



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110305689 A

(43)申请公布日 2019.10.08

(21)申请号 201910603604.8

C10G 1/02(2006.01)

(22)申请日 2009.10.26

C10G 1/04(2006.01)

(30)优先权数据

61/109,159 2008.10.28 US

C10G 9/24(2006.01)

C10G 11/00(2006.01)

(62)分案原申请数据

200980142821.6 2009.10.26

C10G 15/00(2006.01)

C10G 32/00(2006.01)

(71)申请人 希乐克公司

C10G 51/02(2006.01)

地址 美国马萨诸塞州

C10G 55/02(2006.01)

C10G 57/00(2006.01)

(72)发明人 M·梅多夫

C12P 7/06(2006.01)

(74)专利代理机构 上海巔石知识产权代理事务

所(普通合伙) 31309

代理人 张琤 蒋舫玮

(51)Int.Cl.

C10G 15/10(2006.01)

C10G 1/00(2006.01)

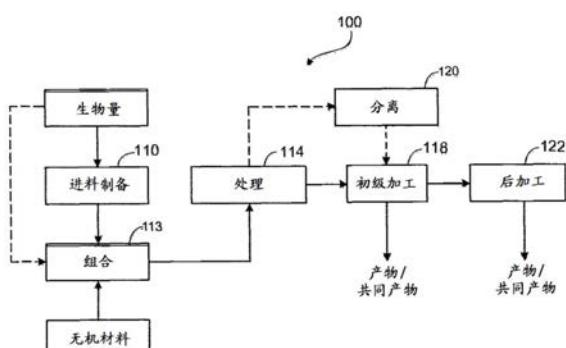
权利要求书1页 说明书23页 附图2页

(54)发明名称

加工材料

(57)摘要

加工生物量(例如,植物生物量、动物生物量和城市废物生物量)以产生有用产物,例如燃料。例如,描述了可以使用原料材料例如纤维素和/或木质纤维素材料和/或淀粉质材料的系统,以例如通过发酵产生乙醇和/或丁醇。含烃材料也用作原料。



1. 一种加工含烃材料的方法,所述方法包括:

照射通过使含烃材料与无机材料组合形成的组合,产生经照射的组合,其中所述含烃材料选自焦油砂、油砂、油页岩、原油、沥青、煤、石油气、液化天然、合成气、和柏油;其中所述无机材料选自金属、金属合金、耐火材料和陶瓷;并且通过暴露于加速粒子来照射所述组合。

2. 权利要求1的方法,其中所述含烃材料包括固体、粒子、粉末、液体、气体或其组合。

3. 权利要求1或2的方法,其中所述组合包含沥青和硅石。

4. 权利要求1-3中任一项的方法,其中所述粒子包含加速至大于75%光速的电子。

5. 权利要求1-4中任一项的方法,其中通过干掺或共粉碎使所述含烃材料与所述无机材料组合。

6. 权利要求5的方法,其中在共粉碎期间,使每种所述含烃材料和所述无机材料冷却至低于25℃的温度。

7. 权利要求5的方法,其中在共粉碎期间,使每种所述含烃材料和所述无机材料冷却至低于0℃的温度。

8. 权利要求5的方法,其中所述无机材料包括金属或金属合金。

9. 权利要求8的方法,其中所述金属或金属合金选自黑色金属、碱金属、贵金属、贵重金属和过渡金属。

10. 权利要求8的方法,其中所述金属或金属合金包括铝。

加工材料

[0001] 本申请是申请日为2009年10月26日、申请号为200980142821.6(国际申请号PCT/US2009/062050)、发明名称为“加工材料”的发明专利申请的分案申请。

[0002] 相关申请

[0003] 本申请要求于2008年10月28日提交的美国临时申请序列号61/109,159的优先权。这个临时申请的完整公开内容在此通过引用合并入本文。

[0004] 背景

[0005] 生物量特别是生物量废物是可大量获得的。由生物量和其他材料以衍生材料和燃料例如乙醇将是有用的。

[0006] 概述

[0007] 材料可以进行加工以在一个多个水平上改变其结构。经加工的材料随后可以用作其他材料和燃料的来源。

[0008] 本申请的许多实施方案使用Natural ForceTM Chemistry (NFC)。Natural ForceTM Chemistry方法使用物理力例如粒子束、重力、光等的控制应用和处理,以产生预期结构和化学分子改变。通过应用Nature过程,可以产生新的有用物质而无有害的环境干扰。本申请描述了新原料制备方法,其包括使无机添加剂与材料例如生物量、烃或煤组合,以调节例如增强对各种物理力例如粒子束和其他形式的辐射对生物量的作用。

[0009] 本文描述的用于改变任何生物量材料的分子和/或超分子结构的方法包括在加入无机添加剂后,用辐射处理生物量材料,所述无机添加剂例如一种或多种陶瓷、和/或一种或多种金属、和/或一种或多种折射材料、和/或一种或多种粘土、和/或一种或多种矿物质。特别地,辐射可以包括粒子束,特别是带电粒子,例如电子束。带电粒子包括离子,例如带正电荷的离子,例如质子、碳或氧离子。在某些情况下,带电粒子可以比电子重或具有与电子不同的电荷(例如正电子)。辐射可以足以改变生物量材料的分子结构和/或超分子结构的量应用。

[0010] 其他材料例如含烃材料例如烃和煤可以以类似方式进行加工。当利用煤时,它可以以固体形式例如粉煤,或它可以以液化形式。煤可以通过许多技术进行液化,例如通过Bergius过程、SRC-I和SRC-II (Solvent Refined Coal) 过程和NUS Corporation加氢过程。当利用煤时,它可以是褐煤、火焰煤、气火焰煤、肥煤、锻造煤、不粘煤、无烟煤或这些类型煤中的任何一种或多种的混合物。

[0011] 例如,质子、氦核、氩离子、硅离子、氖离子、碳离子、磷离子、氧离子或氮离子可以用于修饰生物量的结构,例如断裂生物量的分子量或增加分子量。在某些实施方案中,与电子或光子比较,更重的粒子可以诱导更高量的断链。此外,在某些情况下,由于其酸性,带正电荷的粒子可以诱导比带负电荷粒子更高量的断链。

[0012] 起因于照射的材料,组合可以用于任何合适应用中,例如本文描述的那些中的任何,例如用于燃料、食物或如在复合材料中使用。例如,本文描述的某些方法进一步包括去除无机材料,并且随后在足以使含碳水化合物的材料转换为燃料例如乙醇或丁醇(例如,正丁醇)的时间和条件下,使所得到的材料与酶和/或微生物接触。在其他实施方案中,该方法

进一步包括在足以使含碳水化合物的材料转换为燃料例如乙醇或丁醇的时间和条件下,使组合与酶和/或微生物接触。在某些实施方案中,该方法包括使经处理的生物量材料(连同或不连同无机材料)与使材料糖化的酶接触,并且随后用微生物接种经糖化的材料以制备有用产物,例如燃料,例如乙醇、丁醇或烃。需要时,可以分离无机材料且再次在照射过程中使用。

[0013] 在特定方面,本发明的特征在于制备含碳水化合物的材料的方法,其包括使纤维素和/或木质纤维素材料与无机材料组合,所述无机材料例如金属或金属化合物、耐火材料、陶瓷或这些中的任何的混合物,以提供组合;且照射组合。照射可以例如用加速粒子例如电子例如以高于75%光速的速度。

[0014] 在某些实现中,纤维素或木质纤维素材料可以选自纸、纸制品、木材、木材相关材料例如锯屑和刨花板、草例如稻草和柳枝稷、稻壳、甘蔗渣、苜蓿、干草、棉花、黄麻、大麻、亚麻、竹、剑麻、马尼拉麻;农业废物例如玉米轴、玉米秸秆、甘蔗渣和椰子毛;藻类、海藻、污水、青贮饲料、合成纤维素、拉出的丝废弃纺织品材料、破布及其混合物。

[0015] 例如通过使纤维素和/或木质纤维素和无机材料一起干掺和或共粉碎,可以使纤维素和/或木质纤维素和无机材料组合。可以在每种材料冷却至例如低于25°C、0°C、干冰的正常大气升华温度、或甚至在液氮的正常大气沸点或之下时执行共粉碎。

[0016] 在特定实施方案中,无机材料可以是或包括金属或金属合金,例如碱金属例如铁、镍、铅、铜或锌,或黑色金属例如熟铁或生铁,或贵金属(noble metal)例如钽、金、铂或铑。金属或金属合金也可以是或包括贵重金属(precious metal),例如钌、铑、钯、锇、铱或铂、或过渡金属。金属合金可以是例如钢、黄铜、青铜、硬铝或hastalloy。金属可以是铝。在特定实施方案中,无机材料可以是或包括金属化合物,例如铁或钴的无机化合物,并且无机化合物可以处于2+或3+氧化状态。

[0017] 在其他实施方案中,无机材料可以是或包括耐火材料,例如酸性、中性或碱性耐火材料。酸性耐火材料可以是锆石、耐火粘土或硅石。中性耐火材料可以是矾土、铬铁矿、碳化硅、碳或mulitite。碱性耐火材料可以是或包括白云石或菱镁矿。

[0018] 在某些实施方案中,无机材料可以是或包括陶瓷,例如氧化物、碳化物、硼化物、氮化物、硅化物或高岭土,并且氧化物可以是或包括氧化铝例如矾土、氧化锆、氧化硅、氧化锌或氧化钛例如二氧化钛。

[0019] 在特定实施方案中,无机材料包括在升高温度下能够离开无机材料的水,例如水合氧化铝。在某些实施方案中,无机材料不具有熔点。在其他实施方案中,无机材料具有大于约400°C的熔点,例如大于约500、600、700、800、900、1000、1200、1,400、1600、1800、2000、2200、2400、2600或甚至大于约2800°C。

[0020] 在本文描述的方法中有用的无机材料可以具有小于约1.5的比热容C_p,例如小于约1.25、1.0、0.75、0.50、0.25或甚至小于约0.1J/gK。例如,无机材料可以具有约1.25-约0.2J/gK的比热容C_p,例如约1.15-约0.25或约0.85-0.30J/gK。此外,无机材料可以具有约0.004-约450W/mK、约0.04-约250W/mK、约0.1-约150或约0.25-约50W/mK的电导率,和大于约1.5g/cm³,例如大于约2.0、2.5、3.0、5.0、7.0、8.0、9.0、12.0、15.0、18.0或甚至大于20.0g/cm³的密度。在其他实施方案中,无机材料具有约3.5g/cm³-约20.0g/cm³、约4.0g/cm³-约18g/cm³或约4.5g/cm³-约13g/cm³的密度。

[0021] 在特定实施方案中,无机材料可以以粒子的形式,其在形状上是基本上球形的,并且平均粒子大小可以范围为约0.1微米-约100微米,约0.25微米-约75微米或约0.5微米-约50微米。

[0022] 组合的照射可以包括对组合实施加速电子,例如具有大于约2MeV、4MeV、6MeV或甚至大于约8MeV能量的电子。

[0023] 在某些实施方案中,组合包括约0.05-约35、约0.1-约20、或约0.5-约10重量%的无机材料。

[0024] 某些方法进一步包括在足以使含碳水化合物的材料转换为燃料例如乙醇或丁醇的时间和条件下,使经照射的纤维素和/或木质纤维素材料连同或不连同首先去除无机材料与酶和/或微生物接触。

