ацетилацетонат заліза(III), бромід заліза(III), гексагідрат хлориду заліза(III), розчин хлориду заліза(III), хлорид заліза(III) на силікагелі, цитрат заліза(III), триосновний моногідрат, фероціанід заліза(III), фторид заліза(III), тригідрат фториду заліза(III), дев'ятиводний нітрат заліза(III), нітрат заліза(III) на силікагелі, гексагідрат оксалату заліза(III), оксид заліза(III), гідрат перхлорату заліза(III), фосфат заліза(III), безводний фосфат заліза(III), гідрат фосфату заліза(III), тетрагідрат фосфату заліза(III), фталоціанін-хлорид заліза(III), фталоціанін-4,4',4'',4'''-тетрасульфонова кислота заліза(III), гідрат мононатрієвої солі сполуки з киснем, пірофосфат заліза(III), гідрат сульфату заліза(III), гексагідрат п-толуолсульфонату заліза(III), тріс(2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандіонат) заліза(III) і цитрат амонію-заліза(III).

Приклади сполук кобальту (II) включають ацетат кобальту(II), тетрагідрат ацетату кобальту(II), гідрат ацетилацетонату кобальту(II), бензоілацетонат кобальту(II), бромід кобальту(II), гідрат броміду кобальту(II) і гідрат карбонату кобальту(II).

Приклади сполук кобальту (III) включають ацетилацетонат кобальту(III), фторид кобальту(III), оксид кобальту(III), сепулхрат (sepulchrates) трихлорид кобальту(III), хлорид гексамінкобальту(III), гексафторфосфат біс(циклопентадієніл) кобальту(III) і гексафторфосфат біс(етилциклопентадієніл)кобальту(III).

Приклади окиснювачів включають пероксиди, такі як пероксид водню і пероксид бензоїлу, персульфати, такі як персульфат амонію, активовані форми кисню, такі як озон, перманганати, такий як перманганат калію, перхлорати, такий як перхлорат натрію, і гіпохлорити, такі як гіпохлорит натрію (вибілювач для домашнього використання).

Як правило, окиснення Фентона виконується в окиснювальному середовищі. Наприклад, окиснення може бути здійснене за допомогою піролізу або при його сприянні в окиснювальному середовищі, наприклад, в повітрі або в повітрі, збагаченому аргоном. Для сприяння окисненню до матеріалу перед окисненням або під час окиснення можуть бути додані різні хімічні реагенти, такі як окиснювачі, кислоти або основи. Перед окисненням може бути доданий, наприклад, пероксид (наприклад, пероксид бензоїлу).

У деяких випадках, рН підтримується при 5,5 або нижче під час контакту, наприклад між 1 і 5, між 2 і 5, між 2,5 і 5 або між приблизно 3 і 5. Період контакту може складати, наприклад, між 2 і 12 годинами, наприклад, між 4 і 10 годинами або між 5 і 8 годинами. У деяких випадках, умови реакції регулюються таким чином, що температура не перевищує 300°C, наприклад, температура підтримується менше, ніж 250, 200, 150, 100 або навіть менше, ніж 50°C. У деяких випадках, температура підтримується в основному на рівні навколишнього середовища, наприклад, при або приблизно 20-25°C.

Як впливає з Фіг. 4, реакційні суміші 2108 всередині резервуара 2110 можуть бути приготовлені із застосуванням різних підходів. Наприклад, у випадках, в яких суміш включає одну або декілька сполук і один або декілька окиснювачів, перший целюлозний або лігноцелюлозний матеріал може бути спочатку диспергований у воді або водному середовищі і потім може бути додана одна або декілька сполук з подальшим додаванням одного або декількох окиснювачів. Як альтернатива, може бути доданий один або декілька окиснювачів з подальшим додаванням однієї або декілька сполук, або ж один або декілька окиснювачів, і одна або декілька сполук можуть додаватися до дисперсії одночасно роздільним чином (наприклад, кожний компонент додається до дисперсії незалежним чином за допомогою окремого вузла 2120, 2122 для додавання).

У деяких варіантах здійснення загальна максимальна концентрація елементів в одній або декількох сполуках, виміряна в дисперсії, складає від приблизно 10 мкмоль до приблизно 500 ммоль, наприклад, між приблизно 25 мкмоль і приблизно 250 ммоль або між приблизно 100 мкмоль і приблизно 100 ммоль, і/або загальна максимальна концентрація одного або декількох окиснювачів складає від приблизно 100 мкмоль до приблизно 1 моль, наприклад, між приблизно 250 мкмоль і приблизно 500 ммоль або між приблизно 500 мкмоль і 250 ммоль. У деяких варіантах здійснення молярне відношення елементів в одному або декількох сполуках до одного або декількох окиснювачів складає від 1:1000 до приблизно 1:25, наприклад, від приблизно 1:500 до приблизно 1:25 або від приблизно 1:100 до приблизно 1:25.

У деяких випадках один або декілька окиснювачів застосовуються до першого целюлозного або лігноцелюлозного матеріалу і однієї або декількох сполук у вигляді газу, який утворений за допомогою генерації озону *in situ* при опроміненні першого целюлозного або лігноцелюлозного матеріалу і однієї або декількох сполук через повітря пучком частинок, таких як електрони або протони.

У інших випадках перший целюлозний або лігноцелюлозний матеріал спочатку диспергується у воді або у водному середовищі, яке включає одну або декілька сполук, диспергованих і/або розчинених в ній, і потім вода віддаляється через деякий час просочення (наприклад, оборотна і вільна вода віддаляється фільтрацією), і потім один або декілька окиснювачів додаються до комбінації у вигляді газу, який утворений за допомогою генерації озону *in situ* при опроміненні першого целюлозного або лігноцелюлозного матеріалу і однієї або декількох сполук через повітря пучком частинок, таких як електрони (наприклад, кожний з яких прискорений різницею потенціалів між 3 і 10 MeV).

Звертаючись тепер до Фіг. 5, в деяких окремих варіантах здійснення для хімії Фентона використовується сполука заліза (II), така як сульфат заліза (II), і пероксид водню використовується як окиснювач. Фіг. 5 ілюструє, що в такій системі пероксид водню окиснює залізо (II) з утворенням заліза (III), гідроксильних радикалів і гідроксидних іонів (рівняння 1). Гідроксильні радикали можуть потім реагувати з першим целюлозним або лігноцелюлозним матеріалом, за допомогою чого окиснюють його до другого целюлозного або лігноцелюлозного матеріалу. Утворене при цьому залізо (III) може бути відновлене назад до заліза (II) за допомогою дії пероксиду водню і гідропероксильних радикалів (рівняння 2 і 3). Рівняння 4 ілюструє, що також можливе відновлення заліза (III) назад до заліза (II) за допомогою органічного радикалу (R).

Фіг. 6 ілюструє, що сульфат заліза (II) і пероксид водню у водних розчинах і при рН меншому ніж приблизно 6, можуть окиснювати ароматичні кільця з утворенням фенолів, альдегідів і спиртів. При застосуванні до целюлозного або лігноцелюлозного матеріалу ці реакції Фентона можуть сприяти поліпшенню розчинності лігноцелюлозного матеріалу за допомогою функціоналізації лігніну і/або целюлози або геміцелюлози і за допомогою зменшення молекулярної маси лігноцелюлозного матеріалу. Результативним ефектом реакцій на лігноцелюлозному матеріалі може бути зміна в молекулярній структурі і/або зменшення його стійкості.

Фіг. 7 показує, що гідратовані сполуки заліза (II), такі як гідратований сульфат заліза (II), можуть реагувати з озоном у водних розчинах, щоб утворити надзвичайно реакційноздатні

гідратовані сполуки заліза (IV), які можуть реагувати з целюлозним і лігноцелюлозним матеріалами і окиснювати їх.

У деяких бажаних варіантах здійснення суміш також включає один або декілька гідрохінонів, таких як 2,5-диметоксигідрохінон (DMHQ), і/або один або декілька бензохінонів, таких як 2,5-диметокси-1,4-бензохінон (DMBQ), які можуть сприяти реакціям з перенесенням електронів. Фіг. 8 ілюструє, яким чином залізо (III) може бути відновлене за допомогою DMHQ, щоб утворити залізо (II) і радикалів семіхінону DMHQ. Додавання кисню до семіхінону потім дає альфа-гідроксипероксильний радикал, який усуває $\text{HOO}\cdot$, щоб надати DMBQ. На закінчення, $\text{HOO}\cdot$ окиснює залізо (II) або диспропорціонує його з утворенням пероксиду водню.

У деяких бажаних варіантах здійснення один або декілька окиснювачів утворюються електрохімічним або електромагнітним чином *in situ*. Наприклад, пероксид водню і/або озон можуть електрохімічним або електромагнітним чином проводитися всередині контактного або реакційного резервуара.

У деяких видах здійснення реакційний резервуар Фентона може бути переносним, наприклад, у вигляді пересувного технологічного обладнання, описаного в попередній заявці на патент США № 60/832735, тепер опублікованій міжнародній заявці № WO 2008/011598.

Обробка опроміненням

Перед окисненням Фентона, яке було розглянуто вище, під час або після нього може бути використана одна або декілька послідовних обробок опроміненням, щоб попередньо обробити сировину. Опромінення може зменшити молекулярну масу і/або кристалічність сировини. У деяких варіантах для опромінення матеріалів використовують енергію, осаджувану в матеріал, яка вивільняє електрони з їх атомних орбіталей. Опромінення може бути забезпечене: 1) важкими зарядженими частинками, такими як альфа-частинки або протони, 2) електронами, отриманими, наприклад, в прискорювачах бета-розпаду або електронного пучка, або 3) електромагнітним опроміненням, наприклад, гамма-променями, рентгенівськими променями або ультрафіолетовими променями. У одному варіанті для опромінення вихідної сировини може бути використане випромінювання, генероване радіоактивними речовинами. У деяких варіантах здійснення може бути використана будь-яка комбінація в будь-якому порядку або одночасно з (1) по (3). У іншому варіанті для опромінення вихідної сировини може бути використане електромагнітне випромінювання, отримане, наприклад, з використанням випромінювачів електронного пучка. Використовувані дози залежать від необхідного ефекту і особливостей сировини. Високі дози випромінювання можуть, наприклад, розірвати хімічні зв'язки в компонентах сировини, і низькі дози випромінювання можуть підвищити міцність хімічного зв'язку (наприклад, за рахунок зшивання) в компонентах сировини. У деяких випадках, коли бажаний розрив ланцюга і/або бажана функціоналізація полімерного ланцюга, можуть бути використані частинки, важчі, ніж електрони, такі як протони, ядра гелію, іони аргону, іони кремнію, іони неону, іони вуглецю, іони фосфору, іони кисню або іони азоту. Коли бажаний розрив ланцюга з відкритим кільцем, можуть бути використані позитивно заряджені частинки внаслідок їх здатності як кислот Льюїса до поліпшеного розриву ланцюга з відкритим кільцем. Наприклад, коли бажане максимальне окиснення, можуть бути використані іони кисню, а коли бажане максимальне нітрування, можуть бути використані іони азоту.

Дози

У деяких варіантах опромінення (будь-яким джерелом опромінення або комбінацією джерел опромінення) здійснюють доти, доки матеріал отримає дозу щонайменше 0,25 Мрад, наприклад, щонайменше 1,0 Мрад, 2,5 Мрад, 5,0 Мрад, 10,0 Мрад, 25 Мрад, 50 Мрад або навіть щонайменше 100 Мрад. У деяких варіантах опромінення здійснюють доти, поки матеріал отримає дозу від 1,0 до 6,0 Мрад, наприклад, від 1,5 до 4,0 Мрад.

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

У деяких варіантах використовують два або більше джерел опромінення, наприклад, два або декілька іонізуючих випромінювань. Зразки можуть бути оброблені, наприклад, в будь-якому порядку пучком електронів, подальшим гамма-випромінюванням і УФ світлом, що має довжину хвиль від приблизно 100 до приблизно 280 нм.

У деяких варіантах відносно низькі дози опромінення можуть зшити, прищепити або іншим чином збільшити молекулярну масу вуглеводвмісного матеріалу, такого як целюлозний і/або лігноцелюлозний матеріал (наприклад, целюлоза). Наприклад, волокнистий матеріал, що включає перший целюлозний і/або лігноцелюлозний матеріал, що має першу молекулярну масу, може бути опромінений таким способом, щоб отримати другий целюлозний і/або лігноцелюлозний матеріал, що має другу молекулярну масу, яка вища першої молекулярної маси. Якщо як джерело опромінення використовується, наприклад, гамма-випромінювання,

може бути використана доза від приблизно 1 Мрад до приблизно 10 Мрад, від приблизно 1 Мрад до приблизно 75 Мрад або від приблизно 1 Мрад до приблизно 100 Мрад. У деяких видах здійснення може бути використана доза від приблизно 1,5 Мрад до приблизно 7,5 Мрад або від приблизно 2,0 Мрад до приблизно 5,0 Мрад.

5 Ультразвукова обробка, піроліз, окиснення і паровий вибух

Одна або декілька обробок з ультразвукової обробки, піролізу, окиснювальної обробки і/або парового вибуху можуть бути використані для додаткової обробки сировини. Така обробка може зменшувати молекулярну масу і/або кристалічність сировини і біомаси, наприклад, одного або декількох джерел вуглеводів, таких як целюлозні або лігноцелюлозні матеріали або ж крохмалисті матеріали. Ці способи описані детально в патенті США № 12/429045.

10 У деяких варіантах біомаса може бути оброблена з використанням двох або більше будь-яких способів, розкритих в даному документі, таких як окиснення Фентона, об'єднане з однією, двома або більше обробками, вибраними з опромінення, ультразвукової обробки, окиснення, піролізу і парового вибуху, з попередньою, проміжною або подальшою фізичною підготовкою вихідної сировини або без такої. Методи обробки можуть бути застосовані до біомаси в будь-якому порядку або одночасно. Численні методи обробки можуть в деяких випадках забезпечити матеріали, які можуть бути легше використані рядом мікроорганізмів внаслідок їх зниженої молекулярної маси, зменшеної кристалічності і/або підвищеної розчинності. Численні методи обробки можуть забезпечити синергійний ефект і можуть знизити загальне введення необхідної енергії порівняно з одним методом обробки.

Первинна обробка

Первинна обробка попередньо обробленої сировини може включати біопроцеси, такі як цукрофікація і/або ферментація сировини, наприклад, за допомогою контактування попередньо обробленого матеріалу з ферментом і/або мікроорганізмом. Продукти, отримані за допомогою такого контактування, можуть включати будь-який з тих продуктів, що описані в даному документі, такі як харчовий продукт або паливо, наприклад, етанол, або будь-які інші продукти, описані в попередній заявці на патент США № 61/139453.

Ферментація

30 У більшості випадків різні мікроорганізми можуть продукувати ряд корисних продуктів, таких як паливо, дією, наприклад, ферментацією, на попередньо оброблені матеріали біомаси. Ферментацією або іншими біопроцесами можуть бути отримані, наприклад, спирти, органічні кислоти, вуглеводні, водень, білки або суміші будь-якого із вказаних матеріалів.

Мікроорганізм може бути природним мікроорганізмом або інженерованим мікроорганізмом. Мікроорганізм може бути, наприклад, бактерією, наприклад, бактерією, що розкладає целюлозу, грибом, наприклад, дріжджами, рослиною або одноклітинним організмом, наприклад, водоростями, найпростішими або грибоподібним одноклітинним організмом, наприклад, слизистими грибами. Коли організми сумісні, можуть бути використані суміші організмів.

40 Для сприяння розриву матеріалів, що включають целюлозу, може бути використаний один або декілька ферментів, наприклад, фермент, що розкладає клітковину. У деяких варіантах матеріали, що включають целюлозу, спочатку обробляють ферментом, наприклад, об'єднанням матеріалу і ферменту у водному розчині. Потім матеріал може бути об'єднаний з мікроорганізмом. У інших варіантах матеріали, що включають целюлозу, один або декілька ферментів і мікроорганізм об'єднують одночасно, наприклад, об'єднанням у водному розчині.

45 Попередньо оброблений матеріал може бути оброблений нагріванням і/або хімікатом (наприклад, мінеральною кислотою, основою або сильним окиснювачем, таким як гіпохлорит натрію) для додаткового полегшення розщеплення.

Під час ферментації цукру, що виділилися внаслідок стадії целулолітичного гідролізу або цукрофікації, ферментують, наприклад, в етанол, за допомогою мікроорганізму, що ферментує, такого як дріжджі. Прийнятні мікроорганізми, що викликають ферментативні процеси, мають здатність перетворювати вуглеводи, такі як глюкоза, ксилоза, арабіноза, маноза, галактоза, олігосахариди або полісахариди, в продукти ферментації. Мікроорганізми, що викликають ферментативні процеси, включають штами роду *Sacchromyces* spp., наприклад, *Sacchromyces cerevisiae* (хлібопекарні дріжджі), *Saccharomyces distaticus*, *Saccharomyces uvarum*; роду *Kluuveromyces*, наприклад, види *Kluuveromyces marxianus*, *Kluuveromyces fragilis*; роду *Candida*, наприклад, види *Candida pseudotropicalis* і *Candida brassicae*, роду *Clavispora*, наприклад, *Clavispora lusitaniae* і *Clavispora opuntiae*, роду *Pachysolen*, наприклад, види *Pachysolen tannophilus*, роду *Bretannomyces*, наприклад, види *Bretannomyces 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).

Комерційно доступні дріжджі включають, наприклад, Red Star®/Lesaffre Ethanol Red (доступні від Red Star/Lesaffre, USA), FALlo (доступні від Fleischmann's Yeast, підрозділ Burns Philip Food Inc., USA), SUPERSTART® (доступні від Alltech), GERT STRAND® (доступні від Gert Strand AB, Sweden) і FERMOL® (доступні від DSM Specialties).

Бактерії, які можуть ферментувати біомасу в етанол та інші продукти, включають, наприклад, *Zymomonas mobilis* і *Clostridium thermocellum* (Philippidis, 1996, див. вище). Leschine et al. (International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology 2002, 52, 1155-1160), виділили з лісового ґрунту анаеробну, мезофільну бактерію, здатну розкласти целюлозу, *Clostridium phytofermentans* sp. nov., яка перетворює целюлозу в етанол.

Ферментацію біомаси в етанол та інші продукти можна здійснювати з використанням певних типів термофільних або генетично інженерованих мікроорганізмів, таких як вид *Thermoanaerobacter*, що включає *T. mathranii*, і дріжджовий вид, такий як *Pichia species*. Прикладом штаму *T. mathranii* є A3M4, описаний в Sonne-Hanse et al. (Applied Microbiology and Biotechnology 1993, 38, 537-541) або Ahring et al. (Arch. Microbiol. 1997, 168, 114-119).

Для ферментації або перетворення можуть бути використані дріжджі і бактерії *Zymomonas*. Оптимальний рівень pH для дріжджів складає від приблизно 4 до 5, тоді як оптимальний рівень pH для *Zymomonas* складає від приблизно 5 до 6. Типовий час ферментації складає від приблизно 24 до 96 годин при температурі в діапазоні від 26 до 40°C, однак, термофільні мікроорганізми віддають перевагу вищій температурі.

Ферменти і організми, що руйнують біомасу, які розщеплюють біомасу, наприклад, целюлозні і/або лігнінові частини біомаси, щоб зменшити молекулярну масу вуглеводмісних матеріалів містять або створюють різні целулолітичні ферменти (целюлази), лігнінази або різні метаболіти з невеликими молекулами, що руйнують біомасу. Такі ферменти можуть бути комплексом ферментів, що діє синергічно для розщеплення кристалічної целюлози або лігнінових частин біомаси. Приклади ферментів, що розщеплюють целюлозу, включають ендоглюканази, целобіогідролази і целобіази (β-глюкозидази). Целюлозний субстрат спочатку гідролізують ендоглюканазами у випадкових місцях з продукуванням олігомерних проміжних продуктів. Отримані проміжні продукти потім є субстратами для екзорозщеплюючих глюканаз, таких як целобіогідролаза, що беруть участь в продукуванні целобіози з кінців целюлозного полімеру. Целобіоза є водорозчинним димером глюкози, пов'язаним 1,4-зв'язком. На закінчення, целобіаза розщеплює целобіозу з отриманням глюкози.

Целюлаза здатна розщеплювати біомасу і може мати грибне або бактеріальне походження. Прийнятні ферменти включають целюлази з роду *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 продукуювані штамом, вибраним з виду *Humicola insolens* (рекласифіковані 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 brachypenum*, *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 brachypenum* CBS 866.73, *Acremonium dichromosporum* CBS 683.73, *Acremonium obclavatum* CBS 311.74, *Acremonium pinkertoniae* CBS 157.70, *Acremonium roseogriseum* CBS 134.56, *Acremonium incoloratum* CBS 146.62 і *Acremonium furatum* CBS 299.70H. Ферменти, що розщеплюють целюлозу, можуть бути також отримані з *Chrysosporium*, переважно штаму *Chrysosporium lucknowense*. Додатково можуть бути використані *Trichoderma* (особливо, *Trichoderma viride*, *Trichoderma reesei* і *Trichoderma koningii*), алкалофільні *Bacillus* (див., наприклад, патент США № 3844890 і EP458162) і *Streptomyces* (див., наприклад, EP 458162).

Анаеробні бактерії, здатні розкласти целюлозу, виділені також з ґрунту, наприклад, нові целулолітичні види *Clostridium*, *Clostridium phytofermentans* sp. nov. (див. Leschine et al. International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology (2002), 52, 1155-1160).

Можуть бути також використані целулолітичні ферменти, що використовують рекомбінантну технологію (див., наприклад, WO 2007/071818 і WO 2006/110891).

Використовувані целулолітичні ферменти можуть бути продукуювані ферментацією вищезгаданих мікробних штамів у поживному середовищі, що містить прийнятні джерела вуглецю і азоту і неорганічні солі, з використанням відомих в даній галузі методик (див.,

наприклад, Bennett, J.W. i La Sure, L. (eds.), More Gene Manipulations in Fungi, Academic Press, CA 1991). Відповідні середовища доступні від комерційних постачальників або можуть бути отримані відповідно до опублікованих композицій (наприклад, в каталогах колекції культур американського типу). Діапазони температури та інші умови, прийнятні для зростання і

5 продукування целюлази, відомі в даній галузі (див., наприклад, Bailey, J.E., and Ollis, D.E., Biochemical Engineering Fundamentals, Mc Graw-Hill Book Company, NY, 1986).
Обробку целюлози целюлазою здійснюють звичайно при температурі від 30°C до 65°C. Целюлази є активними в діапазоні рН від приблизно 3 до 7. Стадія цукрофікації може продовжуватися до 120 годин. Дозування целюлазного ферменту забезпечує досягнення

10 досить високого рівня конверсії целюлози. Відповідна доза целюлази звичайно складає від 5 до 50 одиниць фільтровального паперу (FPU або IU) на грам целюлози. FPU є стандартною мірою, яку визначають і вимірюють відповідно до Ghose (1987, Pure and Appl. Chem. 59:257-268).