[0025] 在另一个方面,本发明的特征在于物质的组合物,其在组合例如同质组合中包括粒状含碳水化合物的材料和粒状无机材料,所述无机材料例如金属或金属化合物、耐火材料、陶瓷或这些中的任何的混合物。

[0026] 一般地,无机材料对于含碳水化合物的材料是外源的。物质的组合物可以包括例如至少约0.5重量%无机材料,例如至少约1、3、5、10或25重量%无机材料,或约0.5-约25重量%无机材料,或约1-约15重量%无机材料。

[0027] 用于由生物量制备且加工材料的方法可以包括使生物量官能化。在某些情况下,与未进行官能化的生物量比较,官能化的生物量更可溶,并且更容易由微生物利用。此外,本文描述的许多官能化的材料较不易于氧化,并且可以具有增强的长期稳定性(例如,在空气中环境条件下的氧化)。

[0028] 在某些实现中,通过剪切生物量纤维来源以提供纤维材料,来制备生物量原料。例如,剪切可以用旋转切割机来执行。纤维材料的纤维可以具有例如大于5/1的平均直径长度比。纤维材料可以具有例如大于0.25m²/g的BET表面积。在某些情况下,生物量可以具有小于约0.35g/cm³的堆密度。低堆密度材料可以被带电粒子深入渗透。例如,对于以5MeV平均能量的电子和具有0.35g/cm³堆密度的材料,电子穿透深度可以是5-7英寸或更多。

[0029] 在另一个方面,本发明的特征在于加工含烃材料的方法,该方法包括照射通过使含烃材料与无机材料组合形成的组合。

[0030] 在某些方面,含烃材料选自焦油或油砂、油页岩、原油、沥青、煤、石油气、液化天然和/或合成气、和柏油。

[0031] 含烃材料例如烃和煤与生物量的组合(例如,掺和物)可以以类似方式进行加工。

[0032] 当微生物用于本文描述的过程中时,它可以是天然微生物或经改造的微生物。例如,微生物可以是细菌例如分解纤维素的细菌、真菌例如酵母、植物或原生生物例如藻类、原生动物或真菌样原生生物例如粘菌。当生物相容时,可以利用混合物。一般地,通过对材料起作用,例如使材料发酵,各种微生物可以生产许多有用产物,例如燃料。例如,发酵或其他过程可以用于生产醇、有机酸、烃、氢、蛋白质或这些材料中的任何的混合物。

[0033] 可以生产的产物的例子包括单和多功能C1-C6烷基醇、单和多功能羧酸、C1-C6烃及其组合。合适醇的具体例子包括甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、甘油及其组合。合适羧酸的具体例子包括甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、棕榈酸、硬脂酸、草酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、油酸、亚油酸、羟乙酸、乳酸、 γ -羟基丁酸及其组合。

合适烃的例子包括甲烷、乙烷、丙烷、戊烷、正己烷及其组合。这些产物中的许多可以用作燃料。

[0034] 如本文描述的,改变生物量原料的分子结构意指改变化学键合排列,例如官能团类型和数量或结构构象。例如,分子结构中的改变可以包括改变材料的超分子结构、材料的氧化、改变平均分子量、改变平均结晶度、改变表面积、改变聚合度、改变多孔性、改变支化度、移植在其他材料上、改变结晶域大小或改变总体结构域大小。

[0035] 除非另有定义,否则本文使用的所有技术和科学术语具有与本发明所属领域普通技术人员通常理解相同的含义。尽管下文描述了合适方法和材料,但与本文描述的那些相似或等价的方法和材料都可以用于本发明的实践或测试中。本文提及的所有出版物、专利申请、专利和其他参考文献通过引用整体合并入本文。在冲突的情况下,以本说明书包括定义为准。此外,材料、方法和实施例仅是举例说明性的,并且不意欲是限制性的。

[0036] 本申请将下述专利的完整内容通过引用合并入本文:于2007年10月26日提交的国际申请号PCT/US2007/022719;上述要求关于其的优先权的申请;各自于2008年4月30日提交的序列号61/049,391、61/049,395、61/049,419、61/049,415、61/049,413、61/049,407、61/049,404、61/049,394和61/049,405。本申请还将具有下述序列号的美国专利申请的公开内容通过引用整体合并:12/486,436、12/429,045、12/417,904、12/417,900、12/417,880、12/417,840、12/417,786、12/417,731、12/417,723、12/417,720、12/417,707、12/417,699和12/374,549。

[0037] 下述出版物各自的完整内容通过引用合并入本文:J.R.Adney等人,IEEE Transactions on Nuclear Science,第NS-32卷,第1841-1843页(1985);J.R.Adney等人,Proceedings of the 1989 IEEE Particle Accelerator Conference,第1卷,第348-350页(1989);J.A.Ferry等人,Nuclear Instruments and Methods in Physics Research,第B64卷,第309-312页(1992);J.Ferry,in Handbook of Accelerator Physics and Engineering,第16-17页(1999);J.A.Ferry等人,Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A,第382卷,第316-320页(1996);J.A.Ferry,Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A,第328卷,第28-33页(1993);T.M.Hauser等人,Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B,第249卷,第932-934页(2006);R.G.Herb,in Encyclopedia of Physics,第3-8页(1981);R.G.Herb等人,in Encyclopedia of Applied Physics,第1卷,第27-42页(1991);R.G.Herb,IEEE Transactions on Nuclear Science,第NS-30卷,第1359-1362页(1983);R.G.Herb,Proceedings of the Third International Conference on Electrostatic Accelerator Technology(1981);G.M.Klody等人,Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B,第56-57卷,第704-707页(1991);G.M.Klody等人,Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B,第240卷,第463-467页(2005);R.L.Loger,Application of Accelerators in Research and Industry,Proceedings of the Fifteenth International Conference,第640-643页(1999);G.A.Norton等人,Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B,第40-41卷,第785-789页(1989);G.A.Norton等人,Application of Accelerators in Research and Industry,Proceedings of the Fourteenth International Conference,第1109-1114页(1997);

G.Norton等人,Handbook of Accelerator Physics and Engineering,第24-26页(1999);G.A.Norton等人,Symposium of North Eastern Accelerator Personnel,第295-301页(1992);G.Norton,Pramana,第59卷,第745-751页(2002);G.A.Norton等人,Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B,第37-38卷,第403-407页(1989);G.A.Norton,Heavy Ion Accelerator Technology:Eighth International Conference,第3-23页(1999);J.E.Raatz等人,Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A,第244卷,第104-106页(1986);R.D.Rathmell等人,Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B,第56-57卷,第1072-1075页(1991);J.B.Schroeder等人,Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B,第56-57卷,第1033-1035页(1991);J.B.Schroeder,Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B,第40-41卷,第535-537页(1989);J.B.Schroeder等人,Radiocarbon,第46页(2004);J.B.Schroeder等人,Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B,第24-25卷,第763-766页(1987);P.H.Stelson等人,Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A,第244卷,第73-74页(1986);M.L.Sundquist等人,Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B,第99卷,第684-687页(1995);M.L.Sundquist等人,Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A,第287卷,第87-89页(1990);和M.L.Sundquist,Applications of Accelerators in Research and Industry,Proceedings of the Fifteenth International Conference,第661-664页(1999)。本文引用的所有其他专利、专利申请和参考文献也通过引用合并。

[0038] 本发明的其他特征和优点由于下述详述和权利要求将是显而易见的。

[0039] 附图描述

[0040] 图1是举例说明生物量转变成产物和共同产物的方框图。

[0041] 图2是举例说明纤维来源转变成第一种和第二种纤维材料的方框图。

[0042] 图3是旋转切割机的横断面视图。

[0043] 图4是举例说明纤维来源转变成第一种、第二种和第三种纤维材料的方框图。

[0044] 详述

[0045] 下文描述了可以使用各种生物量材料以形成有用产物的系统和过程。生物量材料可以与一种或多种无机材料组合,所述无机材料例如陶瓷、金属、粘土和/或矿物质,并且照射组合。与不存在无机材料时应用相同能量比较,无机材料的添加调节(增加/增强或降低)辐射对生物量的作用。例如,无机材料的存在可以通过增加由照射产生的热而增强辐射对生物量材料的作用。

[0046] 例如,相对于其中无机材料在辐射处理过程中不存在的情况,伴随照射过程中存在的无机材料,对于给定辐射剂量,纤维素或木质纤维素材料对结构改变的不顺应程度可以减少至更大程度。例如,当与在照射过程中不存在无机材料的生物量辐射处理比较,照射生物量和无机材料的组合时,对于任何给定剂量,平均分子量和/或平均结晶度可以减少更大程度,例如10、20、30、40、50、60、或甚至75%更大。例如,当与在照射过程中不存在无机添加剂比较,照射生物量和无机材料的组合时,对于任何给定剂量,生物量的表面积和/或多孔性可以增加更大程度,例如10、20、30、40、50、60、或甚至75%更大。

[0047] 不希望受任何具体理论束缚,认为无机添加剂可以通过许多潜在机制调节辐射对

生物量的作用,所述潜在机制包括热效应、活化效应(例如,无机材料的反应形式的形成)和二次辐射效应(例如,轫致辐射x射线)。热效应被认为起于通过无机材料的生物量加热,当粒子的动能转换为热时,所述无机材料在辐射场中被加热。分子活化效应被认为起于无机材料转化成化学上更活跃的种类,这依次与生物量或气体例如在辐射场中的空气直接反应。例如,在其中二氧化钛存在于无机材料中的实施方案中,二氧化钛可以在辐射场中活化至二氧化钛的电子激发形式,这依次可以与空气中的氧反应以生成在生物量周围的臭氧。臭氧可以攻击生物量,特别是生物量的木质素部分。

[0048] 就电子束中对无机材料的热效应而言,物质中的差异电子束吸收(dE/dx)由等式(1)描述:

$$[0049] dE/dx = -S(V) \rho \text{ (以 MeV/cm)} \quad (1),$$

[0050] 其中 $S(V)$ ($\text{MeV} \cdot \text{cm}^2/\text{g}$) 是材料对以能量 V 的电子的阻止能力,并且 ρ 是材料的质量密度(以 g/cm^3)。

[0051] 使用相同参数,由等式(2) 约计其为能量 V_0 的电子进入材料内的最大穿透距离的电子范围(R):

$$[0052] R = V_0 / S(V_0) \rho \text{ (以 cm)} \quad (2).$$

[0053] 假定没有热传导,用高能电子照射的材料中的温度升高(以K的 ΔT)与材料的比热容(C_p)、材料密度(ρ)、单位面积(a)和厚度(d)成反比,并且与沉积能量密度(ϵ)成正比,如等式(3)中所示:

$$[0054] \Delta T = \epsilon / C_p \rho a d \text{ (以 K)} \quad (3).$$

[0055] 当考虑热传导时,热从加热区传导开,并且在与材料的导热率成反比的时标(τ)上平衡。如果能量在短于(τ)的时标上流入材料内,那么材料在温度中将升高。用电子束可以局部升高被照射材料的温度直至25,000°C或更高。