Можуть бути використані мобільні ферментори, як описано в попередній заявці на патент

15 США № 60/832,735, тепер опублікованій міжнародній заявці № WO 2008/011598.
Продукти/побічні продукти
При використанні таких первинних процесів і/або подальшої обробки оброблена біомаса може бути конвертована в один або декілька продуктів, наприклад спирти, наприклад, метанол, етанол, пропанол, ізопропанол, бутанол, наприклад, н-, втор- або трет-бутанол, етиленгліколь, пропіленгліколь, 1,4-бутандіол, гліцерин або суміші цих спиртів; органічні кислоти, такі як

20 мурашина кислота, оцтова кислота, пропіонова кислота, масляна кислота, валеріанова кислота, капронова кислота, пальмітинова кислота, стеаринова кислота, щавлева кислота, малінова кислота, бурштинова кислота, глутарова кислота, олеїнова кислота, лінолева кислота, гліколева кислота, молочна кислота, γ -гідроксимасляна кислота або суміші вказаних кислот; харчові продукти; корм для тварин; фармацевтичні засоби або харчові добавки. Побічні продукти, які

25 можуть бути вироблені, включають лігніновий залишок.
Приклади
Наступні приклади призначені для ілюстрації, а не для обмеження ідей даного винаходу.
Приклад 1 - Отримання волокнистого матеріалу з паперу з багатошаровим покриттям
1500 фунтів (680,39 кг) скиду чистих картонних коробок з-під соку об'ємом половина галона

30 (1,89 л), виготовлених з недрукованого білого крафт-картону з багатошаровим покриттям, що має об'ємну вагу 20 фунтів/фут³ (320,37 кг/м³), отримували від фірми International Paper. Кожну коробку згинали і сплющували і потім подавали в подрібнювач 3 hp Flinch Vaughn зі швидкістю приблизно 15-20 фунтів/годину (6,80-9,07 кг/год). Подрібнювач забезпечували двома 12-дюймовими (30,48 см) лопатями, що обертаються, двома неповоротними лопатями і розвантажувальним ситом з розміром отвору 0,30 дюйма (0,76 см). Зазор між неповоротними лопатями і лопатями, що обертаються, доводили до 0,10 дюйма (0,254 см). Продукт із подрібнювача був схожим на конфеті, що має ширину від 0,1 дюйма (0,254 см) до 0,5 дюйма (1,27 см), довжину від 0,25 дюйма (0,635 см) до 1 дюйма (2,54 см) і товщину, еквівалентну товщині вихідного матеріалу (приблизно 0,075 дюйма (приблизно 0,190 см)).

40 Конфетіподібний матеріал подавали в дисковий ніж Мансона моделі SC30. Модель SC630 забезпечена чотирма лопатями, що обертаються, чотирма неповоротними лопатями і розвантажувальним ситом, що має розмір отворів 1/8 дюйма (3,175 мм). Зазор між неповоротними лопатями і лопатями, що обертаються, встановлювали таким, що дорівнює приблизно 0,020 дюйма (0,50 мм). Дисковий ніж зсував упоперек конфетіподібні шматочки

45 лезами ножа, роздираючи їх на частини і вивільняючи волокнистий матеріал зі швидкістю приблизно 1 фунт/годину (0,453 кг/год). Волокнистий матеріал мав питому поверхню за методом БЕТ 0,9748±0,0167 м²/г, пористість 89,0437% і об'ємна вага (при 0,53 фунт/дюйм² (0,373 кг/см²)) 0,1260 г/мл. Середня довжина волокон становила 1,141 мм, і середня ширина волокон становила 0,027 мм, що давало середнє відношення Д/Д 42:1. Сканований електронний мікроснімок волокнистого матеріалу показаний на фіг. 9 при 25-кратному збільшенні.

50 Приклад 2 - Отримання волокнистого матеріалу з відбіленого крафт-картону
1500 фунтів (680,39 кг) скидання чистого відбіленого білого крафт-картону, що має об'ємну вагу 30 фунтів/фут³ (480,55 кг/м³), отримували від фірми International Paper. Матеріал згинали і сплющували і потім подавали в подрібнювач 3 hp Flinch Vaughn зі швидкістю приблизно 15-20

55 фунтів/годину (6,80-9,07 кг/год). Подрібнювач забезпечували двома 12-дюймовими (30,48 см) лопатями, що обертаються, двома неповоротними лопатями і розвантажувальним ситом з розміром отвору 0,30 дюйма (0,76 см). Зазор між неповоротними лопатями і лопатями, що обертаються, доводили до 0,10 дюйма (0,254 см). Продукт із подрібнювача був схожим на конфеті, що має ширину від 0,1 дюйма (0,254 см) до 0,5 дюйма (1,27 см), довжину від 0,25

60 дюйма (0,635 см) до 1 дюйма (2,54 см) і товщину, еквівалентну товщині вихідного матеріалу

(приблизно 0,075 дюйма (приблизно 0,190 см)). Конфетіподібний матеріал подавали в дисковий ніж Мансона моделі SC30. Розвантажувальне сито мало розмір отворів 1/8 дюйма (3,175 мм). Зазор між неповоротними лопатями і лопатями, що обертаються, встановлювали таким, що дорівнює приблизно 0,020 дюйма (0,50 мм). Дисковий ніж зсував упоперек конфетіподібні шматочки, вивільняючи волокнистий матеріал зі швидкістю приблизно 1 фунт/годину (0,453 кг/год). Волокнистий матеріал мав питому поверхню за методом БЕТ $1,1316 \pm 0,0103$ м²/г, пористість 88,3285% і об'ємна вага (при 0,53 фунт/дюйм² (0,373 кг/см²)) 0,1497 г/мл. Середня довжина волокон становила 1,063 мм, і середня ширина волокон становила 0,0245 мм, що давало середнє відношення Д/Д 43:1. Сканований електронний мікроснімок волокнистого матеріалу показаний на фіг. 10 при 25-кратному збільшенні.

Приклад 3 - Отримання двічі підданого зсуву волокнистого матеріалу з відбіленого крафт-картону

1500 фунтів (680,39 кг) скидання чистого відбіленого білого крафт-картону, що має об'ємну вагу 30 фунтів/фут³ (480,55 кг/м³), отримували від фірми International Paper. Матеріал згинали і сплющували і потім подавали в подрібнювач 3 hp Flinch Vaughn зі швидкістю приблизно 15-20 фунтів/годину (6,80-9,07 кг/год). Подрібнювач забезпечували двома 12-дюймовими (30,48 см) лопатями, що обертаються, двома неповоротними лопатями і розвантажувальним ситом з розміром отвору 0,30 дюйма (0,76 см). Зазор між неповоротними лопатями і лопатями, що обертаються, доводили до 0,10 дюйма (0,254 см). Продукт із подрібнювача походив на конфеті (які вказані вище). Конфетіподібний матеріал подавали в дисковий ніж Мансона моделі SC30. Розвантажувальне сито мало розмір отворів 1/16 дюйма (1,588 мм). Зазор між неповоротними лопатями і лопатями, що обертаються, встановлювали таким, що дорівнює приблизно 0,020 дюйма (0,50 мм). Дисковий ніж зсував упоперек конфетіподібні шматочки, вивільняючи волокнистий матеріал зі швидкістю приблизно 1 фунт/годину (0,453 кг/год). Отриманий в результаті першого зсуву матеріал подавали назад в ту ж саму вищезгадану установку і знову піддавали зсуву. Отриманий волокнистий матеріал мав питому поверхню за методом БЕТ $1,4408 \pm 0,0156$ м²/г, пористість 90,8998% і об'ємна вага (при 0,53 фунт/дюйм² (0,373 кг/см²)) 0,1298 г/мл. Середня довжина волокон становила 0,891 мм, і середня ширина волокон становила 0,026 мм, що давало середнє відношення Д/Д 34:1. Сканований електронний мікроснімок волокнистого матеріалу показаний на фіг. 11 при 25-кратному збільшенні.

Приклад 4 - Отримання тричі підданого зсуву волокнистого матеріалу з відбіленого крафт-картону

1500 фунтів (680,39 кг) скиду чистого відбіленого білого крафт-картону, що має об'ємну вагу 30 фунтів/фут³ (480,55 кг/м³), отримували від фірми International Paper. Матеріал згинали і сплющували і потім подавали в подрібнювач 3 hp Flinch Vaughn зі швидкістю приблизно 15-20 фунтів/годину (6,80-9,07 кг/год). Подрібнювач забезпечували двома 12-дюймовими (30,48 см) лопатями, що обертаються, двома неповоротними лопатями і розвантажувальним ситом з розміром отвору 0,30 дюйма (0,76 см). Зазор між неповоротними лопатями і лопатями, що обертаються, доводили до 0,10 дюйма (0,254 см). Продукт із подрібнювача походив на конфеті (які вказані вище). Конфетіподібний матеріал подавали в дисковий ніж Мансона моделі SC30. Розвантажувальне сито мало розмір отворів 1/8 дюйма (3,175 мм). Зазор між неповоротними лопатями і лопатями, що обертаються, встановлювали таким, що дорівнює приблизно 0,020 дюйма (0,50 мм). Дисковий ніж зсував упоперек конфетіподібні шматочки лезами ножа. Отриманий в результаті першого зсуву матеріал подавали назад в ту ж саму вищезгадану установку і сито замінювали ситом з розміром отворів 1/16 дюйма (1,588 мм). Вказаний матеріал піддавали зсуву. Отриманий в результаті другого зсуву матеріал подавали назад в ту ж саму вищезгадану установку і сито замінювали ситом з розміром отворів 1/32 дюйма (0,794 мм). Вказаний матеріал піддавали зсуву. Утворений волокнистий матеріал мав питому поверхню за методом БЕТ $1,6897 \pm 0,0155$ м²/г, пористість 87,7163% і об'ємна вага (при 0,53 фунт/дюйм² (0,373 кг/см²)) 0,1448 г/мл. Середня довжина волокон становила 0,824 мм, і середня ширина волокон становила 0,0262 мм, що давало середнє відношення Д/Д 32:1. Сканований електронний мікроснімок волокнистого матеріалу показаний на фіг. 12 при 25-кратному збільшенні.

Приклад 5 - Спосіб визначення молекулярної маси целюлозних і лігноцелюлозних матеріалів гель-проникаючою хроматографією

Целюлозний і лігноцелюлозний матеріал для аналізу обробляли згідно з прикладом 4. Наведені в наступних таблицях зразки матеріалів включають крафт-папір (P), пшеничну соломку (WS), люцерну (A) і просо лозиноподібне (SG). Число "132" зразка ID належить до розміру частинок матеріалу після зсуву і використання сита з розміром отворів 1/32 дюйма (0,794 мм). Число після тире належить до дози опромінення (Мрад), і "US" належить до ультразвукової

обробки. Наприклад, зразок "ID P132-10" належить до крафт-паперу, який був підданий зсуву з отриманням розміру частинок 132 меш і опромінений дозою 10 Мрад.