[0056] 合适无机材料的例子在下文材料节段中讨论。

[0057] 在某些实现中,生物量材料通常通过原始材料的粉碎首先在物理上制备用于加工。在某些情况下,用一个或多个另外加工步骤处理生物量材料和/或组合,例如超声处理、氧化、热解或蒸汽爆炸。

[0058] 经照射的生物量和无机材料组合可以单独用作产物,或可以进一步加工以形成一种或多种产物且在某些情况下形成共同产物,如下文将讨论的。无机材料可以在进一步加工之前、之时或之后去除,或可以保留在一种或多种最终产物中。

[0059] 用于处理生物量的系统

[0060] 图1显示用于将生物量转变成由于产物和共同产物的系统100,所述生物量特别是具有显著纤维素和木质纤维素组分和/或淀粉质组分的生物量。系统100包括进料制备子系统110、组合单元113、处理子系统114、初级加工子系统118和后加工子系统122。进料制备子系统110接受以其原始形式的生物量,在物理上制备生物量用于用作通过下游过程的原料(例如,减少生物量的尺寸且使生物量均质化),且以其原始和原料形式贮存生物量。在组合单元113中,使生物量与一般以粒子形式的无机材料组合。

[0061] 处理子系统114接受来自组合单元113的组合,并且制备原料用于在初级生产过程例如发酵中使用,通过例如减少原料的平均分子量和结晶度。在处理子系统114中,照射组合,并且还可以实施其他处理,例如猝灭、热解或氧化。

[0062] 初级加工子系统118接受来自预处理子系统114的处理的原料,并且将其用作原料以产生有用产物(例如,乙醇、其他醇类、药物和/或食物产物)。

[0063] 进料制备系统、组合单元、处理子系统和初级加工子系统118可以在相同生产设施中,或可以在2个或更多个生产设施中。例如,生物量材料可以在第一个设施中进行物理制备,在第二个设施中与无机材料组合且照射,并且在第二个设施或第三个设施中在初级加工中进行加工。

[0064] 在某些情况下,初级加工子系统118的输出是直接有用的,但在其他情况下,所有或部分输出可能需要由后加工子系统122提供的进一步加工,例如蒸馏。后加工子系统122还可以提供用于来自其他子系统的废物流的处理。在某些情况下,子系统114、118、122的共同产物也可以直接或间接用作次级产物和/或用于增加系统100的总效率。例如,后加工子系统122可以产生待再循环的经处理的水用于用作其他子系统中的过程水,和/或可以产生可以用作燃料用于产生蒸汽和/或电的锅炉的可燃废物。

[0065] 无机材料在某些情况下可以通过分离单元120与经处理的原料分离。分离单元120可以在初级加工子系统118之前,如所示的,或可以在初级加工子系统或后加工子系统之后,或与这些子系统中的任一整合。在某些情况下,回收无机材料,例如以在过程中再使用或用作共同产物。在其他情况下,弃去无机材料。在某些实现中,无机材料不与生物量分离而是变成最终产物的部分。

[0066] 生物量原料制备

[0067] 在某些情况下,进料制备子系统110通过切割、研磨、剪切、切碎、机械撕开或撕裂、针研磨、空气碾磨或剁碎来制备原料。需要时,筛子和/或磁体可以用于去除超尺寸或不希望有的物体,例如来自进料流的石头或钉子。例如通过剪切的此类物理制备可以“打开”且压迫纤维材料,使得材料的纤维素对断链和/或结晶度减少更敏感。当照射时,开放材料还可以对氧化敏感。物理制备还可以使得更易于使生物量材料与无机材料组合,例如通过减少生物量材料的大小且致使其在尺寸和形状中更同质。

[0068] 在图2中所示的例子中,例如在旋转切割机中剪切生物量纤维来源210,以提供第一种纤维材料212。使第一种纤维材料212经过具有1.59mm或更少(1/16英寸,0.0625英寸)的平均开口尺寸的第一个筛子214,以提供第二种纤维材料216。需要时,生物量纤维来源可以在剪切前例如用切碎机或切纸机进行切割,所述切碎机例如正反转螺旋切碎机,例如由Munson(Utica,N.Y.)制造的那些。

[0069] 在某些实现中,旋转切割机用于同时剪切纤维来源且筛选第一种纤维材料。参考图3,旋转切割机220包括漏斗222,其可以装载通过切碎纤维来源而制备的经切碎的纤维来源224。经切碎的纤维来源在固定叶片230和旋转叶片232之间进行剪切,以提供第一种纤维材料240。使第一种纤维材料240经过筛子242,并且所得到的第二种纤维材料244捕获在箱250中。为了帮助收集第二种纤维材料,箱可以具有低于额定大气压的压力,例如低于额定大气压至少10%、例如低于额定大气压至少25%、低于额定大气压至少50%、低于额定大气压至少75%。在某些实施方案中,真空来源252用于使箱维持在额定大气压下。筛子的合适特征在例如美国序列号12/429,045中描述。

[0070] 纤维来源可以以干燥状态、水合状态(例如,具有高达10重量%的吸收水)、或湿润状态例如具有约10重量%-约75重量%的水进行剪切。纤维来源甚至可以在部分或全部没

入液体下时进行剪切,所述液体例如水、乙醇、异丙醇。纤维来源还可以在气体(例如除空气外的气体流或大气)例如氧或氮或蒸汽中进行剪切。

[0071] 需要时,根据其长度、宽度、密度、材料类型或这些属性的某些组合,可以使纤维材料例如连续或分批分成部分。例如,为了形成复合物,通常希望具有相对狭窄的纤维长度分布。

[0072] 纤维材料可以紧在其制备后进行照射,或它们可以例如在约105°C下干燥4-18小时,从而使得在使用前含湿量例如小于约0.5%。

[0073] 在某些实施方案中,使第二种纤维材料剪切且经过第一个筛子,或不同尺寸的筛子。在某些实施方案中,使第二种纤维材料经过其平均开口尺寸等于或小于第一个筛子的第二个筛子。参考图4,通过剪切第二种纤维材料216且使所得到的材料经过具有小于第一个筛子214的平均开口尺寸的第二个筛子222,可以由第二种纤维材料216制备第三种纤维材料220。剪切和筛选顺序可以根据需要重复多次,以获得特定纤维性质。

[0074] 一般地,纤维材料的纤维可以具有相对大的平均直径长度比(例如大于20比1),即使它们已剪切大于一次。此外,本文描述的纤维材料的纤维可以具有相对窄的长度和/或直径长度比分布。

[0075] 如本文使用的,平均纤维宽度(即直径)是通过随机选择约5,000根纤维在光学上测定的那些。平均纤维长度是校正长度-加权长度。BET(Brunauer,Emmet和Teller)表面积是多点表面积,并且多孔性是通过水银孔率法测定的那些。

[0076] 第二种纤维材料14的平均直径长度比可以例如大于8/1、例如大于10/1、大于15/1、大于20/1、大于25/1或大于50/1。第二种纤维材料14的平均长度可以是例如约0.5mm-2.5mm、例如约0.75mm-1.0mm,并且第二种纤维材料14的平均宽度(例如直径)可以是例如约5μm-50μm,例如约10μm-30μm。

[0077] 在某些实施方案中,第二种纤维材料14的长度标准差小于第二种纤维材料14的平均长度的60%,例如小于平均长度的50%、小于平均长度的40%、小于平均长度的25%、小于平均长度的10%、小于平均长度的5%、或甚至小于平均长度的1%。

[0078] 在某些实施方案中,材料具有小于0.25g/cm³的堆密度,例如0.20g/cm³、0.15g/cm³、0.10g/cm³、0.05g/cm³或更少,例如0.025g/cm³。堆密度使用ASTM D1895B进行测定。简言之,该方法涉及用样品填充具有已知体积的量筒,并且获得样品的重量。通过用以克表示的样品重量除以以立方公分表示的圆筒的已知体积来计算堆密度。

[0079] 在某些实施方案中,第二种纤维材料的BET表面积大于0.1m²/g,例如大于0.25m²/g、大于0.5m²/g、大于1.0m²/g、大于1.5m²/g、大于1.75m²/g、大于5.0m²/g、大于10m²/g、大于25m²/g、大于35m²/g、大于50m²/g、大于60m²/g、大于75m²/g、大于100m²/g、大于150m²/g、大于200m²/g、或甚至大于250m²/g。第二种纤维材料14的多孔性可以是例如大于20%、大于25%、大于35%、大于50%、大于60%、大于70%、例如大于80%、大于85%、大于90%、大于92%、大于94%、大于95%、大于97.5%、大于99%、或甚至大于99.5%。

[0080] 在某些实施方案中,第一种纤维材料的平均直径长度比与第二种纤维材料的平均直径长度比的比是例如小于1.5,例如小于1.4、小于1.25、小于1.1、小于1.075、小于1.05、小于1.025、或甚至基本上等于1。

[0081] 本文描述的任何纤维材料或纤维材料与无机材料的任何混合物都可以在照射前

或后进行致密化,例如用于转运或贮存,并且随后通过本文描述的一种或多种方法“打开”用于进一步加工。致密化例如在美国序列号12/429,045中描述。

[0082] 生物量材料与无机材料的组合

[0083] 在某些实施方案中,纤维素和/或木质纤维素材料和无机材料在照射前通过例如在鼓中的干掺和进行组合。在其他实施方案中,使纤维素和/或木质纤维素材料和无机材料共粉碎。例如,纤维素和/或木质纤维素材料和无机材料可以在混合物照射前在研磨机中一起研磨。在特定实施方案中,纤维素和/或木质纤维素材料和无机材料在冷冻研磨机中共粉碎,从而使得每种材料冷却至低于25°C的温度,例如在0°C或之下,例如在干冰的正常大气升华温度或之下、或在液氮的正常大气沸点或之下。在冷冻研磨机中研磨生物量在名称为“Cooling and Processing Materials”美国临时专利申请序列号61/081,709中描述,其通过引用整体合并入本文。

[0084] 处理

[0085] 处理包括照射物理制备的生物量材料和无机材料的组合。在某些情况下,处理可以进一步包括超声处理、氧化、热解和蒸汽爆炸中的一种或多种,这些中的任何都可以通过使用如本文描述的无机添加剂得到调节例如增强。

[0086] 辐射处理

[0087] 照射组合可以包括对组合实施加速电子,例如具有大于约2MeV、4MeV、6MeV或甚至大于约8MeV能量的电子。因此,考虑范围例如2.0–8.0MeV和4.0–6.0MeV的范围。在某些实施方案中,使电子加速至例如大于75%光速,例如大于85、90、95或99%光速的速度。

[0088] 在某些情况下,以大于约0.25Mrad/秒的剂量率执行照射,例如大于约0.5、0.75、1.0、1.5、2.0,或甚至大于约2.5Mrad/秒。在某些实施方案中,以5.0–1500.0千拉德/小时的剂量率执行照射,例如10.0–750.0千拉德/小时,或50.0–350.0千拉德/小时。

[0089] 在某些实施方案中,执行照射(用任何辐射源或源的组合)直至材料接受至少0.25Mrad的剂量,例如至少1.0Mrad、至少2.5Mrad、至少5.0Mrad或至少10.0Mrad。在某些实施方案中,执行照射直至材料接受1.0Mrad–6.0Mrad的剂量,例如1.5Mrad–4.0Mrad。