Таблиця 1

Пік середньої молекулярної маси опроміненого крафт-паперу

Джерело зразка	Зразок ID	Доза ¹ (Мрад)	Ультразвук ²	Середня ММ±СКО
Крафт-папір	P132	0	Ні	32853±10006
	P132-10	10	"	61398±2468**
	P132-100	100	"	8444±580
	P132-181	181	"	6668±77
	P132-US	0	Да	3095±1013

**Виявлено, що низькі дози опромінення призводять до підвищення молекулярної маси деяких матеріалів

¹Потужність дози дорівнює 1 Мрад/годину

²Обробка ультразвуком частотою 20 кГц протягом 30 хв з використанням рупора потужністю 1000 Вт в умовах рециркуляції матеріалу, диспергованого у воді

Таблиця 2

Пік середньої молекулярної маси опромінених матеріалів

Зразок ID	№ піка	Доза ¹ (Мрад)	Ультразвук ²	Середня ММ±СКО
WS132	1	0	Ні	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	10	"	60888±9131
SG132-100*	1	100	"	22345±3797
SG132-10-US	1	10	Да	86086±43518
	2	"	"	2247±468
SG132-100-US	1	100	"	4696±1465

* Коалесценція піків після обробки

** Виявлено, що низькі дози опромінення призводять до підвищення молекулярної маси деяких матеріалів

¹Потужність дози дорівнює 1 Мрад/годину

²Обробка ультразвуком частотою 20 кГц протягом 30 хв з використанням рупора потужністю 1000 Вт в умовах рециркуляції матеріалу, диспергованого у воді

5

Для визначення молекулярно-масового розподілу полімерів використали гель-проникаючу хроматографію (GPC, ГПХ). Під час аналізу ГПХ, розчин зразка полімеру пропускали через колонку, наповнену пористим гелем, що вловлює дрібні молекули. Зразок розділяли на основі молекулярного розміру, при цьому молекули більшого розміру вимивалися швидше, ніж дрібні молекули. Час утримання кожного компонента найчастіше виявляли з використанням показника

10

заломлення (RI, ПЗ), випарного світлорозсіювання (ELS, ВСП) або ультрафіолетового світла (УФ) і порівнювали з калібрувальною кривою. Потім отримані дані використовували для обчислення молекулярно-масового розподілу зразка.

Для охарактеризування синтетичних полімерів розподіл молекулярної маси є більш переважним, ніж єдина молекулярна маса. Для охарактеризованого такого розподілу використовують статистичні середні величини. Найбільш відомими величинами в цьому випадку є "середньочисельна молекулярна маса" (M_n) і "середньовагова молекулярна маса" (M_w).

M_n подібна стандартному арифметичному значенню, пов'язаному з групою чисел. При вживанні даного терміну для полімерів, M_n належить до середньої молекулярної маси молекул в полімері. M_n обчислюють з надаванням однакової кількості значення кожній молекулі незалежно від її індивідуальної молекулярної маси. Середнє значення M_n обчислюють відповідно до наступної формули, в якій N_i є числом молекул з молярною масою, що дорівнює M_i :

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

M_w є іншим статистичним дескриптором молекулярно-масового розподілу, який в більшій мірі акцентований в розподілі на крупніших молекулах, ніж на дрібніших молекулах. Нижче представлена формула показує статистичне обчислення середньовагової молекулярної маси:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

Показник полідисперсності або ПЗ визначений у вигляді відношення M_w/M_n . Чим більше ПЗ, тим ширше або більше розсіяний розподіл. Найнижче значення, яке може мати ПЗ, дорівнює 1. В такому випадку зразок є монодисперсним; тобто всі молекули полімеру мають в розподілі однакову молекулярну масу.

Пікове значення молекулярної маси (M_p) є іншим дескриптором, визначеним методом молекулярно-масового розподілу. Вона означає молекулярну масу, яка є найбільш переважачою в розподілі. Вказане значення надає також внесок в молекулярно-масовий розподіл.

Більшість вимірювань ГПХ здійснюють відносно іншого полімерного еталону. Точність результатів залежить від того, наскільки близько характеристики полімеру, що аналізується, відповідають характеристикам використовуваного еталону. Очікувана помилка у відтворюваності між різними рядами визначень, каліброваними нарізно, становить приблизно 5-10%, і є характеристикою обмеженої точності визначень ГПХ. Тому результати ГПХ є найбільш корисними, коли здійснюють порівняння молекулярно-масового розподілу різних зразків під час одного і того ж ряду визначень.

Лігноцелюлозні зразки необхідно підготувати перед проведенням аналізу ГПХ. Спочатку приготувляли насичений розчин (8,4 мас.%) хлориду літію (LiCl) в диметилацетаміді (DMAc). Приблизно 100 мг зразка додавали до приблизно 10 г свіжоотриманого насиченого розчину LiCl/DMAc, і суміш нагрівали до приблизно 150-170°C з перемішуванням протягом 1 години. Утворені розчини в більшості випадків мали колір від світло- до темно-жовтого. Температуру розчинів зменшували до приблизно 100°C і нагрівали протягом додаткових 2 годин. Потім температуру розчинів зменшували до приблизно 50°C і розчин зразка нагрівали протягом від приблизно 48 до 60 годин. Потрібно зазначити, що зразки, опромінені при 100 Мрад, легше солюбілізувались порівняно з їх необробленими копіями. Крім того, піддані зсуву зразки (позначені номером 132) мали злегка нижчу середню молекулярну масу порівняно з нерозрізаними зразками.

Отримані розчини зразка розбавляли в співвідношенні 1:1 з використанням як розчинника DMAc і фільтрували через фільтр PTFE з розміром отворів 0,45 мкм. Відфільтровані розчини зразка потім аналізували ГПХ. Максимальні значення середньої молекулярної маси (M_p) зразків, визначені гель-проникаючою хроматографією (ГПХ), зведені в таблицях 1 і 2. Кожний зразок приготувляли в двох екземплярах, і кожне отримання зразка аналізували двічі (дві інжекції) для здійснення загалом чотирьох інжекцій. Для побудови калібровочної кривої молекулярної маси з масштабом від приблизно 580 до 750000 дальтонів використовувалися стандарти PS1A і PS1B полістиролу EasiCal®. У таблиці 3 представлені умови аналізу ГПХ.

Таблиця 3

Умови аналізу ГПХ

Апарат:	Waters Alliance GPC 2000 Plgel 10 μ 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 контура зразка:	323,5 мкл

Приклад 6 - Порометричний аналіз опромінених матеріалів

- 5 Аналіз ртутного розміру пор і об'єму пор (таблиця 4) оснований на вдавлюванні ртуті (незмочувальна рідина) в пористу структуру при регульованому тиску. Оскільки ртуть не змочує більшість речовин і не буде мимовільно проникати в пори за рахунок капілярної дії, її потрібно вдавлювати в пустоти зразка додатком зовнішнього тиску. Необхідний для заповнення пустот тиск обернено пропорційний розміру пор. Для заповнення великих пустот необхідні лише незначна сила або тиск, тоді як для заповнення пустот дуже маленьких пор потрібний набагато
- 10 більший тиск.

Таблиця 4

Розподілення розмірів і об'єму пор, визначене ртутною порометрією

Зразок ID	Загальний об'єм впровадження (мл/г)	Загальна поверхня пор (м ² /г)	Медіанний діаметр пор (в об'ємі) (мкм)	Медіанний діаметр пор (на поверхні) (мкм)	Середній діаметр пор (4V/A) (мкм)	Об'ємна вага при тиску 0,50 фунт/дюйм ² (0,035 кг/см ²) (г/мл)	Уявна (скелетна) густина (г/мл)	Пористість (%)
P132	6,0594	1,228	36,2250	13,7278	19,7415	0,1448	1,1785	87,7163
P132-10	5,5436	1,211	46,3463	4,5646	18,3106	0,1614	1,5355	89,4875
P132-100	5,3985	0,998	34,5235	18,2005	21,6422	0,1612	1,2413	87,0151
P132-181	3,2866	0,868	25,3448	12,2410	15,1509	0,2497	1,3916	82,0577
P132-US	6,0005	14,787	98,3459	0,0055	1,6231	0,1404	0,8894	84,2199
A132	2,0037	11,759	64,6308	0,0113	0,6816	0,3683	1,4058	73,7990
A132-10	1,9514	10,326	53,2706	0,0105	0,7560	0,3768	1,4231	73,5241
A132-100	1,9394	10,205	43,8966	0,0118	0,7602	0,3760	1,3889	72,9264
SG132	2,5267	8,265	57,6958	0,0141	1,2229	0,3119	1,4708	78,7961
SG132-10	2,1414	8,643	26,4666	0,0103	0,9910	0,3457	1,3315	74,0340
SG132-100	2,5142	10,766	32,7118	0,0098	0,9342	0,3077	1,3590	77,3593
SG132-10-US	4,4043	1,722	71,5734	1,1016	10,2319	0,1930	1,2883	85,0169
SG132-100-US	4,9665	7,358	24,8462	0,0089	2,6998	0,1695	1,0731	84,2010
WS132	2,9920	5,447	76,3675	0,0516	2,1971	0,2773	1,6279	82,9664
WS132-10	3,1138	2,901	57,4727	0,3630	4,2940	0,2763	1,9808	86,0484
WS132-100	3,2077	3,114	52,3284	0,2876	4,1199	0,2599	1,5611	83,3538

AutoPore® 9520 може досягати максимального тиску 414 МПа або 60000 фунтів/дюйм² (4218,6 кг/см²). Є чотири станції низького тиску для отримання зразка і збору даних макропористості при тиску від 0,2 до 50 фунтів/дюйм² (від 0,014 до 3,515 кг/см²). Є дві камери високого тиску, які збирають дані при тиску від 25 фунтів/дюйм² до 60000 фунтів/дюйм² (від 1,757 до 4218,6 кг/см²). Зразок вміщують в чашовидний прилад, що називається пенетрометром, який зв'язаний зі скляним капілярним стовпчиком з металевим покриттям. Коли ртуть надходить в порожнечу зразка і навколо нього, вона опускає вниз капілярний стовпчик. Втрата ртуті з капілярного стовпчика призводить до зміни електричної місткості. Зміну ємності під час експерименту перетворюють в об'єм ртуті з використанням знання об'єму стовпчика використовуваного пенетрометра. Для акомодатії великої кількості розмірів і конфігурацій зразка доступна множина пенетрометрів з різними розмірами чаш і капілярів. Представлена нижче таблиця 5 визначає деякі з основних параметрів, обчислених для кожного зразка.