[0090] 所应用的剂量依赖于所需效应和具体原料。例如,高剂量的辐射可以破坏原料组分内的化学键,并且低剂量的辐射可以增加原料组分内的化学键合(例如,交联)。

[0091] 辐射可以应用于干燥或湿润,或甚至在液体例如水中分配的任何样品。例如,照射可以对这样的纤维素和/或木质纤维素材料执行,其中小于约25重量%的纤维素和/或木质纤维素材料具有由液体例如水润湿的表面。在某些实施方案中,照射对这样的纤维素和/或木质纤维素材料执行,其中基本上无一纤维素和/或木质纤维素材料由液体例如水润湿。

[0092] 在某些实施方案中,本文描述的任何加工在纤维素和/或木质纤维素材料根据需要保持干燥或已例如使用热和/或减压干燥后发生。例如,在某些实施方案中,在25°C下和在50%相对湿度下测量,纤维素和/或木质纤维素材料具有小于约5重量%的保留水。

[0093] 辐射可以在纤维素和/或木质纤维素暴露于空气、富氧空气、或甚至氧其自身时应用,或通过惰性气体例如氮、氩或氦覆盖。当需要最大限度氧化时,利用氧化环境,例如空气或氧,并且使与辐射源的距离最佳化,以使反应气体形成达到最大,例如臭氧和/或氮氧化物。

[0094] 辐射可以在大于约2.5个大气压的压力下应用,例如大于5、10、15、20或甚至大于

约50个大气压。

[0095] 利用电离辐射例如 γ 射线,x射线,高能紫外线辐射例如具有约100nm-约280nm波长的紫外线C辐射,粒子束例如电子、慢中子或 α 粒子束,可以执行照射。在某些实施方案中,照射包括2个或更多个辐射源,例如 γ 射线和电子束,这可以以任何次序或同时应用。

[0096] 在某些实施方案中,从其原子轨道中释放电子的材料中沉积的能量用于照射材料。辐射可以通过下述提供:1)重带电粒子,例如 α 粒子或质子,2)例如在 β 衰变或电子束加速器中产生的电子,或3)电磁辐射,例如 γ 射线、x射线或紫外射线。在一种方法中,通过放射性物质产生的辐射可以用于照射原料。在某些实施方案中,可以利用以(1)到(3)的任何次序或同时的任何组合。

[0097] 在某些情况下,当希望断链和/或希望聚合链官能化时,可以利用比电子重的粒子,例如质子、氦核、氩离子、硅离子、氖离子、碳离子、磷离子、氧离子或氮离子。当需要开环断链时,由于其路易斯(Lewis)酸性质,带正电的粒子可以用于增强的开环断链。

[0098] 在某些实施方案中,经照射的生物量具有比照射前生物量的数量平均分子量(M_{N1})低大于约10%的数量平均分子量(M_{N2}),例如低15、20、25、30、35、40、50%、60%或甚至大于约75%。

[0099] 在某些实施方案中,起始数量平均分子量(在照射前)是约200,000-约3,200,000,例如约250,000-约1,000,000或约250,000-约700,000,并且在照射后的数量平均分子量是约50,000-约200,000,例如约60,000-约150,000或约70,000-约125,000。然而,在某些实施方案中,例如在广泛照射后,它可以具有小于约10,000或甚至小于约5,000的数量平均分子量。

[0100] 在某些情况下,经照射的生物量具有这样的纤维素,其具有比照射前生物量的纤维素结晶度(C_1)低的结晶度(C_2)。例如,(C_2)可以比(C_1)低大于约10%,例如15、20、25、30、35、40或甚至大于约50%。

[0101] 在某些实施方案中,起始结晶度指数(在照射前)是约40-约87.5%,例如约50-约75%或约60-约70%,并且在照射后的结晶度指数是约10-约50%,例如约15-约45%或约20-约40%。然而,在某些实施方案中,例如在广泛照射后,它可以具有低于5%的结晶度指数。在某些实施方案中,在照射后的材料是基本上无定形的。

[0102] 在某些实施方案中,经照射的生物量可以具有比照射前生物量的氧化水平(O_1)高的氧化水平(O_2)。材料的更高氧化水平有助于其分散性、膨胀性和/或可溶性,进一步增强材料对化学、酶促或微生物攻击的敏感性。经照射的生物量材料还可以具有更多羟基、醛基、酮基、酯基或羧酸基团,这可以增加其亲水性。

[0103] 电离辐射

[0104] 每种形式的辐射经由特定相互作用使生物量电离,如通过辐射的能量测定的。重带电粒子主要经由库仑(Coulomb)散射使物质电离;此外,这些相互作用产生可以进一步使物质电离的高能电子。 α 粒子与氦原子的核等同,并且通过各种放射性核的 α 衰变产生,例如铋、钋、砹、氡、钫、镭、几种锕系元素例如锕、钍、铀、镎、锔、锎和钚的同位素。

[0105] 当利用粒子时,它们可以是中性(不带电)、带正电或带负电的。当带电时,带电粒子可以具有单个正或负电荷,或多个电荷,例如1、2、3或甚至4个或更多个电荷。在其中需要断链的情况下,部分由于其酸性性质,带正电的粒子可以是希望的。当利用粒子时,粒子可

以具有静止电子的质量或更大,例如是静止电子质量的500、1000、1500或2000或更多,例如10,000或甚至100,000倍。例如,粒子可以具有约1个原子单位-约150个原子单位的质量,例如约1个原子单位-约50个原子单位,或约1-约25,例如1、2、3、4、5、10、12或15amu。用于加速粒子的加速器可以是静电DC、电动力学DC、RF线性、磁感应线性或连续波。例如,回旋加速器型加速器可从IBA,比利时获得,例如Rhodatron®系统,而DC型加速器可从RDI现在的IBA Industrial获得,例如Dynamitron®。示例性离子和离子加速器在下述中讨论: Introductory Nuclear Physics, Kenneth S. Krane, John Wiley&Sons, Inc. (1988), Krsto Prelec, FIZIKA B 6 (1997) 4, 177-206, Chu, William T., "Overview of Light-Ion Beam Therapy", Columbus-Ohio, ICRU-IAEA Meeting, 18-20 March 2006, Iwata, Y. 等人, "Alternating-Phase-Focused IH-DTL for Heavy-Ion Medical Accelerators", Proceedings of EPAC 2006, Edinburgh, Scotland, 和 Leitner, C.M. 等人, "Status of the Superconducting ECR Ion Source Venus", Proceedings of EPAC 2000, Vienna, 奥地利。

[0106] 电子经由通过电子速度中的改变产生的库仑散射和轫致辐射相互作用。电子可以通过经历 β 衰变的放射性核产生,例如碘、铯、锝和镓的同位素。备选地,电子枪可以经由热电子发射用作电子源。

[0107] 电磁辐射经由3个过程相互作用:光电吸收、康普顿(Compton)散射和电子偶的产生。主要相互作用通过入射辐射的能量和材料的原子数来确定。促成纤维素材料中的吸收辐射的相互作用总和可以通过质量吸收系数表示(参见PCT/US2007/022719中的"Ionization Radiation")。

[0108] 依赖于其波长,电磁辐射可以再分类为 γ 射线、x射线、紫外射线、红外射线、微波或无线电波。

[0109] γ 辐射具有进入样品中的各种材料的显著穿透深度的优点。 γ 射线的来源包括放射性核,例如钴、钙、锝、铬、镓、铟、碘、铁、氪、钐、硒、钠、铊)和氙的同位素。

[0110] x射线的来源包括与金属靶(例如钨或钼或合金)或致密光源(例如由Lyncean商业生产的那些)的电子束碰撞。

[0111] 用于紫外线辐射的来源包括氘或镉光灯。

[0112] 用于红外线辐射的来源包括蓝宝石、锌或硒化物窗陶瓷灯。

[0113] 用于微波的来源包括速调管,Slevin型RF来源,或采用氢、氧或氮气的原子束来源。

[0114] 电子束

[0115] 在某些实施方案中,电子束用作辐射源。电子束具有高剂量率(例如,1、5或甚至10Mrad/秒)、高流通量、较少防范和较少限制设备的优点。电子还可以在引起断链方面更有效。此外,具有4-10MeV能量的电子可以具有5-30mm或更多例如40mm的穿透深度。

[0116] 例如通过静电发生器、级联发生器、感应变频机、具有扫描系统的低能加速器、具有线性阴极的低能加速器、线性加速器和脉冲加速器,可以产生电子束。电子作为电离辐射源可以是有用的,例如用于相对薄堆的材料,例如小于0.5英寸,例如小于0.4英寸、0.3英寸、0.2英寸、或小于0.1英寸。在某些实施方案中,电子束的每个电子的能量是约0.3MeV-约2.0MeV(百万电子伏特),例如约0.5MeV-约1.5MeV,或约0.7MeV-约1.25MeV。

[0117] 在某些实施方案中,用于处理生物量材料的电子可以具有0.05c或更多(例如,

0.10c或更多、0.2c或更多、0.3c或更多、0.4c或更多、0.5c或更多、0.6c或更多、0.7c或更多、0.8c或更多、0.9c或更多、0.99c或更多、0.9999c或更多)的平均能量,其中c与真空光速对应。

[0118] 电子束照射装置可以由Ion Beam Applications、Louvain-la-Neuve、比利时或Titan Corporation、San Diego、CA商购获得。一般的电子能可以是1MeV、2MeV、4.5MeV、7.5MeV或10MeV。一般的电子束照射装置功率可以是1kW、5kW、10kW、20kW、50kW、100kW、250kW或500kW。原料浆解聚的有效性依赖于所使用的电子能和所应用的剂量,而暴露时间依赖于功率和剂量。一般的剂量可以采取1kGy、5kGy、10kGy、20kGy、50kGy、100kGy或200kGy的值。

[0119] 在考虑电子束照射装置功率规格中的权衡包括操作成本、资本成本、折旧和装置占地面积。考虑电子束照射的暴露剂量水平中的权衡将是能量成本以及环境、安全和健康(ESH)关注。考虑电子能中的权衡包括能量成本;此处,较低电子能在促进特定原料浆解聚中可以是有利的(参见例如,Bouchard,等人,Cellulose (2006) 13:601-610)。

[0120] 提供电子束照射的双通路可以是有利的,以便提供更有效的解聚过程。例如,原料转运装置可以将原料(以干燥或浆形式)在下面和以反方向导向其最初转运方向。双通路系统可以允许加工较稠的原料浆,并且可以提供通过原料浆稠度的更均匀解聚。

[0121] 电子束照射装置可以产生固定束或扫描束。扫描束用大扫描扫掠长度和高扫描速度可以是有利的,因为这将有效地代替大的固定束宽度。此外,0.5m、1m、2m或更多的可用扫掠宽度是可用的。

[0122] 离子粒子束

[0123] 比电子重的粒子可以用于照射碳水化合物或包括碳水化合物的材料,例如纤维素材料、木质纤维素材料、淀粉质材料、或本文描述的这些和其他中的任何的混合物。例如,可以利用质子、氦核、氩离子、硅离子、氖离子、碳离子、磷离子、氧离子或氮离子。在某些实施方案中,比电子重的粒子可以诱导更高量的断链。在某些情况下,由于其酸性,与带负电的粒子相比较,带正电的粒子可以诱导更高量的断链。