Таблиця 5

Визначення параметрів

Параметр	Опис
Загальний об'єм впровадження:	Загальний об'єм ртуті, впровадженій під час експерименту. Він може включати проміжне заповнення між маленькими частинками, пористість зразка і об'єм стиснутого зразка.
Загальна площа пор:	Загальний об'єм впровадження, перетворений в ділянку, що допускає пори циліндричної форми.
Медіанний діаметр пор (об'єм):	Розмір на графіку кумулятивного об'єму при 50-ому процентилі.
Медіанний діаметр пор (поверхня):	Розмір на графіку кумулятивного об'єму при 50-ому процентилі.
Середній діаметр пор:	Загальний об'єм пор, розділений на загальну площу пор (4V/A).
Об'ємна вага:	Маса зразка, ділена на насипний об'єм. Насипний об'єм визначений при тиску заповнення, звичайно 0,5 фунтів/дюйм ² (0,03516 кг/см ²).
Уявна густина:	Маса зразка, ділена на об'єм зразка, виміряний при найвищому тиску, звичайно 60000 фунтів/дюйм ² (4218,6 кг/см ²).
Пористість:	(Об'ємна вага/уявна густина)×100%

Приклад 7 - Гранулометричний аналіз опромінених матеріалів

Методика визначення розміру частинок статичним світлорозсіюванням ґрунтується на теорії Міє (яка включає в себе теорію Fraunhofer). Теорія Міє передбачає співвідношення між інтенсивністю і кутом у вигляді функції розміру сферичних розсіювальних частинок, при умові, що інші змінні системи відомі і підтримуються при постійних значеннях. Такі змінні включають довжину хвиль падаючого світла і відносний показник заломлення матеріалу зразка. Застосування теорії Міє надає докладну інформацію про гранулометричний склад. У таблиці 6 наведені розміри частинок з використанням як параметрів: медіанного діаметра, середнього діаметра і модального діаметра.

Таблиця 6

Розмір частинок, визначений розсіюванням лазерного світла (дисперсія сухого зразка)

Зразок ID	Медіанний 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 розсіюванням лазерного світла (дисперсія сухого зразка) з використанням Malvern Mastersizer 2000 при наступних умовах:

Швидкість подачі: 35%
Тиск диспергатора: 4 бар
Оптична модель: (2,610, 1,000 i),
1,000

Відповідну кількість зразка вводили на вібруючий лоток. Швидкість подачі і тиск повітря доводили до значень, що забезпечують належне диспергування частинок. Ключовим елементом є вибір тиску повітря, який буде розбивати агрегати, але не буде наражати на небезпеку цілісність зразка. Кількість необхідного зразка змінюється залежно від розміру частинок. У більшості випадків зразки з тонкозернистими частинками вимагають меншої кількості матеріалу, ніж зразки, що складаються з крупнозернистих частинок.

10 Приклад 8 - Аналіз питомої поверхні опромінених матеріалів

Питому поверхню кожного зразка аналізували з використанням системи для прискореного визначення питомої поверхні і порометрії Micromeritics® ASAP 2420. Зразки готували дегазацією при 40°C протягом 16 годин. Потім розраховували вільний простір (як теплий, так і холодний) з гелієм, і після цього в трубці із зразком знову створювали вакуум видаленням гелію. Збір даних починався після вказаного другого відкачування і включав визначення цільового тиску, яке регулює кількість газу, що дозується на зразок. При кожному цільовому тиску визначали і реєстрували кількість адсорбованого газу і дійсний тиск. Тиск всередині трубки із зразком вимірювали датчиком тиску. Додаткове дозування газу продовжували до досягнення цільового тиску і забезпечення можливості урівноваження. Кількість адсорбованого газу визначали підсумовуванням численних доз, що подаються на зразок. Тиск і кількість визначають ізотерму газової адсорбції і використовуються для обчислення ряду параметрів, що включають питому поверхню за методом БЕТ (таблиця 7).

Таблиця 7

Короткий виклад вимірювання питомої поверхні, визначеної адсорбцією газу

Зразок ID	Питома поверхня по одній точці (м²/г)		Питома поверхня за методом БЕТ (м²/г)
P132	при P/Po=0,250387771	1,5253	1,6897
P132-10	при P/Po=0,239496722	1,0212	1,2782
P132-100	при P/Po=0,240538100	1,0338	1,2622
P132-181	при P/Po=0,239166091	0,5102	0,6448
P132-US	при P/Po=0,217359072	1,0983	1,6793
A132	при P/Po=0,240040610	0,5400	0,7614
A132-10	при P/Po=0,211218936	0,5383	0,7212
A132-100	при P/Po=0,238791097	0,4258	0,5538
SG132	при P/Po=0,237989353	0,6359	0,8350
SG132-10	при P/Po=0,238576905	0,6794	0,8689
SG132-100	при P/Po=0,241960361	0,5518	0,7034
SG132-10-US	при P/Po=0,225692889	0,5693	0,7510
SG132-100-US	при P/Po=0,225935246	1,0983	1,4963
WS132	при P/Po=0,237823664	0,6582	0,8663
WS132-10	при P/Po=0,238612476	0,6191	0,7912
WS132-100	при P/Po=0,238398832	0,6255	0,8143

25 Модель БЕТ для ізотерм є теорією, що широко використовується для обчислення питомої поверхні. Аналіз включає визначення місткості моношару поверхні зразка обчисленням кількості, необхідної для покриття всієї поверхні одним щільно упакованим шаром криптону. Для визначення загальної площі поверхні місткість моношару множиться на площу поперечного перерізу молекули газу, що досліджується. Питома поверхня являє собою площу поверхні аліквоти зразка, поділену на масу зразка.

30 Приклад 9 - Визначення довжини волокон опромінених матеріалів

Дослідження розподілу довжин волокон проводили тричі на представлених зразках з використанням системи Techrap MorFi LB01. Середня довжина і ширина представлені в таблиці 8.

Таблиця 8

Дані довжини і ширини лігноцелюлозного волокна

Зразок ID	Середнє арифметичне (мм)	Середньомасова довжина в довжині (мм)	Статистично скоректована середньомасова довжина в довжині (мм)	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

Інші варіанти здійснення

Був описаний ряд варіантів здійснення винаходу. Проте, зрозуміло, що без відхилення від суті і об'єму винаходу можуть бути зроблені різні модифікації.

Лігнінази і ферменти, що руйнують біомасу

Наприклад, деякі способи використовують одну або декілька лігніназ і/або один або декілька ферментів, що руйнують біомасу, замість хімії Фентона або в доповнення до неї, щоб зменшити стійкість целюлозних або лігноцелюлозних матеріалів. У таких способах надається перший целюлозний або лігноцелюлозний матеріал, що має перший рівень стійкості, який об'єднується з однією або декількома лігніназами і/або одним або декількома організмами, що руйнують біомасу, наприклад, що руйнують лігнін, таким чином, щоб вони контактували з першим целюлозним або лігноцелюлозним матеріалом. Контакт підтримується протягом деякого періоду часу, наприклад між 2 і 24 годинами, наприклад, між 6 і 12 годинами, і при умовах, достатніх для отримання другого лігноцелюлозного матеріалу, що має другий рівень стійкості, нижчий, ніж перший рівень стійкості, наприклад, при величині рН меншій приблизно 6, такий як між рН 3 і 5,5. Після зниження стійкості другий целюлозний або лігноцелюлозний матеріал може бути приведений в зіткнення з одним або декількома ферментами і/або мікроорганізмами, наприклад, щоб отримати будь-який продукт, описаний в даному документі, наприклад, харчовий продукт або паливо, наприклад, етанол або бутанол (наприклад, н-бутанол), або будь-який продукт, описаний в будь-якій заявці, включений за допомогою посилання в даний документ.

Лігніназа може бути, наприклад, однією або декількома марганець-пероксидазами, лігнін пероксидазами або лаказами.

У окремих видах здійснення організм, що руйнує біомасу, може бути, наприклад, білою гниллю, бурою гниллю або м'якою гниллю. Наприклад, організмом, що руйнує біомасу, може бути *Basidiomycetes fungus*. У окремих варіантах здійснення організмом, що руйнує біомасу, є *Phanerochaete chrysosporium* або *Gleophyllum trabeum*.

Лігнінази, організми, що руйнують біомасу, і метаболіти з невеликими молекулами описані в Kirk et al., *Enzyme Microb. Technol.* 1986, vol. 8, 27-32, Kirk et al, *Enzymes for Pulp and Paper Processing*, Chapter 1 (Roles for Microbial Enzymes in Pulp and Paper Processing і Kirk et al., *The Chemistry of Solid Wood*, Chapter 12 (Biological Decomposition of Solid Wood (pp. 455-487).

Вуглеводеньмісні матеріали

У деяких варіантах здійснення способи і пристрої, розкриті в даному документі, можуть бути використані для обробки матеріалів, що містять вуглевод, таких як гудрон або нафтоносні піски, бітумінозний сланець, неочищена нафта (наприклад, важка неочищена нафта і/або легка неочищена нафта), бітум, вугілля, нафтові попутні гази (наприклад, метан, етан, пропан, бутан, ізобутан), зріджений природний і/або синтетичний газ, асфальт та інші природні матеріали, які включають різні види вуглеводнів. Наприклад, обладнання для обробки вуглеводеньмісних матеріалів приймає вихідний матеріал, що подається. Вихідний матеріал може бути доставлений безпосередньо із шахти, наприклад, за допомогою стрічкового конвеєра і/або системи з рейковими возиками, і в деяких варіантах здійснення обладнання для обробки може

бути сконструйоване в порівняно тісній близькості до шахти або навіть вгорі шахти. У деяких варіантах здійснення вихідний матеріал може переміщатися до обладнання для обробки за допомогою залізничного вантажного вагона або іншої моторизованої транспортної системи або закачуватися в обладнання для обробки по трубопроводу.

Коли вихідний матеріал вводиться в обладнання для обробки, вихідний матеріал може бути розщеплений механічно і/або хімічно, щоб утворити вихідний матеріал. Як приклад, вихідний матеріал може включати матеріал, похідний від нафтоносних пісків і, що містить необроблений бітум. Бітум може бути потім оброблений з утворенням одного або декількох вуглеводневих продуктів при застосуванні способів, розкритих в даному документі. У деяких варіантах здійснення матеріал нафтоносних пісків може бути витягнутий з відкритих розробок, таких як кар'єри. У деяких варіантах здійснення матеріал заглиблених нафтоносних пісків може бути витягнутий при застосуванні способу флотації гарячою водою, який видаляє нафту з частинок піску, і подальшого додавання лігроїну для забезпечення можливості закачування нафти в обладнання для обробки.

Обробка бітуму звичайно включає дві стадії. На першій стадії порівняно великі вуглеводні бітуму розщеплюються на менші молекули при застосуванні крекування до коксу або гідрокрекінгу або ж комбінації цих двох методів. У методі крекування до коксу вуглець видаляється з вуглеводневих молекул бітуму при високій температурі (наприклад, 400°C або вище), призводячи до розщеплення молекул. При гідрокрекінгу до молекул бітуму додається водень, і молекули потім розщеплюються на каталітичній системі (наприклад, платині).

На другій стадії молекули крекованого бітуму піддаються гідроочищення. Загалом, гідроочищення включає нагрівання молекул крекованого бітуму в атмосфері водню, щоб видалити метали, азот (наприклад, у вигляді аміаку) і сірку (наприклад, у вигляді елементарної сірки).

Процедура обробки бітуму загалом звичайно виробляє приблизно один барель (0,159 м³) синтетичної нафтової сировини для кожних 2,5 тонн обробленого матеріалу нафтоносних пісків. Крім того, енергетичний еквівалент приблизно в один барель (0,159 м³) нафти використовується, щоб отримати три барелі (0,477 м³) синтетичної нафтової сировини з вихідного бітуму від нафтоносних пісків.

Як інший приклад, бітумінозний сланець типово включає дрібнозернисту осадову породу, яка включає значні кількості керогену (суміш різних органічних сполук в твердій формі). За допомогою нагрівання бітумінозного сланцю вивільняється пара, яка може бути очищена з отриманням сланцевого масла, багатого вуглеводнями, і горючого вуглеводневого сланцевого газу. Як правило, бітумінозний сланець нагрівають між 250°C і 550°C за відсутності кисню, щоб вивільнити пару.

Ефективність і рентабельність, з якими застосовні вуглеводневі продукти можуть бути витягнуті з матеріалу нафтоносних пісків, бітумінозного сланцю, неочищеної нафти та інших нафтових вихідних матеріалів, може бути поліпшена за допомогою застосування способів, розкритих в даному документі. У доповнення до цього, множина різних вуглеводневих продуктів (включаючи різні вуглеводневі фракції, які присутні у вихідному матеріалі, та інші типи вуглеводнів, які утворюються під час обробки) може бути витягнута з вихідних матеріалів.

У деяких варіантах здійснення в доповнення до окиснення Фентона можуть бути використані також і інші способи для обробки вихідних і/або проміжних вуглеводневмісних матеріалів. Наприклад, для обробки матеріалів можуть бути використані пучки електронів або пучки іонів. Наприклад, для обробки вихідних матеріалів можуть бути використані пучки іонів, які включають один або декілька різних типів іонів (наприклад, протони, іони вуглецю, іони кисню, гідридні іони). Пучки іонів можуть включати позитивні іони і/або негативні іони, при дозах, які варіюються від 1 Мрад до 2500 Мрад або більше, наприклад, при 50, 100, 250, 350, 500, 1000, 1500, 2000 або 2500 Мрад або навіть вищих рівнях.

Можуть бути використані інші додаткові способи обробки, включаючи окиснення, піроліз і ультразвукову обробку. Як правило, параметри процесу для кожного з цих способів при обробці вуглеводневих вихідних і/або проміжних матеріалів можуть бути такими ж, як ті, що вказані вище в зв'язку з матеріалами біомаси. Різні комбінації цих способів також можуть бути використані для обробки вихідних або проміжних матеріалів.

У більшості випадків різні способи можуть бути використані в будь-якому порядку і будь-яке число разів, щоб обробити вихідні і/або проміжні матеріали. Наприклад, щоб обробити бітум з нафтоносних пісків, один або декілька способів, розкритих в даному документі, можуть бути використані перед будь-якою стадією механічного розщеплення, при виконанні потім однієї або декількох стадій механічного розщеплення, перед крекінгом, після крекінгу і/або перед гідрообробкою і після гідрообробки. Як інший приклад, для обробки бітумінозного сланцю може

бути використаний один або декілька способів, розкритих в даному документі, перед однією або обома стадіями випаровування і очищення, розглянутими вище. Продукти, отримані з вуглеводневих вихідних матеріалів, можуть бути оброблені знову із застосуванням будь-якої комбінації способів перед транспортуванням продуктів з обладнання для обробки (наприклад, за допомогою моторизованого транспорту або ж по трубопроводу).

Способи, розкриті в даному документі, можуть бути застосовані для обробки вихідного і/або проміжного матеріалу в сухій формі, в розчині або суспензії, в газоподібній формі (наприклад, для обробки парів вуглеводнів при підвищеній температурі). Розчинність вихідних або проміжних продуктів в розчинах або суспензіях може регулюватися за допомогою селективного додавання одного або декількох агентів, таких як кислоти, основи, окиснювачі, відновники і солі. Як правило, способи, розкриті в даному документі, можуть бути використані, щоб ініціювати і/або підтримувати реакцію вихідних і/або проміжних вуглеводеньмісних матеріалів, витягання проміжних матеріалів з вихідних матеріалів (наприклад, витягання вуглеводневих компонентів з інших твердотільних або рідких компонентів), розподілу вихідних і/або проміжних матеріалів і відділення проміжних матеріалів від вихідних матеріалів (наприклад, відділення вуглеводеньмісних компонентів, від інших твердотільних матричних компонентів, щоб збільшити концентрацію, і/або чистоту, і/або гомогенність вуглеводневих компонентів).

У доповнення до цього, для обробки вихідних або проміжних матеріалів можуть бути використані мікроорганізми, перед застосуванням або ж після застосування способів, описаних в даному документі. Відповідні мікроорганізми включають різні види бактерій, дріжджових грибків і їх суміші, як було розглянуто раніше. Обладнання для обробки може бути пристосоване для видалення шкідливих побічних продуктів, які утворюються при обробці вихідних або проміжних матеріалів, включаючи газоподібні продукти, які шкідливі для операторів, і хімічні побічні продукти, які шкідливі для людей і/або різних мікроорганізмів.

У деяких варіантах здійснення застосування одного або декількох способів, розкритих в даному документі, призводить до зменшення молекулярної маси одного або декількох компонентів вихідного або проміжного матеріалу, який піддається обробці. У результаті різні вуглеводневі речовини з меншою молекулярною масою можуть бути отримані з одного або декількох вуглеводневих речовин з більшою молекулярною масою. У деяких варіантах здійснення застосування одного або декількох способів, розкритих в даному документі, призводить до збільшення молекулярної маси одного або декількох компонентів вихідного або проміжного матеріалу, який піддається обробці. Наприклад, різні способи, розкриті в даному документі, можуть індукувати утворення зв'язків між молекулами компонентів, призводячи до формування збільшених кількостей певних продуктів і навіть до утворення нових продуктів із збільшеною молекулярною масою. У доповнення до вуглеводневих продуктів, різні інші сполуки можуть бути витягнуті з вихідних матеріалів, включаючи сполуки на базі азоту (наприклад, аміак), сполуки на базі сірки і силікати та інші сполуки на базі кремнію. У деяких варіантах здійснення один або декілька продуктів, витягнутих з вихідних матеріалів, можуть бути спалені, щоб генерувати технологічне тепло для нагрівання води, вихідних або проміжних матеріалів, генерування електроенергії або для інших видів застосування.

Обробка матеріалів нафтоносних пісків (що включають бітум) із застосуванням одного або декількох способів, в даному документі, може призводити до ефективнішого крекінгу і/або гідрообробки бітуму. Як інший приклад, обробка бітумінозного сланцю може призводити до ефективнішого витягання різних продуктів, що включають сланцеве масло і/або сланцевий газ, з бітумінозного сланцю. У деяких варіантах здійснення, в стадіях, таких як крекінг або випаровування, може навіть бути відсутньою необхідність, якщо спочатку для обробки вихідного матеріалу використовуються способи, розкриті в даному документі. Крім того, в деяких варіантах здійснення за допомогою обробки вихідних і/або проміжних матеріалів продукти можуть бути зроблені більш розчинними в певних розчинниках, при підготовці подальших стадій обробки в розчині (наприклад, парове дуття, ультразвукова обробка). Поліпшення розчинності продуктів може поліпшувати ефективність подальших стадій обробки в розчині. За допомогою поліпшення ефективності інших стадій обробки (наприклад, крекінгу і/або гідрообробки бітуму, випаровування бітумінозного сланцю), може бути зменшене загальне споживання енергії при обробці вихідних матеріалів, роблячи витягання і обробку вихідних матеріалів економічно виправданим.

Відповідно, інші варіанти входять в об'єм представленої нижче формули винаходу.

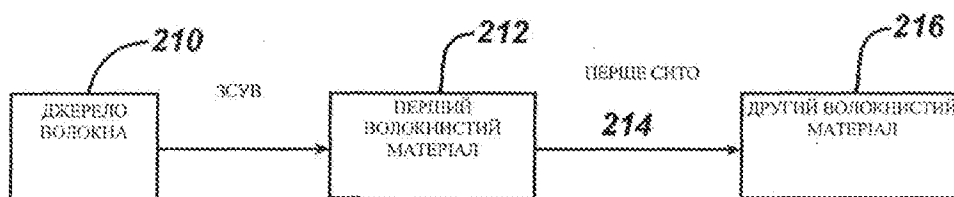
ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб обробки біомаси, яка містить целюлозні або лігноцелюлозні матеріали, що включає:

- додавання до опроміненого пучком електронів першого целюлозного або лігноцелюлозного матеріалу однієї або декількох сполук, які містять один або декілька природних нерадіоактивних елементів групи 5, 6, 8, 9, 10 або 11, де перший целюлозний або лігноцелюлозний матеріал диспергований у воді або у водному середовищі і має перший рівень стійкості, для отримання
- 5 другого целюлозного або лігноцелюлозного матеріалу, що має другий рівень стійкості, нижчий, ніж перший рівень стійкості,
- де одну або декілька сполук додають в перший целюлозний або лігноцелюлозний матеріал до стадії диспергування,
- де спосіб додатково включає:
- 10 приведення другого целюлозного або лігноцелюлозного матеріалу в контакт з ферментом і/або мікроорганізмом; або
- цукрофікацію матеріалу із зниженою стійкістю і подальшу ферментацію цукрофікованого матеріалу.
2. Спосіб за п. 1, в якому один або декілька елементів знаходяться в стані окиснення (I), (II), (III),
- 15 (IV) або (V).
3. Спосіб за п. 1, в якому один або декілька елементів містять Fe, Co, Ni або Cu.
4. Спосіб за п. 1, в якому один або декілька елементів містять Fe в стані окиснення (II), (III) або (IV).
5. Спосіб за п. 1, в якому суміш додатково містить один або декілька окисників, здатних до
- 20 збільшення стану окиснення щонайменше декількох із вказаних елементів.
6. Спосіб за п. 5, в якому окисник містить озон і/або пероксид водню.
7. Спосіб за п. 1, який додатково включає підтримування pH при приблизно 5,5 або нижче.
8. Спосіб за п. 5, в якому спочатку додають одну або декілька сполук і потім додають один або декілька окисників.
- 25 9. Спосіб за п. 5, в якому спочатку додають один або декілька окисників і потім додають одну або декілька сполук.
10. Спосіб за п. 1, в якому загальна максимальна концентрація елементів в одній або декількох сполуках, виміряна в дисперсії, становить від приблизно 10 мкмоль до приблизно 500 ммоль.
11. Спосіб за п. 5, в якому загальна максимальна концентрація одного або декількох окисників
- 30 становить від приблизно 100 мкмоль до приблизно 1 моль.
12. Спосіб за п. 5, в якому один або декілька окисників містять озон, і озон застосовується до першого целюлозного або лігноцелюлозного матеріалу і однієї або декількох сполук *in situ* шляхом опромінення першого целюлозного або лігноцелюлозного матеріалу і однієї або декількох сполук через повітря пучком частинок.
- 35 13. Спосіб за п. 12, в якому частинки вибирають із групи, яка складається з електронів і протонів.
14. Спосіб за п. 1, в якому суміш включає одну або декілька сполук і один або декілька окисників, і в якому молярне співвідношення елемента(ів) в одній або декількох сполуках до одного або декількох окисників становить від приблизно 1:1000 до приблизно 1:25.
- 40 15. Спосіб за п. 1, в якому суміш додатково включає один або декілька гідроксидів і/або один або декілька бензохінонів.
16. Спосіб за п. 5, в якому один або декілька окисників утворюються електрохімічним або електромагнітним чином *in situ*.
17. Композиція, яка містить: 1) опромінений пучком електронів целюлозний або
- 45 лігноцелюлозний матеріал, 2) одну або декілька сполук, що містять один або декілька природних нерадіоактивних елементів групи 5, 6, 8, 9, 10 або 11, і 3) воду або водне середовище, в якому послідовно дисперговано 1), а потім введено 2).
18. Спосіб обробки біомаси, яка містить целюлозні або лігноцелюлозні матеріали, що включає:
- додавання до опроміненого пучком електронів першого целюлозного або лігноцелюлозного
- 50 матеріалу однієї або декількох сполук, що містять один або декілька природних нерадіоактивних елементів групи 5, 6, 8, 9, 10 або 11, де перший целюлозний або лігноцелюлозний матеріал диспергований у воді або у водному середовищі і має перший рівень стійкості, для одержання другого целюлозного або лігноцелюлозного матеріалу, що має другий рівень стійкості, нижчий, ніж перший рівень стійкості,
- 55 в якому одну або декілька сполук додають у воду або у водне середовище після стадії диспергування,
- де спосіб додатково включає:
- приведення другого целюлозного або лігноцелюлозного матеріалу в контакт з ферментом і/або мікроорганізмом; або

цукрофікацію матеріалу із зниженою стійкістю і подальшу ферментацію цукрофікованого матеріалу.