[0124] 例如使用线性加速器或回旋加速器,可以产生更重的粒子束。在某些实施方案中,束的每个粒子的能量是约1.0MeV/原子单位-约6,000MeV/原子单位,例如约3MeV/原子单位-约4,800MeV/原子单位,或约10MeV/原子单位-约1,000MeV/原子单位。

[0125] 离子束处理在美国序列号12/417,699中详细讨论。

[0126] 电磁辐射

[0127] 在其中照射用电磁辐射执行的实施方案中,电磁辐射可以具有例如大于 10^2 eV的能量/光子(以电子伏特),例如大于 10^3 、 10^4 、 10^5 、 10^6 、或甚至大于 10^7 eV。在某些实施方案中,电磁辐射具有 10^4 - 10^7 的能量/光子、例如 10^5 - 10^6 eV。电磁辐射可以具有例如大于 10^{16} hz的频率,大于 10^{17} hz、 10^{18} 、 10^{19} 、 10^{20} 或甚至大于 10^{21} hz。在某些实施方案中,电磁辐射具有 10^{18} - 10^{22} hz的频率,例如 10^{19} - 10^{21} hz。

[0128] 辐射处理组合

[0129] 在某些实施方案中,使用2个或更多个辐射源,例如2个或更多个电离辐射。例如,样品可以以任何次序进行处理,用电子束,随后为 γ 辐射和具有约100nm-约280nm的UV线。在某些实施方案中,样品用3个电离辐射源进行处理,例如电子束、 γ 辐射和高能UV线。

[0130] 生物量的猝灭和控制官能化

[0131] 在用一种或多种电离辐射处理后,所述电离辐射例如光辐射(例如,X射线或 γ 射线)、电子束辐射或者带正电或带负电的比电子重的粒子(例如质子或碳离子),本文描述的含碳水化合物的材料和无机材料的混合物中的任何变得电离;即,它们包括在用电子自旋共振光谱仪可检测的水平上的原子团。目前的原子团实际检测极限是在室温下约 10^{14} 自旋。在电离后,可以猝灭已电离的任何生物量材料,以减少经电离的生物量中的原子团水平,例如从而使得原子团用电子自旋共振光谱仪不再可检测。例如,通过给生物量应用足够压力和/或通过利用与经电离的生物量接触的流体,所述流体例如气体或液体,与原子团反应(猝灭),可以使原子团猝灭。使用至少帮助原子团猝灭的气体或液体也允许操作者以所需量和种类的官能团控制经电离的生物量官能化,所述官能团例如羧酸基团、烯醇基团、醛基、硝基、腈基、氨基、烷基氨基、烷基、环烷基或氯氟烷基。在某些情况下,此类猝灭可以改善某些经电离的生物量材料的稳定性。例如,猝灭可以改善生物量对氧化的抗性。通过猝灭官能化也可以改善本文描述的任何生物量的可溶性,可以改善其热稳定性,这在复合物制造中可以是重要的,并且可以改善通过各种微生物的材料利用。例如,通过猝灭对生物量材料赋予的官能团可以充当用于通过微生物附着的受体位点,例如以增强通过各种微生物的纤维素水解。

[0132] 如果经电离的生物量保留在大气中,那么它将氧化例如至通过与大气氧反应产生羧酸基团的程度。在对于某些材料的某些情况下,此类氧化是需要的,因为它可以帮助含碳水化合物的生物量的分子量中的进一步下降,并且在某些情况下,氧化基团例如羧酸基团对于可溶性和微生物利用可以是有帮助的。然而,因为原子团可以在照射后“存活”一定时间,例如长于1天、5天、30天、3个月、6个月或甚至长于1年,所以材料性质可以继续随着时间过去改变,这在某些情况下,可以是不希望有的。

[0133] 通过电子自旋共振光谱仪检测经照射的样品中的原子团和此类样品中的原子团寿命在Bartolotta等人,Physics in Medicine and Biology,46 (2001),461-471,和Bartolotta等人,Radiation Protection Dosimetry,第84卷,Nos.1-4,第293-296页(1999)中讨论,其各自的内容通过引用合并入本文。

[0134] 超声处理、热解、氧化

[0135] 一个或多个超声处理、热解和/或氧化加工顺序可以用于加工来自广泛多样不同来源的原始原料,以从原料中提取有用物质,并且提供部分降解的有机材料,其充当关于进一步加工步骤和/或顺序的输入。此类加工可以减少原料和生物量的分子量和/或结晶度,所述原料和生物量例如一种或多种碳水化合物来源,例如纤维素或木质纤维素材料、或淀粉质材料。这些过程在美国序列号12/429,045中详细描述。

[0136] 其他过程

[0137] 蒸汽爆炸可以不连同本文描述的过程中的任何单独使用,或与本文描述的过程中的任何组合使用。

[0138] 本文描述的任何加工技术可以在大于或低于正常、实际(earth-bound)大气压的压力下使用。例如,可以在高压下执行任何过程,这可以增加反应速率,所述任何过程利用辐射、超声处理、氧化、热解、蒸汽爆炸或这些过程中的任何的组合,以提供包括碳水化合物的材料。例如,任何过程或过程的组合可以在大于约大于25MPa的压力下执行,例如大于

50MPa、75MPa、100MPa、150MPa、200MPa、250MPa、350MPa、500MPa、750MPa、1,000MPa、或大于1,500MPa。

[0139] 初级加工和后加工

[0140] 随后可以对使用本文描述的过程中的任何处理的材料实施其他过程,例如初级加工例如发酵和气化,和/或后加工步骤例如蒸馏、废水加工过程、废物燃烧等。此类过程在已通过引用合并入本文的专利申请例如12/429,045中详细描述。

[0141] 产物/共同产物

[0142] 使用此类初级加工和/或后加工,经处理的生物量可以转变为一种或多种产物,例如醇,例如甲醇,乙醇,丙醇,异丙醇,丁醇例如正、仲或叔丁醇,乙二醇、丙二醇,1,4-丁二醇,丙三醇或这些醇的混合物;有机酸,例如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、棕榈酸、硬脂酸、草酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、油酸、亚油酸、羟乙酸、乳酸、 γ -羟基丁酸或这些酸的混合物;食物产物;动物饲料;药物;或营养制品。可以产生的共同产物包括木质素残渣。

[0143] 材料

[0144] 无机材料

[0145] 在某些实施方案中,无机材料是或包括金属或金属合金。例如,金属可以包括碱金属例如铁、镍、铅、铜或锌,黑色金属例如熟铁或生铁,贵金属例如钽、金、铂或铑,贵重金属例如钌、铑、钯、锇、铱或铂、或过渡金属例如来自元素周期表的元素21-30(包括端点在内)、39-48(包括端点在内)、71-80(包括端点在内)和103-112。

[0146] 在具体实施方案中,无机材料是或包括金属合金,例如二元或三元合金。在特定实施方案中,合金是或包括钢、黄铜、青铜、硬铝、hastaloy、Al-Li合金、铝镍钴合金、nambe合金、铝硅铸造合金、AA-8000和镁铝合金。

[0147] 在一个实施方案中,无机材料是或包括铝,例如包括铝层的废物包装。

[0148] 在其他实施方案中,无机材料是或包括金属化合物,例如铁或钴的无机化合物,例如其中铁或钴处于2+或3+氧化状态的无机铁或钴化合物。此类铁化合物的例子包括硫酸亚铁铵(II)六水合物、硫酸亚铁铵(II)溶液、硫酸亚铁铵(III)十二水合物、硫酸铁铵(III)、硫酸亚铁(II)七水合物、硫酸亚铁(II)水合物、硫酸亚铁(II)溶液、和硫酸铁(III)水合物。

[0149] 在另外其他的实施方案中,无机材料是或包括耐火材料,例如酸性、中性或碱性耐火材料。酸性耐火材料的例子包括锆石、耐火粘土和硅石。中性耐火材料的例子包括矾土、铬铁矿、碳化硅、碳和mulitite。碱性耐火材料的例子包括白云石或菱镁矿。

[0150] 在另外其他的实施方案中,无机材料包括陶瓷,例如氧化物、碳化物、硼化物、氮化物、硅化物或高岭土(例如,天然、中性、酸性、碱性或增白的)。例如,氧化物可以是氧化铝例如矾土、氧化锆、氧化硅、氧化锌或氧化钛例如二氧化钛。

[0151] 在某些实施方案中,无机添加剂在其中和/或其上包括约0.25-约25重量%的水。在一个具体实施方案中,无机材料包括在升高温度下能够离开无机材料的水合水,例如水合氧化铝。

[0152] 有用无机材料的其他例子包括碳酸钙、霰石粘土、斜方晶粘土、方解石粘土、三角晶粘土、膨润土粘土、磷酸二钙、无水磷酸二钙、磷酸二钙二水合物、磷酸三钙、焦磷酸钙、不溶性偏磷酸钠、沉淀碳酸钙、正磷酸镁、磷酸三镁、羟磷灰石、合成磷灰石、水合硅石干凝胶、金属铝硅酸盐复合物、硅酸铝钠、硅酸锆、砂、玻璃、石头、岩石、蒙脱石和页岩。

[0153] 在某些实施方案中,无机材料具有大于约400°C的熔点,例如大于约500、600、700、800、900、1000、1200、1,400、1600、1800、2000、2200、2400、2600或甚至大于约2800°C。在其他情况下,无机材料不具有熔点或不包括具有熔点的材料。

[0154] 在某些情况下,无机材料具有小于约1.5J/gK的比热容C_p,例如小于约1.25、1.0、0.75、0.50、0.25或甚至小于约0.1J/gK。在各种例子中,无机材料可以具有约1.25-约0.2J/gK的比热容C_p,例如约1.15-约0.25或约0.85-0.30J/gK。

[0155] 无机材料可以具有约0.004-约450W/mK、约0.04-约250W/mK、约0.1-约150W/mK或约0.25-约50W/mK的导热率。

[0156] 无机材料可以具有大于约1.5g/cm³,例如大于约2.0、2.5、3.0、5.0、7.0、8.0、9.0、12.0、15.0、18.0或甚至大于20.0g/cm³的密度。无机材料可以具有约大于3.5g/cm³-约20.0g/cm³、约4.0g/cm³-约18g/cm³或约4.5g/cm³-约13g/cm³的密度。

[0157] 在某些情况下,无机材料是或包括这样的粒子,其在形状上是基本上球形的,并且可以具有范围为约0.1微米-约100微米,约0.25微米-约75微米或约0.5微米-约50微米的平均粒子大小,例如直径。在某些情况下,粒子大小可以范围为约10mm-约1000mm。粒子还可以以纤维、板的形式或具有其他形态。粒子可以具有例如约0.5-500m²/g的表面积。

[0158] 为了使无机添加剂的效应降到最低,组合可以具有约0.05-约35重量%的无机材料,例如约0.1-约20重量%的无机材料,或约0.5-约10重量%的无机材料

[0159] 生物量材料

[0160] 一般地,其是或包括碳水化合物的任何生物量材料可以通过本文描述的方法中的任何进行加工,所述碳水化合物完全由一个或多个糖单位组成或包括一个或多个糖单位。例如,生物量材料可以是纤维素、木质纤维素、淀粉或糖。