19. Спосіб обробки біомаси, яка містить целюлозні або лігноцелюлозні матеріали, що включає: додавання до опроміненого пучком електронів першого целюлозного або лігноцелюлозного матеріалу одної або декількох сполук, що містять один або декілька природних нерадіоактивних елементів групи 5, 6, 8, 9, 10 або 11, де перший целюлозний або лігноцелюлозний матеріал диспергований у воді або у водному середовищі і має перший рівень стійкості, для одержання другого целюлозного або лігноцелюлозного матеріалу, що має другий рівень стійкості, нижчий, ніж перший рівень стійкості,
- в якому одну або декілька сполук додають у воду або у водне середовище до стадії диспергування, де спосіб додатково включає: приведення другого целюлозного або лігноцелюлозного матеріалу в контакт з ферментом і/або мікроорганізмом; або
20. Спосіб за п. 3, в якому один або декілька елементів знаходяться у формі сульфату.
21. Спосіб за п. 20, в якому один або декілька елементів знаходяться у формі сульфату заліза (II) або сульфату заліза (III).
22. Спосіб за п. 15, в якому гідрохінон являє собою 2,5-диметоксигідрохінон.
23. Спосіб за п. 15, в якому бензохінон являє собою 2,5-диметокси-1,4-бензохінон.
24. Спосіб за п. 1, в якому перший целюлозний або лігноцелюлозний матеріал являє собою підданий зсуву волокнистий матеріал.
25. Спосіб за п. 24, в якому волокнистий матеріал являє собою крафт-папір.
26. Спосіб за п. 24, в якому підданий зсуву волокнистий матеріал має середнє відношення довжини до діаметра більше ніж 5 до 1.
27. Спосіб за п. 24, в якому підданий зсуву волокнистий матеріал має питому поверхню за методом БЕТ більше ніж $0,25 \text{ м}^2/\text{г}$.
28. Спосіб за п. 24, в якому підданий зсуву волокнистий матеріал має пористість більше ніж 25 %.
29. Спосіб за п. 1, в якому целюлозний або лігноцелюлозний матеріал вибирають з групи, яка складається з: паперу, паперових продуктів, паперових відходів, деревини, відходів і залишків деревини, деревно-стружкової плити, тирси, сільськогосподарських відходів і пожнивних залишків, стічної води, силосу, трав, рисового лушпиння, багасу, бавовни, джуту, коноплі, льону, бамбуку, сизалю, абаку, соломи, стрижнів кукурудзяних качанів, кукурудзяної соломи, проса лозовидного, люцерни, сіна, волосся кокосового горіха, бавовни, синтетичної целюлози, морських водоростей, водоростей, міських відходів або суміші перерахованого.
30. Спосіб за п. 1, в якому целюлозний або лігноцелюлозний матеріал отримав дозу більше ніж 10 Мрад.



Фіг.1

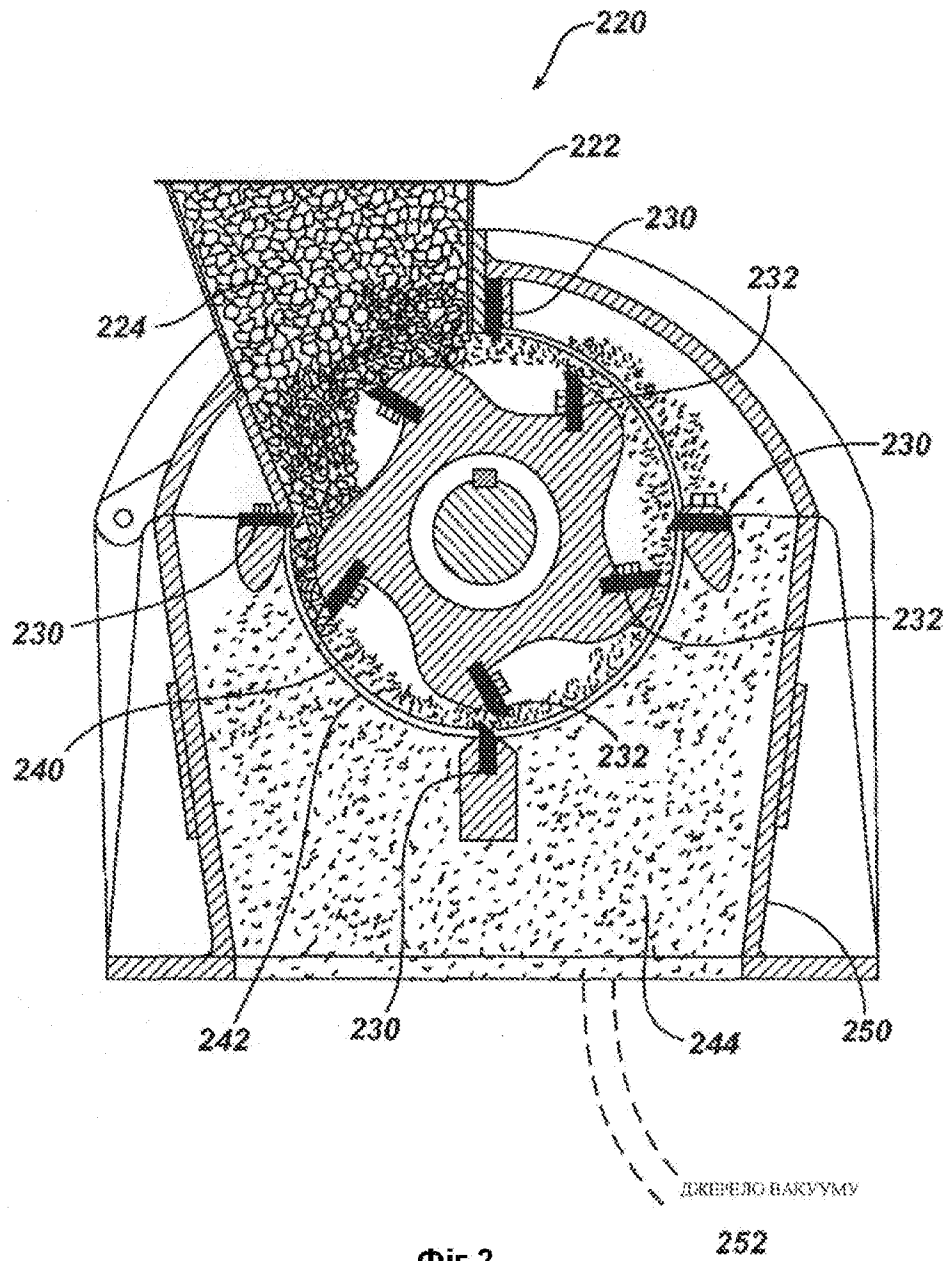


Fig. 2

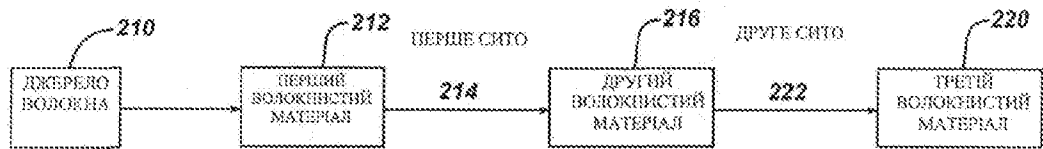


Fig. 3

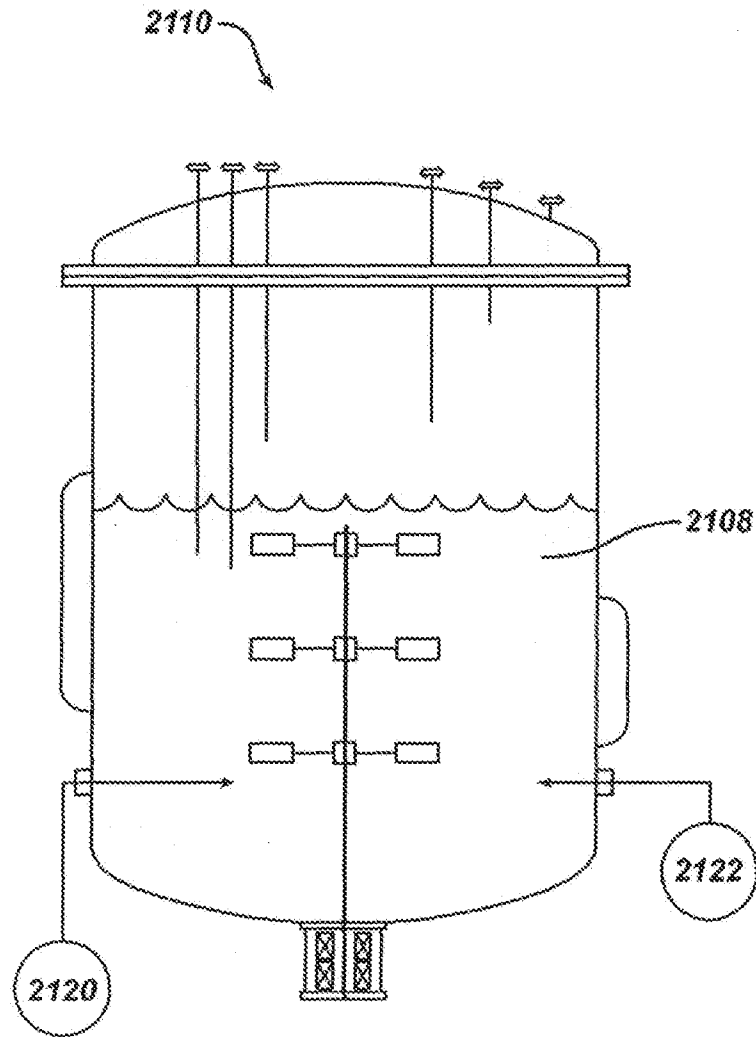


Fig.4

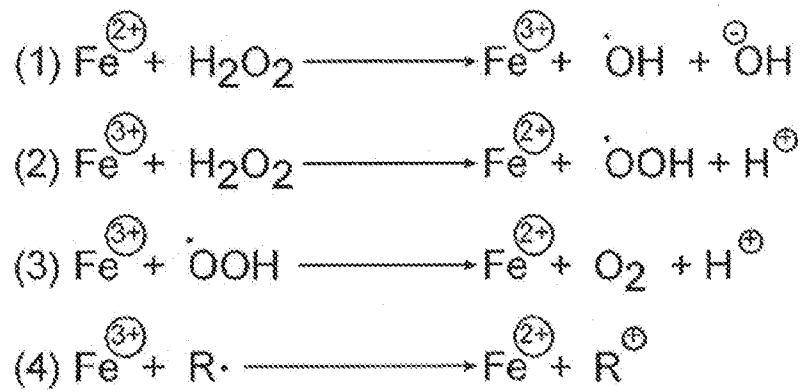


Fig.5

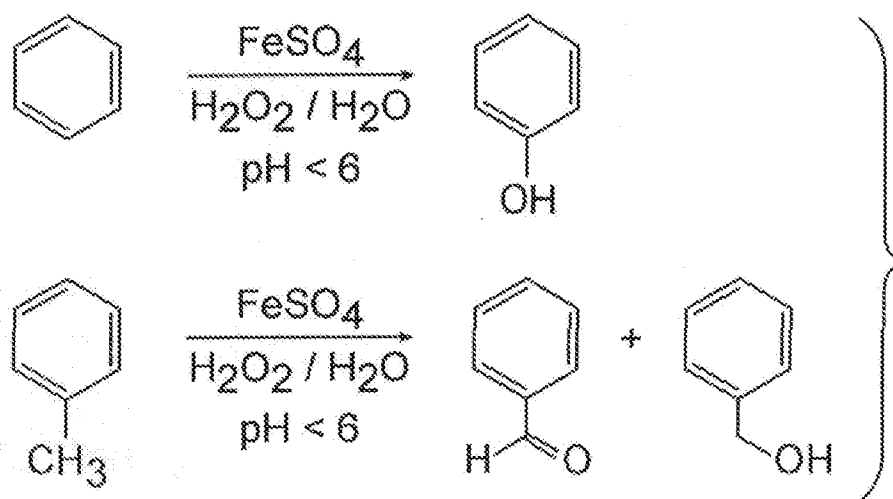


Fig.6

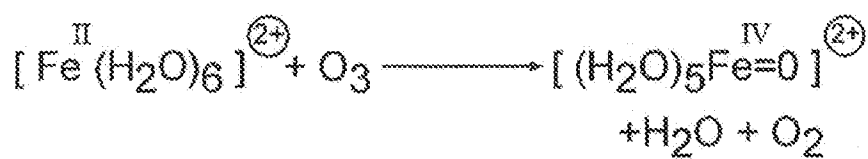


Fig.7

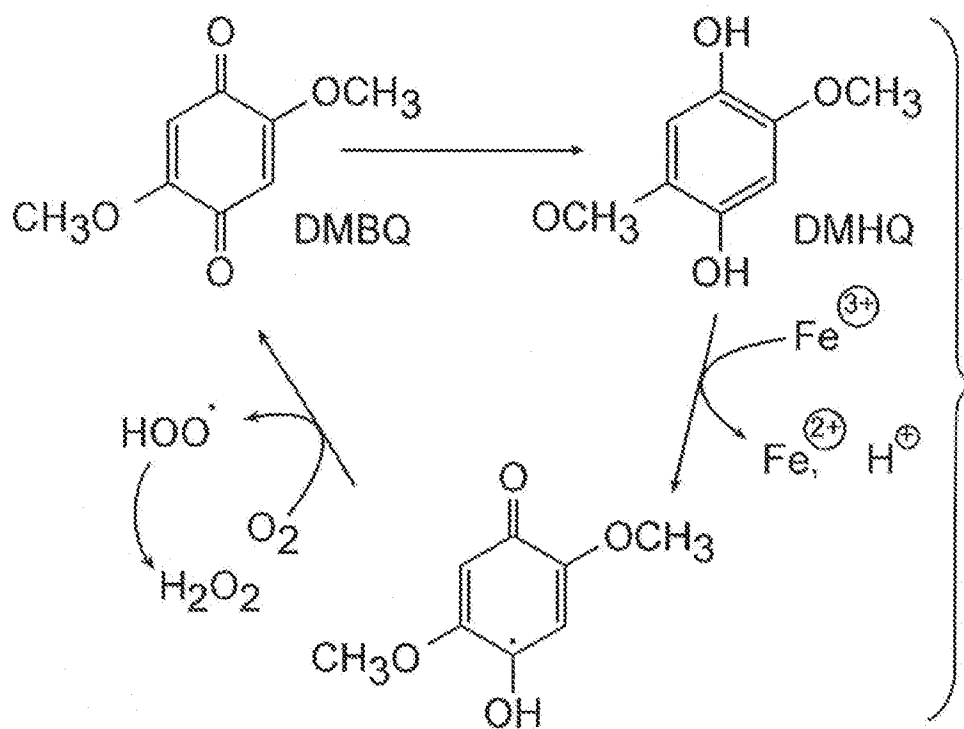
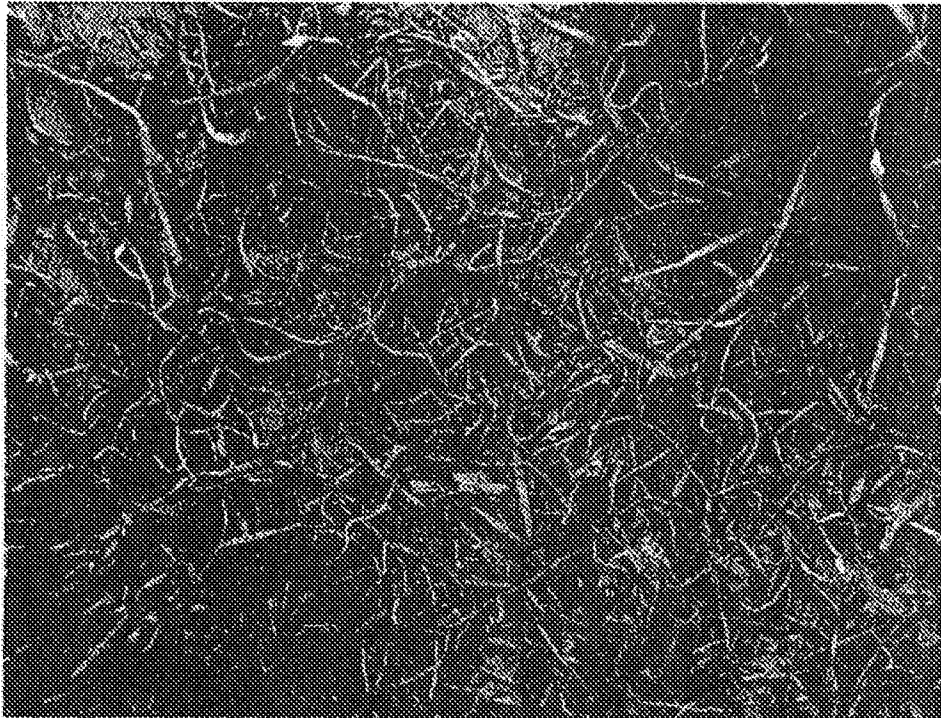


Fig.8



X25 1MM

Fig.9



X25 1MM

Fig.10

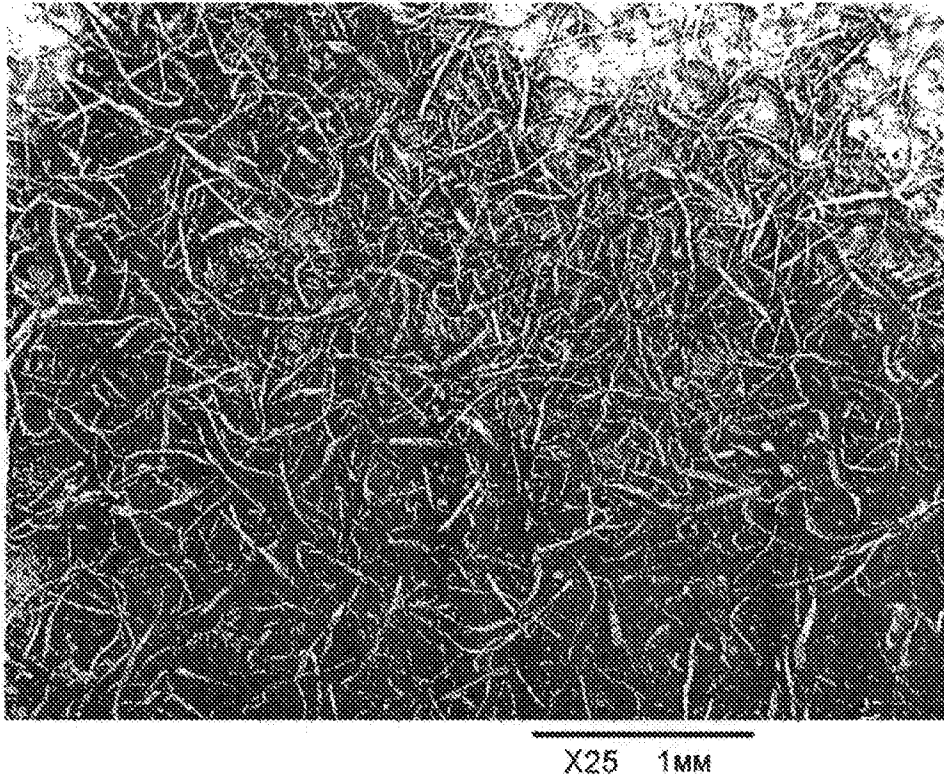


Fig.11

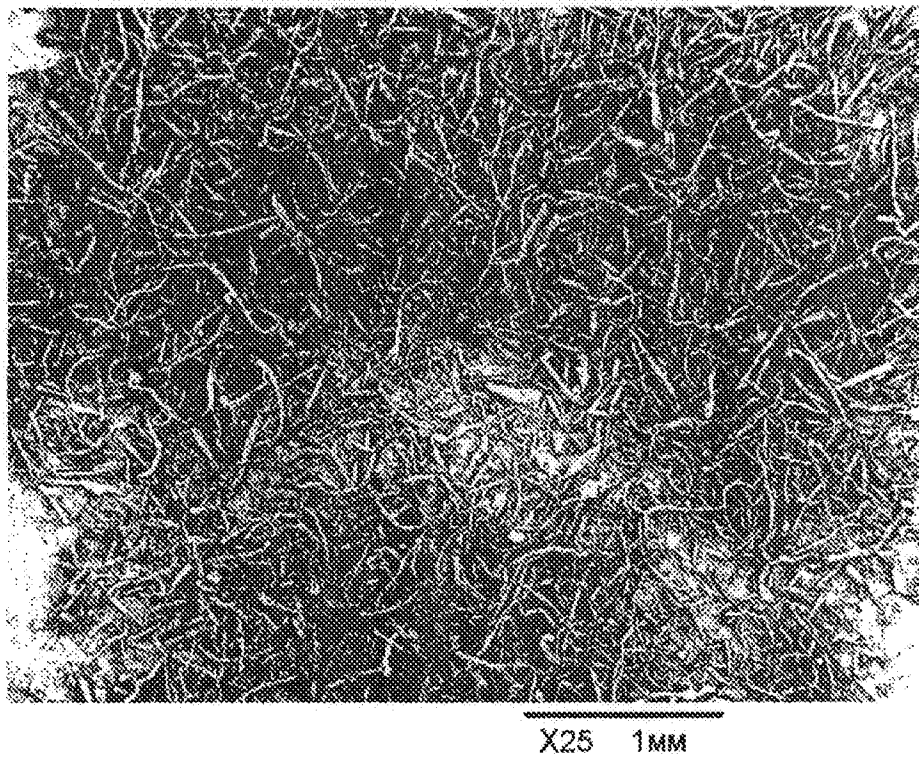


Fig.12

Комп'ютерна верстка А. Крулевський

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

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