[0161] 例如,此类材料可以包括纤维材料,例如纸、纸制品、木材、木材相关材料、刨花板、草、稻壳、甘蔗渣、棉花、黄麻、大麻、亚麻、竹、剑麻、马尼拉麻、稻草、玉米轴、稻壳、椰子毛、藻类、海藻、棉花、合成纤维素或这些中的任何的混合物。

[0162] 在某些情况下,生物量是微生物材料。微生物来源包括但不限于任何天然存在或遗传修饰的微生物或者包含或能够提供碳水化合物(例如纤维素)来源的生物,例如原生生物(例如动物(例如原生动物,例如鞭毛虫、变形虫、纤毛虫和孢子虫)和植物(例如藻类,例如alveolates、chlorarachniophytes、隐藻、裸藻、灰绿藻、定鞭藻、红藻、stramenopiles和viridaeplantae))、海藻、浮游生物(例如大型浮游生物、中型浮游生物、小型浮游生物、微型浮游生物、超微型浮游生物和超微微型浮游生物)、浮游植物、细菌(例如革兰氏阳性菌、革兰氏阴性菌和极端微生物)、酵母和/或这些的混合物。在某些情况下,微生物生物量可以得自天然来源,例如海洋、湖泊、水体例如盐水或淡水、或在陆地上。备选地或另外地,微生物生物量可以得自培养系统,例如大规模干和湿培养系统。

[0163] 其他生物量材料在上文通过引用合并的美国专利申请中讨论。

[0164] 其他实施方案

[0165] 低剂量照射和复合物

[0166] 虽然照射已主要在上文减少生物量的分子量和结晶度背景中讨论,但在某些实施方案中,相对低剂量的辐射可以交联、移植或以其他方式增加含碳水化合物的材料的分子量。具有增加分子量的此类材料例如在制备具有改善的机械性质的复合物中可以是有用

的,所述机械性质例如耐磨损性、耐压强度、抗断裂性、冲击强度、弯曲强度、拉伸模量、弯曲模量和断裂伸度。具有增加分子量的此类材料例如在制备组合物中可以是有用的。成形复合物在WO 2006/102543以及美国序列号12/417,720和12/429,045中描述。

[0167] 备选地,在与无机材料的混合物中具有第一个分子量的材料,例如包括第一种纤维素和/或木质纤维素材料的纤维材料,可以与树脂组合以提供复合物,并且随后可以用相对低剂量的辐射照射复合物,以便提供具有高于第一个分子量的第二个分子量的第二种纤维素和/或木质纤维素材料。例如,如果 γ 辐射用作辐射来源,那么可以应用约1Mrad-约10Mrad的剂量。使用这种方法增加了材料当其在树脂基质内时的分子量。在某些实施方案中,树脂是可交联树脂,并且像这样它在含碳水化合物的材料在分子量中增加时交联,这可以提供协同效应,以对复合物提供有利的机械性质。

[0168] 含碳水化合物的材料的处理

[0169] 在某些实施方案中,本文公开的方法和系统可以用于加工含烃材料,例如焦油或油砂,油页岩,原油(例如重原油和/或轻原油),沥青,煤例如泥煤、褐煤、次烟煤、烟煤和无烟煤,石油气(例如甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、异丁烷),液化天然和/或合成气,柏油,和包括各种类型烃的其他天然材料。例如,用于含烃材料的加工设施接受原始材料的供应。原始材料可以例如通过传送带和/或轨道车系统由矿山直接递送,并且在特定实施方案中,加工设施可以与矿山相对紧密接近或甚至在矿山顶上构建。在某些实施方案中,原始材料可以经由铁路货车或另一种摩托化转运系统转运至加工设施,和/或经由管道抽泵至加工设施。

[0170] 当原始材料进入加工设施时,原始材料可以机械和/或化学断裂以获得原材料。作为例子,原始材料可以包括衍生自油砂且含有粗沥青的材料。沥青随后可以使用本文公开的方法加工成一种或多种烃产物,例如通过使沥青与如本文描述的无机材料混合且照射混合物。在某些实施方案中,油砂材料可以从露天矿山例如露天矿中提取。在特定实施方案中,使用从砂粒中取出油的热水浮选法,并且随后加入石脑油以允许油抽泵至加工设施,可以提取表面下油砂材料。

[0171] 例如,为了加工来自油砂的沥青,在任何机械断裂步骤前、在一种或多种断裂步骤后、在裂化前、在裂化后和/或在加氢处理(hydrotreatment)前和在加氢处理后,可以使用本文公开的一种或多种技术。作为另一个例子,为了加工油页岩,本文公开的一种或多种技术可以在上文讨论的蒸发和纯化步骤的任一或两者前使用。在将产物转运出加工设施之前(例如,经由摩托化转运或经由管道),衍生自基于烃的原始材料的产物可以再次用技术的任何组合进行处理。

[0172] 本文公开的技术可以应用于加工以干燥形式、在溶液或浆中或以气体形式(例如,加工在升高温度下的烃蒸气)的原始和/或中间材料。在溶液和浆中的原始或中间产物的可溶性可以通过一种或多种试剂的选择性添加加以控制,所述试剂例如酸、碱、氧化剂、还原剂和盐。一般而言,本文公开的方法可以用于起始和/或维持原始和/或中间含烃材料的反应,从原始材料中提取中间材料(例如,从其他固体或液体组分中提取烃组分),原始和/或中间材料的分布,和中间材料与原始材料分离(例如,含烃组分与其他固体基质组分分离,以增加烃组分的浓度和/或纯度和/或同质性)。

[0173] 此外,在照射前或后,微生物可以用于加工原始或中间材料。合适的微生物包括各种类型的细菌、酵母及其混合物,如先前公开的。可以配备加工设施以去除起因于原始或中

间材料加工的有害副产物,包括对人操作者有害的气体产物,和对人和/或各种微生物有害的化学副产物。

[0174] 在某些实施方案中,本文公开的一种或多种技术的使用导致被加工的原始或中间材料中的一种或多种组分的分子量减少。因此,各种较低重量烃物质可以由一种或多种较高重量烃物质产生。在特定实施方案中,本文公开的一种或多种技术的使用导致被加工的原始或中间材料中的一种或多种组分的分子量增加。例如,本文公开的各种技术可以诱导组分分子之间的键形成,导致增加数量的特定产物的形成,和甚至新的更大重量产物的形成。除烃产物外,可以从原始材料中提取各种其他化合物,包括基于氮的化合物(例如,铵)、基于硫的化合物、以及硅石和其他基于硅的化合物。在特定实施方案中,从原始材料中提取的一种或多种产物可以燃烧,以生成过程热用于加热水、原始或中间材料,生成电力,或用于其他应用。

[0175] 在某些实施方案中,通过与无机材料混合且照射混合物来加工原始和/或中间材料可以导致其他加工步骤的效率中的改善(和甚至消除)。例如,使用本文公开的一种或多种技术加工油砂材料(包括沥青)可以导致更有效的沥青裂化和/或加氢处理。作为另一个例子,加工油页岩可以导致从油页岩中更有效的提取各种产物,包括页岩油和/或页岩气。在特定实施方案中,步骤例如裂化或蒸发甚至可能是不必要的,如果本文公开的技术首先用于处理原始材料。进一步地,在某些实施方案中,通过处理原始和/或中间材料,产物可以使得在特定溶剂中更可溶,在用于在溶液中的后续加工步骤的制备中(例如蒸汽爆炸、超声处理)。改善产物的可溶性可以改善后续基于溶液的处理步骤的效率。通过改善其他加工步骤(例如沥青的裂化和/或加氢处理,油页岩的蒸发)的效率,可以减少加工原始材料中消耗的总能量,使得原始材料的提取和加工在经济上可行。

[0176] 在特定实施方案中,离子束在加工原始含烃材料中可以是特别有效的。例如,由于离子束起始聚合和解聚反应、沉积经照射的材料中的热、以及喷射或以其他方式置换经照射的材料的原子的能力,可以处理烃材料例如油砂、油页岩、原油、柏油和其他材料,以改善用于这些材料的另外加工步骤和/或从材料中提取有用产物。

[0177] 衍生自加工含烃材料的产物可以包括适合于用作燃料的一种或多种化合物。燃料化合物可以现场使用(例如燃烧以生成电力),和/或可以转运至另一个设施用于贮存和/或使用。

[0178] 原油加工

[0179] 除了常规炼油技术或作为常规炼油技术的备选方案,本文公开的方法和系统可以用于加工原油。特别地,单独或与本文公开的其他方法中的任何组合的离子束处理方法可以用于低温油裂化、重整、官能化和其他过程。

[0180] 一般地,使用本文公开的方法(包括例如单独或与一种或多种其他方法组合的离子束处理)处理原油和/或其组分可以用于修改经处理的材料的分子量、化学结构、粘度、可溶性、密度、蒸气压和其他物理性质。可以用于处理原油和/或其组分的一般离子可以包括质子、碳离子、氧离子和本文公开的其他类型离子中的任何。此外,用于处理原油和/或其组分的离子可以包括金属离子;特别地,催化特定精炼过程(例如,催化裂化)的金属离子可以用于处理原油和/或其组分。示例性金属离子包括但不限于,铂离子、钯离子、铱离子、铑离子、钌离子、铝离子、铼离子、钨离子和锇离子。

[0181] 在某些实施方案中,可以使用多个离子暴露步骤。第一次离子暴露可以用于处理原油(或其组分),以实现分子量、化学结构、粘度、密度、蒸气压、可溶性和其他性质中的一种或多种中的第一次改变。随后,一次或多次另外的离子暴露可以用于实现性质中的另外改变。作为例子,第一次离子暴露可以用于将基本部分的一种或多种高沸点重组分转换为具有较低沸点的低分子量化合物。随后,一次或多次另外的离子暴露可以用于引起其余量的重组分从组分混合物中沉淀。

[0182] 一般而言,根据原料组成和物理性质,可以实现大量不同加工方案。在特定实施方案中,多次离子暴露可以包括暴露于唯一一种类型的离子。在某些实施方案中,多次离子暴露可以包括暴露于大于一种类型的离子。离子可以具有相同电荷、或不同电荷量级和/或标记。

[0183] 在某些实施方案中,原油和/或其组分可以在暴露于离子束的过程中官能化。例如,可以选择一种或多种离子束的组成,以促进特定官能团对原油原料的特定组分(或所有组分)的添加。一种或多种官能化试剂(例如,铵)可以加入原料中,以引入特定官能团。通过使原油和/或其组分官能化,可以增加官能化化合物内的离子迁移率(导致在暴露过程中更大的有效离子穿透),并且可以改变原油和/或其组分的物理性质例如粘度、密度和可溶性。通过改变原油和/或原油组分的一种或多种物理性质,可以调整后续精炼步骤的效率和选择性,并且可以控制可用的产物流。此外,原油和/或原油组分的官能化可以导致在后续精炼步骤中使用的催化剂的活化效率改善。

[0184] 一般而言,本文公开的方法—包括原油和原油组分的离子束暴露—可以在本文公开的其他精炼步骤中的任何之前、之时或之后,和/或在用于精炼原油的任何其他步骤之前、之时或之后执行。本文公开的方法还可以在精炼完成之后和/或在精炼开始之前使用。在特定实施方案中,本文公开的方法包括离子束暴露可以用于甚至在从油田中提取原油的过程中加工原油。

[0185] 在某些实施方案中,当原油和/或其组分暴露于一种或多种离子束时,暴露的材料也可以暴露于与离子束暴露同时存在的一种或多种气体。原油的特定组分例如包括芳环的组分对于离子束暴露可以比非芳香族组分相对更稳定。一般地,例如,离子束暴露导致由烃形成反应性中间产物例如原子团。烃随后可以与其他反应性较少的烃反应。为了减少暴露材料的平均分子量,反应性产物和反应性较少的烃之间的反应导致分子键破坏事件,由较长链分子产生较低重量片段。然而,较稳定的反应性中间产物(例如,芳香烃中间产物)可能不与其他烃反应,并且可以甚至经历聚合,导致形成较重重量的化合物。为了减少离子束暴露的原油和/或原油组分中的聚合程度,在离子束暴露过程中可以引入一种或多种原子团猝灭剂。原子团猝灭剂可以给反应性中间产物加帽,阻止已被入射离子破坏的化学键的再形成。合适的原子团猝灭剂包括氢供体例如氢气。

[0186] 在特定实施方案中,反应化合物可以在离子束暴露过程中引入,以进一步促进原油和/或原油组分的降解。反应化合物可以帮助各种降解(例如,键破坏)反应,导致暴露材料的分子量中的减少。示例性反应化合物是臭氧,这可以作为气体直接引入,或经由对含氧供应气体(例如,氧气、空气)应用高压或含氧供应气体暴露于离子束和/或电子束原位生成。在某些实施方案中,在流体例如氧气或空气的存在下,原油和/或原油组分的离子束暴露可以导致臭氧气体的形成,这也帮助暴露材料的降解。

[0187] 在精炼厂中蒸馏之前和/或之后,原油和/或其组分可以经历各种其他精炼过程,以纯化组分和/或将组分转换成其他产物,例如催化裂化、烷基化、催化重整和异构化、和催化加氢裂化。需要时,本文描述的方法可以与此类精炼过程整合。

[0188] 例如,本文公开的方法可以在催化裂化之前、之时和/或之后使用,以处理原油的组分。特别地,离子束暴露(单独或与其他方法组合)可以用于在注入提升管之前预处理原料,在裂化过程中处理烃(包括烃蒸气),和/或处理催化裂化过程的产物。

[0189] 裂化催化剂一般包括材料例如酸处理的天然铝硅酸盐、无定形合成硅石-矾土组合、和结晶合成硅石-矾土催化剂(例如沸石)。在催化裂化过程期间,原油的组分可以暴露于来自一种或多种离子束的离子,以增加这些催化剂的效率。例如,原油组分可以暴露于一种或多种不同类型的金属离子,其通过参与催化反应而改善催化剂活性。备选地或另外地,原油组分可以暴露于清除一般的催化剂毒物的离子,所述催化剂毒物例如氮化合物、铁、镍、钒和铜,以确保催化剂效率保留很高。此外,在裂化或催化剂再生过程中,离子可以与在催化剂表面上形成的焦炭反应以去除焦炭(例如,通过例如喷射过程和/或经由化学反应)。

[0190] 本文公开的方法可以在烷基化之前、之时和/或之后使用,以处理原油的组分。特别地,在烷基化过程中的离子束暴露(单独或与其他方法组合)可以帮助烯烃和异链烷烃之间的加成反应。在某些实施方案中,原油组分的离子束暴露可以减少或甚至消除对于硫酸和/或氢氟酸催化剂的需要,减少烷基化过程的成本和危险性质。可以调整离子类型、离子束暴露数目、暴露持续时间和离子束流,以优先促进烯烃和异链烷烃之间的1+1加成反应,且阻碍延长的聚合反应发生。

[0191] 在催化重整过程中,烃分子结构可以重排以形成较高辛烷芳香族化合物用于产生汽油;发生相对较小量的裂化。在重整过程中,导致形成芳香族化合物的主要反应是环烷的脱氢和石蜡的脱氢环化。本文公开的方法可以在催化重整之前、之时和/或之后使用,以处理原油的组分。特别地,离子束暴露(单独或与其他方法组合)可以用于起始且维持环烷的脱氢反应和/或石蜡的脱氢环化反应,以形成芳香烃。原油组分单次或多次暴露于一种或多种不同类型的离子可以用于改善催化重整过程的得率。例如,在特定实施方案中,脱氢反应和/或脱氢环化反应经由起始夺氢进行。暴露于负电荷,碱性离子可以增加此类夺取发生的速率,促进更有效的脱氢反应和/或脱氢环化反应。在某些实施方案中,异构化反应可以在酸性环境中有效进行,并且暴露于带正电荷的酸性离子(例如,质子)可以增加异构化反应的速率。

[0192] 在催化重整中使用的催化剂一般包括在矾土基础上支持的铂。铼可以与铂组合以形成更稳定的催化剂,其允许重整过程的较低压力操作。不希望受理论束缚,认为铂充当用于加氢和脱氢反应的催化位点,并且氯化矾土提供了用于异构化、环化和加氢裂化反应的酸位点。一般而言,催化剂活性通过焦炭沉积和/或来自矾土支持物的氯化物丧失而减少。催化剂活性的恢复可以经由沉积焦炭的高温氧化,随后支持物的氯化而发生。

[0193] 在某些实施方案中,通过在重整反应发生之时和/或之后处理催化剂材料,离子束暴露可以改善催化重整过程的效率。例如,催化剂粒子可以暴露于与催化剂表面上沉积的焦炭反应且使其氧化的离子,去除焦炭且使催化剂维持/返回活性状态。离子还可以与重整反应器中的未沉积焦炭直接反应,阻止在催化剂粒子上的沉积。此外,矾土支持物可以暴露于适当选择的离子(例如,氯离子),以使支持物表面再氯化。通过使催化剂维持活性状态更

长时间段和/或清除重整副产物,离子束暴露可以导致催化重整过程的处理量改善和/或操作成本减少。

[0194] 本文公开的方法可以在催化加氢裂化之前、之时和/或之后使用,以处理原油的组分。特别地,离子束暴露(单独或与其他方法组合)可以用于起始加氢和/或裂化过程。通过使具体暴露条件适应于各种过程步骤,原油组分单次或多次暴露于一种或多种不同类型的离子可以用于改善加氢裂化的得率。例如,在某些实施方案中,原油组分可以暴露于氢阴离子以帮助加氢过程。裂化过程可以通过使组分暴露于反应离子例如质子和/或碳离子得到促进。

[0195] 在特定实施方案中,通过在裂化发生之时和/或之后处理催化剂材料,离子束暴露可以改善加氢裂化过程的效率。例如,催化剂粒子可以暴露于与催化剂表面上的沉积物反应且使其氧化的离子,去除沉积物且使催化剂维持/返回活性状态。原油组分也可以暴露于与用于加氢裂化的某些或全部金属对应的离子,包括铂、钯、钨和镍。这种暴露于催化剂离子可以增加加氢裂化过程的总速率。

[0196] 在原油精炼过程期间发生的各种其他过程也可以通过本文公开的方法得以改善或取代。例如,本文公开的方法包括原油组分的离子束处理,可以在精炼过程之前、之时和/或之后使用,所述精炼过程例如炼焦、热处理(包括热裂化)、氢加工和聚合,以改善效率和总得率,并且减少由此类过程生成的废物。

[0197] 另一方面,本申请还提供了以下实施方式:

[0198] 1. 一种加工含碳水化合物的材料的方法,所述方法包括:照射通过使含碳水化合物的材料与无机材料组合形成的组合。

[0199] 2. 实施方式1的方法,其中照射用加速粒子执行。

[0200] 3. 实施方式2的方法,其中所述粒子包含加速至大于75%光速的电子。

[0201] 4. 上述实施方式中任一项的方法,其中所述含碳水化合物的材料包含纤维素或木质纤维素材料。

[0202] 5. 上述实施方式中任一项的方法,其中使所述含碳水化合物的材料与所述无机材料组合包括干掺和或共粉碎。

[0203] 6. 实施方式5的方法,其中使所述含碳水化合物的材料与所述无机材料组合包含在每种材料冷却至低于25°C的温度时使所述材料共粉碎。

[0204] 7. 实施方式6的方法,其中使所述材料冷却至0°C或低于0°C的温度。

[0205] 8. 上述实施方式中任一项的方法,其中所述无机材料包括金属或金属合金。

[0206] 9. 实施方式8的方法,其中所述金属或金属合金选自黑色金属、碱金属、贵金属、贵重金属和过渡金属。

[0207] 10. 实施方式8的方法,其中所述无机材料包括铝金属。

[0208] 11. 上述实施方式中任一项的方法,其中所述无机材料包括金属化合物。

[0209] 12. 实施方式11的方法,其中所述金属化合物包括处于2+或3+氧化状态的铁或钴。

[0210] 13. 上述实施方式中任一项的方法,其中所述无机材料包括耐火材料。

[0211] 14. 实施方式13的方法,其中所述耐火材料选自锆石、耐火粘土、硅石、矾土、铬铁矿、碳化硅、碳、mulitite、白云石和菱镁矿。

[0212] 15. 上述实施方式中任一项的方法,其中所述无机材料包括陶瓷。

- [0213] 16. 实施方式15的方法,其中所述陶瓷选自氧化物、碳化物、硼化物、氮化物、硅化物和高岭土。
- [0214] 17. 上述实施方式中任一项的方法,其中所述无机材料包括在升高温度下能够离开所述无机材料的水。
- [0215] 18. 上述实施方式中任一项的方法,其中所述无机材料不具有熔点。
- [0216] 19. 上述实施方式中任一项的方法,其中所述无机材料具有大于约400°C的熔点。
- [0217] 20. 上述实施方式中任一项的方法,其中所述无机材料具有小于约1.5的比热容C_p。
- [0218] 21. 上述实施方式中任一项的方法,其中所述无机材料具有约0.004-约450W/mK的电导率。
- [0219] 22. 上述实施方式中任一项的方法,其中所述无机材料具有大于约1.5g/cm³的密度。
- [0220] 23. 上述实施方式中任一项的方法,其中所述无机材料包括具有约0.1微米-约100微米的平均粒子大小的粒子。
- [0221] 24. 上述实施方式中任一项的方法,其中所述组合包括约0.05-约35重量%的无机材料。
- [0222] 25. 上述实施方式中任一项的方法,其进一步包括在照射后,
- [0223] 去除所述无机材料,和
- [0224] 使用酶和/或微生物将所述经照射的含碳水化合物的材料转换为产物。
- [0225] 26. 实施方式25的方法,其中所述产物包括乙醇。
- [0226] 27. 实施方式25或25的方法,其中去除在转换后发生。
- [0227] 28. 实施方式25-27中任一项的方法,其中所述微生物包括酵母。
- [0228] 29. 一种加工含烃材料的方法,所述方法包括:
- [0229] 照射通过使含烃材料与无机材料组合形成的组合。
- [0230] 30. 实施方式29的方法,其中所述含烃材料选自焦油或油砂、油页岩、原油、沥青、煤、石油气、液化天然和/或合成气、和柏油。
- [0231] 31. 实施方式29或30的方法,其中所述含烃材料包括固体、粒子、粉末、液体、气体或其组合。
- [0232] 32. 实施方式31的方法,其中所述固体包括煤。
- [0233] 33. 实施方式31的方法,其中所述液体包括煤。
- [0234] 34. 实施方式29-33中任一项的方法,其中所述无机材料包括金属、金属合金、金属化合物、耐火材料或陶瓷。
- [0235] 35. 一种加工含烃材料的方法,所述方法包括:
- [0236] 照射通过使含烃材料与无机材料组合形成的组合,产生经照射的组合,其中所述含烃材料选自焦油砂、油砂、油页岩、原油、沥青、煤、石油气、液化天然、合成气、和柏油;其中所述无机材料选自金属、金属合金、耐火材料和陶瓷;并且通过暴露于加速粒子来照射所述组合。
- [0237] 36. 权利要求35的方法,其中所述含烃材料包括固体、粒子、粉末、液体、气体或其组合。

- [0238] 37. 权利要求35或36的方法,其中所述组合包含沥青和硅石。
- [0239] 38. 权利要求35-37中任一项的方法,其中所述粒子包含加速至大于75%光速的电子。
- [0240] 39. 权利要求35-38中任一项的方法,其中通过干掺或共粉碎使所述含烃材料与所述无机材料组合。
- [0241] 40. 权利要求39的方法,其中在共粉碎期间,使每种所述含烃材料和所述无机材料冷却至低于25℃的温度。
- [0242] 41. 权利要求39的方法,其中在共粉碎期间,使每种所述含烃材料和所述无机材料冷却至低于0℃的温度。
- [0243] 42. 权利要求39的方法,其中所述无机材料包括金属或金属合金。
- [0244] 43. 权利要求42的方法,其中所述金属或金属合金选自黑色金属、碱金属、贵金属、贵重金属和过渡金属。
- [0245] 44. 权利要求42的方法,其中所述金属或金属合金包括铝。
- [0246] 45. 权利要求35-44中任一项的方法,其中所述无机材料包括金属化合物。
- [0247] 46. 权利要求45的方法,其中所述金属化合物包括处于2+或3+氧化状态的铁或钴。
- [0248] 47. 权利要求35-46中任一项的方法,其中所述无机材料包括耐火材料。
- [0249] 48. 权利要求47的方法,其中所述耐火材料选自锆石、耐火粘土、硅石、矾土、铬铁矿、碳化硅、碳、mulitite、白云石和菱镁矿。
- [0250] 49. 权利要求35-48中任一项的方法,其中所述无机材料包括陶瓷。
- [0251] 50. 权利要求49的方法,其中所述陶瓷选自氧化物、碳化物、硼化物、氮化物、硅化物和高岭土。
- [0252] 51. 权利要求35-50中任一项的方法,其中所述无机材料包括在升高温度下能够离开所述无机材料的水。
- [0253] 52. 权利要求35-51中任一项的方法,其中所述无机材料不具有熔点。
- [0254] 53. 权利要求35-52中任一项的方法,其中所述无机材料具有大于约400℃的熔点。
- [0255] 54. 权利要求35-53中任一项的方法,其中所述无机材料具有小于约1.5J/gK的比热容Cp。
- [0256] 55. 权利要求35-54中任一项的方法,其中所述无机材料具有约0.004-约450W/mK的电导率。
- [0257] 56. 权利要求35-55中任一项的方法,其中所述无机材料具有大于约1.5g/cm³的密度。
- [0258] 57. 权利要求35-56中任一项的方法,其中所述无机材料包括具有约0.1微米-约100微米的平均粒子大小的粒子。
- [0259] 58. 权利要求35-57中任一项的方法,其中所述组合包括约0.05-约35重量%的无机材料。
- [0260] 59. 权利要求35-58中任一项的方法,其进一步包括在照射后,使用酶和/或微生物将所述经照射的组合中的所述经照射的含烃材料转换为产物。
- [0261] 60. 权利要求35-59的方法,其进一步包括从所述经照射的组合去除所述无机材料。

- [0262] 61. 权利要求35-60中任一项的方法,其进一步包括精炼所述含烃材料。
- [0263] 62. 权利要求35-61中任一项的方法,其进一步包括从所述经照射的组合提取烃,产生经提取的烃。
- [0264] 63. 权利要求62的方法,其中所述经提取的烃选自甲烷、乙烷、丁烷、己烷及其混合物。
- [0265] 64. 权利要求35-63中任一项的方法,其中在经照射组合中,从所述含烃材料中的高分子量烃组分中产生低分子量烃组分。
- [0266] 65. 权利要求35-64中任一项的方法,其进一步包括使所述含烃材料经历催化裂化。
- [0267] 66. 权利要求35-65中任一项的方法,其进一步包括使所述含烃材料经历烷基化。
- [0268] 67. 权利要求35-66中任一项的方法,其进一步包括精炼所述经照射的组合。
- [0269] 68. 权利要求35-67中任一项的方法,其进一步包括使所述经照射的组合经历催化裂化。
- [0270] 69. 一种加工含烃材料的方法,所述方法包括:
- [0271] 照射通过使含烃材料与无机材料组合形成的组合。
- [0272] 70. 权利要求69的方法,其中所述含烃材料选自焦油或油砂、油页岩、原油、沥青、煤、石油气、液化天然和/或合成气、和柏油。
- [0273] 71. 权利要求69或70的方法,其中所述含烃材料包括固体、粒子、粉末、液体、气体或其组合。
- [0274] 72. 权利要求71的方法,其中所述固体包括煤。
- [0275] 73. 权利要求71的方法,其中所述液体包括煤。
- [0276] 74. 权利要求69-73中任一项的方法,其中所述无机材料包括金属、金属合金、金属化合物、耐火材料或陶瓷。
- [0277] 75. 一种无机材料,所述无机材料包括具有约0.1微米-约100微米的平均粒子大小的粒子。
- [0278] 其他实施方案在本申请权利要求的范围内。

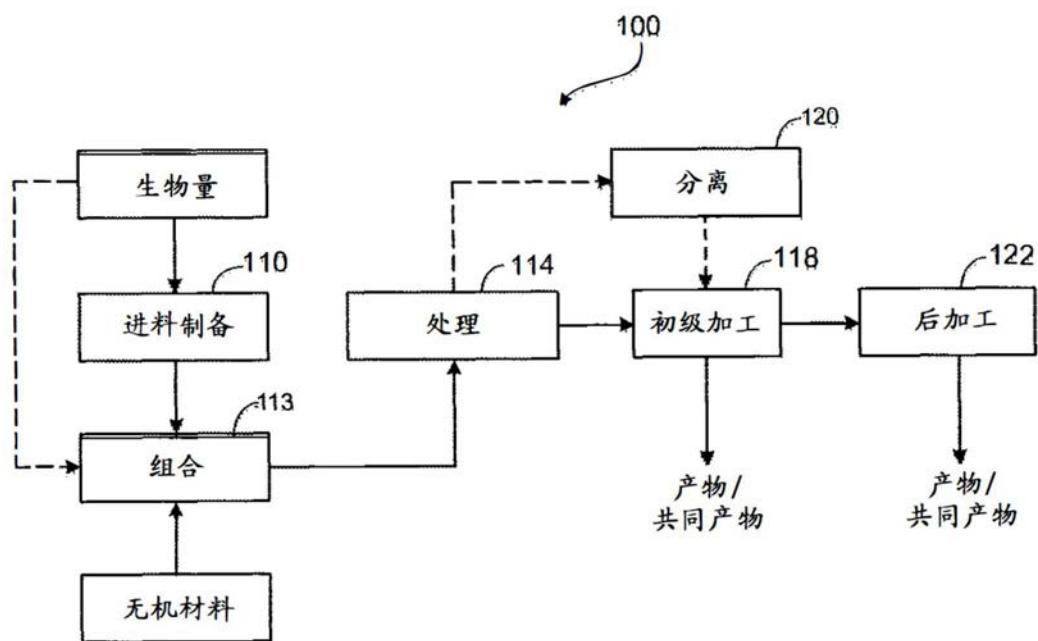


图1



图2

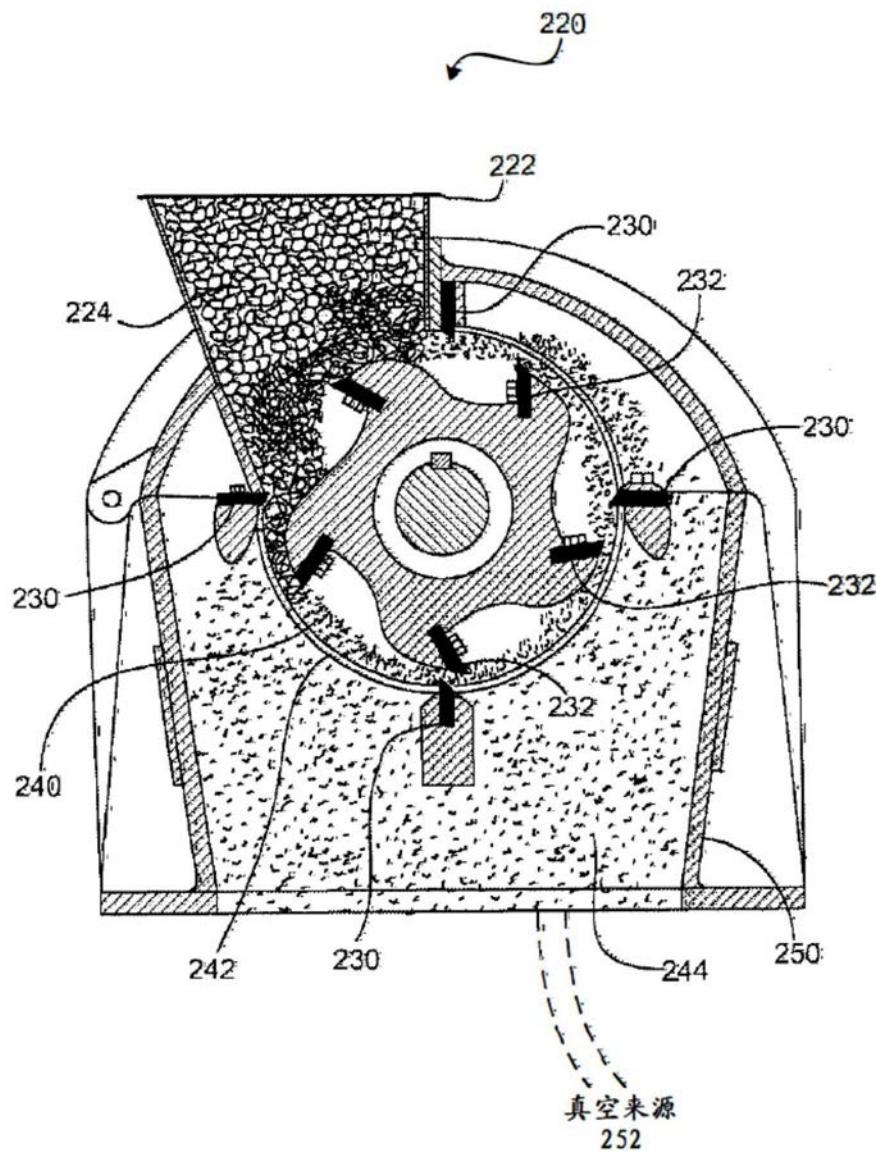


图3



图4